

К 60-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ИМ. Г.И. БУДКЕРА СО РАН

Исследование быстропротекающих процессов рентгенодифракционными методами в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения

В.М. Аульченко, В.В. Жуланов, Г.Н. Кулипанов,
К.А. Тен, Б.П. Толочко, Л.И. Шехтман

В центре коллективного пользования "Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения" на базе Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН разработан комплекс уникальной аппаратуры (вигглеры, рентгеновские однокоординатные детекторы, дифрактометры, взрывные камеры), позволяющий проводить рентгеновские дифракционные эксперименты с временным разрешением 73 пс (время экспозиции рентгенограммы). Впервые в мире разработаны и реализованы методики, позволяющие исследовать с наносекундным временным разрешением динамику зарождения и роста наночастиц алмаза и металлов во время взрыва и ударно-волнового воздействия, определять напряжения в металлах во время быстрого лазерного нагрева, изучать динамику структурных превращений с миллисекундным временным разрешением во время химических реакций и кинетику самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, получать информацию о состоянии катализаторов и др.

Ключевые слова: синхротронное излучение, рентгеновские детекторы, временное разрешение, наносекунды, детонация, ударные волны, твердофазные химические реакции, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, наночастицы, фазовые переходы, жидкие металлы

PACS number: 07.85. – m

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.01.038339>

Содержание

1. Введение (578).

1.1. Историческая справка. 1.2. Начало и развитие работ по использованию синхротронного излучения в Новосибирске.

2. Разработка быстрых однокоординатных рентгеновских детекторов в Институте ядерной физики СО РАН (579).

3. Экспериментальные станции дифрактометрии с временным разрешением Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения (580).

3.1. Станция "Дифракционное кино" на канале 5-6 ВЭПП-3.
3.2. Станция "Взрыв" на канале 0-6 ВЭПП-3. 3.3. Станция

"Прецизионная дифрактометрия" на канале 6 ВЭПП-3.
3.4. Станция "Дифрактометрия в жёстком рентгеновском излучении" на канале 4 ВЭПП-3.

4. Дифракционные эксперименты с временным разрешением в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (582).

4.1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.
4.2. Детонация и ударно-волновое воздействие. 4.3. Детонационный синтез наноалмазов из взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом. 4.4. Поведение наноалмазов, искусственно введённых в детонационную волну. 4.5. Изменение гидродинамических условий разлёта продуктов детонации как инструмент управления кинетикой роста наноалмазов. 4.6. Ударно-волновой синтез наночастиц Ag, Bi, Co, Pb. 4.7. Фазовые превращения в процессе приготовления и активации Co – Al-катализаторов синтеза Фишера – Тропша. 4.8. Фазовый состав и структурные превращения в керамиках на основе кобальтитов стронция при нагреве в различных условиях. 4.9. Взаимодействие газообразного водорода с металлами. 4.10. Механизм процессов интеркаляции – деинтеркаляции лития в наноразмерных катодных материалах для литий-ионных аккумуляторов. 4.11. Процессы на границе электролит – твёрдый электрод. 4.12. Синтез вольфрамата никеля. 4.13. Синтез молибдата никеля. 4.14. Образование трёхмерного коллоидного кристалла. 4.15. Динамика взаимодействия твёрдых металлов с жидкими.

5. Заключение (593).

Список литературы (593).

В.М. Аульченко, В.В. Жуланов, Г.Н. Кулипанов, Л.И. Шехтман.

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева 11, 630090 Новосибирск,
Российская Федерация

К.А. Тен. Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева 15, 630090 Новосибирск,
Российская Федерация

Б.П. Толочко. Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева 11, 630090 Новосибирск,
Российская Федерация;

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе 18, 630128 Новосибирск, Российская Федерация
E-mail: V.P.Tolochko@inp.nsk.su

Статья поступила 15 января 2018 г.,
после доработки 19 января 2018 г.

1. Введение

За последние несколько лет в рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением наблюдается существенный прогресс. Это обусловлено развитием ускорительной техники, методов генерации синхротронного излучения (СИ) и быстродействующих одно- и двухкоординатных быстрых рентгеновских детекторов. Существенный вклад в развитие дифрактометрии с временным разрешением на пучках СИ внесли учёные Сибирского отделения РАН. В данном обзоре описаны основные работающие установки, использующие рентгеновскую дифрактометрию с временным разрешением, в Сибирском центре коллективного пользования синхротронного и терагерцового излучения (ЦКП СЦСТИ) на базе Института ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН.

В СЦСТИ методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии синхротронного излучения впервые получены:

- временное разрешение 1 мс для дифракционного эксперимента синхротронного излучения при исследовании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС);

- информация о кинетике химических превращений в зоне реакции системы никель – алюминий;

- временное разрешение в 125 нс при экспозиции в 1 нс для исследования детонационных и ударно-волновых процессов методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) синхротронного излучения;

- информация о динамике формирования наночастиц серебра, никеля, свинца и висмута из их карбоксилатов при ударно-волновом нагружении;

- информация о динамике формирования наночастиц алмаза при их детонационном синтезе из системы тротил – гексоген и пространственном распределении зоны зарождения наноалмазов.

1.1. Историческая справка

Первым зафиксированным в истории упоминанием синхротронного излучения можно считать связанное с рождением сверхновой звезды свечение Крабовидной Туманности, которое описано японскими и китайскими монахами в хрониках 1054 года — за 900 лет до появления синхротронов. "Рукотворное" синхротронное излучение впервые наблюдали в США на синхротроне компании "Дженерал электрик" в 1947 г., а затем и на советских синхротронах в Физическом институте им. П.Н. Лебедева. Собственно говоря, СИ — это излучение релятивистских электронов в магнитном поле (в случае Крабовидной Туманности — в межзвёздном магнитном поле), а синхротронным его стали называть в честь установки, на которой оно впервые наблюдалось.

Активными инициаторами и вдохновителями развития работ с СИ в Институте ядерной физики Сибирского отделения Академии наук СССР (ныне — ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН) являлись его первый директор Г.И. Будкер и А.Н. Скринский. В целом ряде работ они были и непосредственными участниками.

Первое десятилетие работ с СИ в ИЯФ характеризуется резким возрастанием числа экспериментальных групп в СССР и за рубежом, использующих это излучение (от 5 групп в 1975 г. до 87 в 1984 г.), стремительным расширением фронта работ с пучками СИ как для исследовательских, так и для технологических целей, фор-

мированием квалифицированного сообщества пользователей СИ.

Исследователям действительно стало недостаточно пучков СИ из накопителей ИЯФ, изначально созданных для физики высоких энергий. Возрастали и требования к пучкам СИ. Поэтому в мире начались разработка и создание специализированных накопительных колец — источников СИ, в том числе и в ИЯФ, где были созданы накопители "Сибирь" для Института атомной энергии (Москва) и для Технологического накопительного комплекса "Зеленоград" Научно-исследовательского института физических проблем им. Ф.В. Лукина (Московская область). ИЯФ внёс существенный вклад в развитие источников СИ во всём мире, а институты СО РАН внесли вклад в развитие методов его применения для задач химии, катализа, биологии, геологии и материаловедения.

Теоретические работы показывали, что СИ, создаваемое ультрарелятивистскими частицами в циклических ускорителях, должно обладать необычными свойствами: высокой интенсивностью, на несколько порядков превышающей интенсивность традиционных источников излучения в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ), мягкой и жёсткой рентгеновской областях спектра; сплошным ("белым") спектром; малой угловой расходимостью пучков излучения; высокой степенью поляризации; детерминированной временной структурой. Благодаря этим свойствам в 1950–1970-х годах в мире наметился явный интерес к использованию СИ для решения различных научных задач. В то время реальными источниками СИ являлись синхротроны, созданные и создаваемые для физики высоких энергий и ядерной физики. С конца 1950-х годов ряд синхротронов стал оборудоваться специальными каналами вывода СИ, в первую очередь для целей спектроскопии в ВУФ-области.

Следующим этапом, ещё более стимулировавшим использование СИ, явилось создание в 1960-х годах разновидностей синхротронов — накопителей ультрарелятивистских пучков заряженных частиц. В накопителях инжектированные и ускоренные до максимальной энергии пучки частиц продолжают циркулировать благодаря сверхвысокому вакууму в накопительном кольце с постоянной энергией в течение нескольких десятков часов. Это сильно увеличивает средний ток частиц в накопителе и, соответственно, средний поток СИ, делая тем самым пучок СИ доступным в любое время (а не только в определённые моменты, как в циклах ускорения синхротронов). В СССР сложилась уникальная ситуация — практически все накопительные кольца были сосредоточены в ИЯФ СО АН СССР в Новосибирске.

ИЯФ СО АН СССР являлся одним из мировых пионеров метода встречных пучков. Под руководством Г.И. Будкера в ИЯФ были созданы первый электрон-электронный коллайдер ВЭП-1 (160 МэВ) в 1963 г., а затем и электрон-позитронный коллайдер ВЭПП-2 (670 МэВ, 1967 г.). В дальнейшем был введён в строй электрон-позитронный коллайдер ВЭПП-3 (2 ГэВ, 1973 г.), а ВЭПП-2 был заменён запущенным в 1974 г. новым коллайдером ВЭПП-2М (670 МэВ). Спектр СИ этих накопителей покрывал весь диапазон от ультрафиолетового до жёсткого рентгеновского излучения.

1.2. Начало и развитие работ по использованию синхротронного излучения в Новосибирске

В связи с возрастающим интересом в мире к использованию СИ в декабре 1972 г. было принято решение о

создании канала для вывода рентгеновской части СИ из только что запущенного накопителя ВЭПП-3 (энергия частиц до 2,2 ГэВ). В июле 1973 г. первый канал вывода СИ был смонтирован и рентгеновский пучок выведен в атмосферу в зал накопителя ВЭПП-3 [1, 2].

В том же году на выведенном рентгеновском пучке СИ из ВЭПП-3 группой М.А. Мокульского из биологического отдела Института атомной энергии им. И.В. Курчатова (Москва) были получены первые дифрактограммы натриевых и цезиевых солей ДНК [3]. В следующем, 1974 г., группа А.А. Вазиной из Института биофизики АН СССР (г. Пущино) начала изучение структур биополимеров с большими периодами, в частности структуры мышцы. С использованием разработанного в ИЯФ однокоординатного рентгеновского детектора ОД-1 была разработана методика рентгенодифракционного "кино" сначала со 100-миллисекундным временным разрешением, а затем и с двухмиллисекундным [4]. Для получения той же информации о структуре мышцы английские учёные, работающие на рентгеновской трубке, затрачивали 2 ч. В дальнейшем группе А.А. Вазиной в результате многолетних систематических исследований мышцы в процессе сокращения удалось построить её структурную модель и показать, как работает мышца.

В 1974 г. на выведенном рентгеновском пучке СИ из ВЭПП-3 группой М.А. Мокульского с использованием специально созданного дифрактометра СИД-1 были получены первые СИ-дифрактограммы ряда образцов [1, 2]. Было показано, что наблюдается весьма значительное сокращение (примерно в 50–100 раз) времени регистрации дифракционных картин, по сравнению с таковым при использовании рентгеновских трубок (РТ) (длина волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ — Cu K_α), без применения каких-либо фокусирующих устройств. Используя излучение с $\lambda = 1,2 \text{ \AA}$, т.е. более жёсткое, чем применявшееся обычно, и тем самым уменьшив поглощение в образце, авторы [3, 5] смогли получить хорошие рентгенограммы Cs ДНК тимуса телёнка и Cs ДНК фага T2 на плёнке РТ-1 за время порядка 1 ч при токе в накопителе 30–40 мА. Эти рентгенограммы позволили определить координаты атомов металла в ДНК [4].

В конце 1970-х годов у материаловедов и химиков возник значительный интерес к применению СИ для исследования изменений материалов при различных воздействиях или в процессе химических реакций с помощью методов рентгенодифракционного "кино". Эти методы стали успешно развиваться и использоваться на пучках СИ ВЭПП-3 в различных институтах, а именно: группой Б.П. Толочко (Институт химии твёрдого тела и минерального сырья СО АН СССР) [6–8] — для исследования твердофазных реакций, в том числе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, Б.К. Барахтинным с коллегами (Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе АН СССР, Ленинград) — с целью изучения динамики дислокационной структуры во время процесса деформации металлов [9], П. Форгачем (P. Forgacs) (Институт пластмасс Венгерской академии наук) (Будапешт, Венгрия) — для исследования фазовых переходов в пластмассах [10, 11], У. Штейнике (U. Steinike) (Центральный институт физической химии) (Германия) — с целью изучения химических процессов в механоактивированных системах [12, 13], У. Лембке (U. Lembke) (Ростокский университет) (Германия) — для исследования золь-гель-процессов [14] и др.

2. Разработка быстрых однокоординатных рентгеновских детекторов в Институте ядерной физики СО РАН

Однокоординатный детектор ОД-3М [15] предназначен для проведения динамических экспериментов по регистрации малоуглового рассеяния. Детектор основан на технологии газовой многопроволочной пропорциональной камеры. Угловая апертура детектора 13° при фокусном расстоянии 1 м (расстояние до источника рассеянного излучения). Число координатных каналов ≈ 3330 , шаг каналов $\approx 70 \text{ мкм}$, пространственное разрешение для фотонов с энергией 8 кэВ (ширина на полувысоте (ШПВ) $\approx 230 \text{ мкм}$), что соответствует угловому разрешению примерно $0,013^\circ$.

В ИЯФ разрабатывается однокоординатный детектор ОД-4, основанный на технологии газовых электронных умножителей (ГЭУ, Gas Electron Multiplier — GEM), предназначенный для проведения динамических экспериментов по регистрации порошковой дифракции на большие углы. Детектор позволит регистрировать излучение с энергией до 10 кэВ с пространственным разрешением около 0,4 мм (ШПВ), что при фокусном расстоянии 35 см соответствует угловому разрешению, лучшему чем $0,1^\circ$. Угловая апертура первого варианта детектора 67° , число каналов 2048. ОД-4 работает в режиме прямого счёта рентгеновских фотонов.

Однокоординатный детектор DIMEX (Detector for IMaging of EXplosions) разработан в ИЯФ для проведения экспериментов по наблюдению малоуглового рассеяния и прямой рентгенографии взрывных процессов (рис. 1). Версия DIMEX, основанная на газовой технологии, DIMEX-G, в настоящее время работает на накопителях ВЭПП-3 и ВЭПП-4М (ВЭПП — аббр. от "Встречные электрон-позитронные пучки"). DIMEX-G имеет 512 координатных каналов, расположенных с шагом 100 мкм, измеренное значение пространственного разрешения для фотонов с энергией 20 кэВ составляет около 200 мкм (ШПВ). Каждый канал детектора может измерить сигнал, соответствующий числу фотонов до ~ 5000 (20 кэВ) и записать до 100 измерений с максимальной частотой до 8 МГц.

В настоящее время разрабатывается новая версия этого детектора, DIMEX-Si, основанная на технологии кремниевого микрополоскового детектора. В новом детекторе динамический диапазон будет увеличен до 10^6 фотонов, шаг каналов (пространственное разрешение) уменьшится до 50 мкм, максимальная частота записи кадров увеличится до 50 МГц (20 нс между измерениями). Кроме того, новая технология позволит сделать детектор двухкоординатным с разрешением 50 мкм по одной координате и около 1 мм по другой [16].

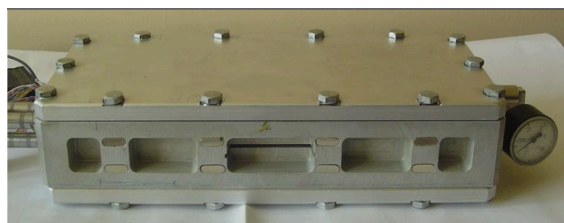


Рис. 1. Однокоординатный рентгеновский детектор DIMEX.

3. Экспериментальные станции дифрактометрии с временным разрешением Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения

3.1. Станция "Дифракционное кино" на канале 5-6 ВЭПП-3

В работах сотрудников ИЯФ СО РАН и Института химии твёрдого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН [17] представлено описание разработанных экспериментальных установок (экспериментальных станций на каналах СИ), рентгеновских детекторов и методик. В частности, проведены обоснованный выбор и разработка: 1) схемы дифрактометра СИ "Дифракционное кино" на канале 5-6 ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН), 2) блок-схемы системы регистрации рентгенограмм, реализация которых позволила разработать методику для исследования быстропротекающих структурных изменений вещества. Получена серия рентгенограмм с временным разрешением 1 мс.

На станции "Дифракционное кино" выполнялись эксперименты по исследованию кинетики твердофазных реакций. Настройка на нужную длину волны производилась по К-краю поглощения никеля. Излучение на станцию попадает из вигглера, установленного на ВЭПП-3. Конфигурация магнитного поля вигглера задаёт траекторию электронов, из которой излучение попадает на

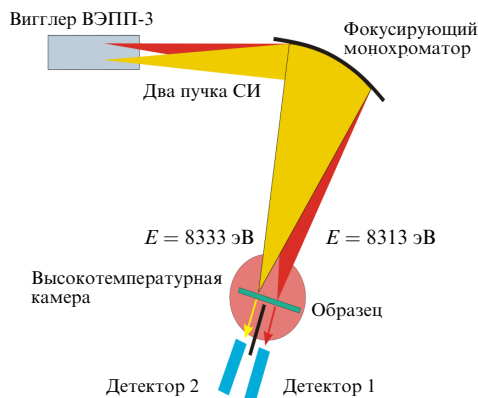


Рис. 2. Схема эксперимента с двухлучевым аномальным рассеянием.

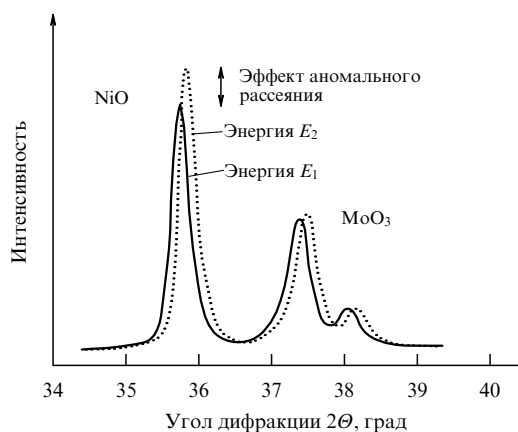


Рис. 3. Тестовый эксперимент аномального рассеяния для смеси образцов NiO + MoO₃. Разность энергий $E_1 - E_2 = 18$ эВ.

монохроматор станции из двух точек под разными углами (рис. 2), поэтому от монохроматора отражаются два луча с разными энергиями. Такая схема позволила реализовать разработанный метод двухлучевого аномального рассеяния [18], в котором во время эксперимента используется одновременно два пучка СИ с различными энергиями. Использование фокусирующего монохроматора позволяет разделить пучки в пространстве и работать с каждым пучком независимо, так как разность между энергиями двух пучков невелика (18 эВ), оба пучка оказываются сфокусированными.

Вблизи К-краёв поглощения дисперсионные поправки к атомному фактору рассеяния имеют резонансные изменения: действительная часть поправки уменьшается при приближении к К-краю, а мнимая резко возрастает при энергиях излучения, превышающих энергию поглощения. Величина этого изменения зависит от близости длины волны к К-краю поглощения, содержания никеля в исследуемой фазе и результата интерференции волн, отражённых от никелевой и других подрешёток. Чтобы интерпретировать полученные изменения интенсивности, необходимо рассчитать структурные факторы для различных рефлексов, с этой целью были проведены вычисления теоретических рентгенограмм для двух фаз оксида никеля: α -NiMoO₄ и β -NiMoO₄.

Для проверки метода был выполнен тестовый эксперимент, в котором измерялись интенсивности рефлексов от смеси NiO и MoO₃. Измеренная разность интенсивностей для рефлекса (111) NiO составила 18 %, а интенсивность рефлексов MoO₃ практически не изменялась (рис. 3). Измеренную разность интенсивностей для рефлекса NiO можно сравнить с расчётной, которая составляет 15,5 %.

3.2. Станция "Взрыв" на канале 0-6 ВЭПП-3

Для реализации ударно-волновых экспериментов сотрудниками Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН и ИХТТМ СО РАН [19–21] разработан и практически реализован проект экспериментальной станции синхротронного излучения "Взрыв" на ВЭПП-3 (рис. 4). Это уникальная экспериментальная установка, на которой в 2000 г. начаты рентгено-дифракционные исследования *in situ* процессов в веществе в экстремальных условиях, вызванных воздействием ударных и детонационных волн. В течение около 14 лет это была единственная установка в мире. В 2014 г. в

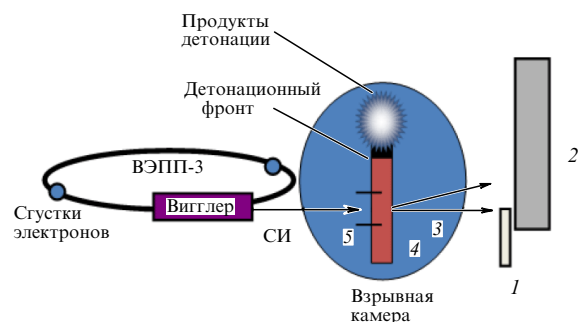


Рис. 4. Схема эксперимента МУРР для исследования детонационных процессов: 1 — детектор полного поглощения излучения, 2 — однокоординатный детектор DIMEX для регистрации МУРР, 3 — рассеянное образцом и прошедшее через образец излучение, 4 — взрывчатка, 5 — контактный детектор для запуска детектора DIMEX.

Аргонской национальной лаборатории (США) на установке APS (Advanced Photon Source) был запущен её аналог [22].

На станции для ударно-волновых процессов получена экспозиция 1 нс с интервалом регистрации 125 нс, количество кадров 32. Параметры скоростного эксперимента определяются параметрами временной структуры СИ: на ВЭПП-3 длительность банча 1 нс, интервал между банчами 125 нс или 250 нс. Такие же параметры имеет и дифрагированное излучение.

Станция состоит из трёх основных узлов: 1) блока формирования пучка СИ; 2) взрывной камеры; 3) блока регистрации. Блок регистрации включает в себя: блок формирования пучка СИ, вертикальный коллиматор (минимальная апертура 10 мкм, шаг регулировки 1 мкм), горизонтальный коллиматор (минимальная апертура 100 мкм, шаг регулировки 10 мкм), зеркало полного отражения, блок фильтров, быстрый затвор. Перед входным окном установлен быстрый электромагнитный затвор для предохранения исследуемого образца от интенсивного радиационного воздействия. Затвор откры-

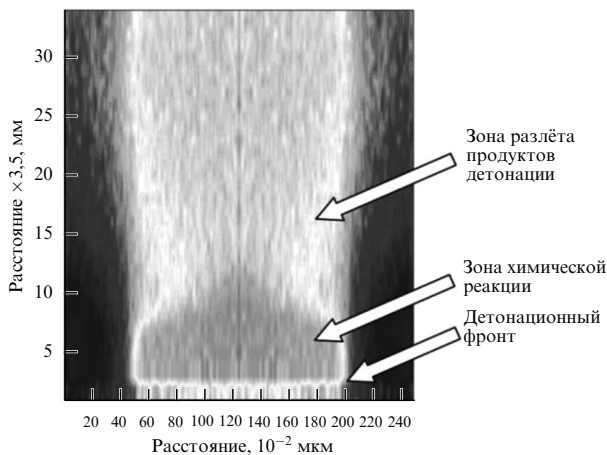


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Экспериментальные данные, полученные с использованием однокоординатного детектора DIMEX, при исследовании распределения плотности за фронтом детонации во время взрыва системы тротил–гексоген. Плотность цвета на рисунке соответствует различной интенсивности прошедшего через образец пучка СИ.

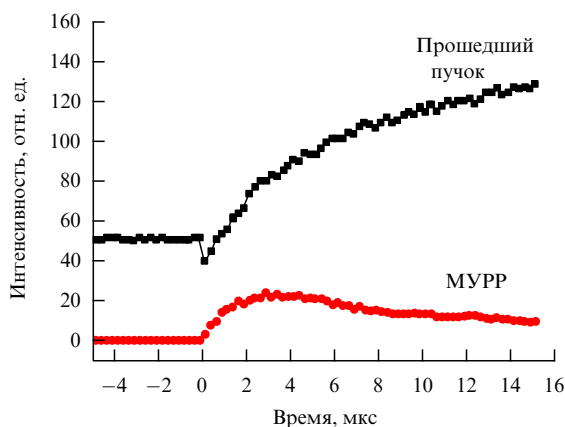


Рис. 6. Экспериментально измеряемая германиевым точечным детектором интегральная интенсивность МУРП и прошедшего излучения через тротил во время его детонации.

вается при срабатывании инициирующего устройства. Взрывная камера выдерживает взрыв с мощностью тротилового эквивалента 50 г.

На станции реализованы следующие экспериментальные методики с наносекундным временным разрешением для: 1) определения трёхмерного распределения плотности вещества в осесимметричном случае [23–25] по данным измерения двумерной карты коэффициента поглощения рентгеновского излучения (рис. 5); 2) получения данных об ударно-волновом сжатии различных веществ [26, 27]; 3) исследования динамики развития флуктуаций электронной плотности в веществе методом МУРП (рис. 6).

3.3. Станция "Прецизионная дифрактометрия" на канале 6 ВЭПП-3

Станция, смонтированная на канале 6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3, предназначена для исследования структуры и структурных превращений в твёрдом теле под воздействием различных внешних условий методами рентгеновской дифракции с разрешением по времени [28]. Эксперименты на станции проводятся с использованием монохроматического излучения с дисперсией по углу. Станция включает в себя монохроматор и систему коллимации излучения, систему детектирования дифрагированного образцом излучения, рентгеновские камеры, в которых могут быть созданы различные условия для исследования помещённого в них образца, а также вспомогательное оборудование.

Монохроматизация первичного "белого" пучка СИ осуществляется однократным отражением излучения от плоского совершенного кристалла с отклонением монохроматического пучка в вертикальной плоскости на фиксированный угол. Угол вертикального отклонения монохроматического пучка СИ от медианной плоскости накопителя ВЭПП-3, определяемый геометрическими условиями расположения станции (пучок должен пройти через межэтажное перекрытие с первого этажа на второй), составляет около 30° .

Рабочая энергия излучения зависит от типа кристалла, используемого в качестве монохроматора. На станции применяются три типа кристаллов: Ge(111), Si(111) и Si(220). Выбор рабочей энергии диктуется условиями эксперимента, возможные значения энергий (длин волн) излучения составляют: 7,162 кэВ (0,1731 нм) для кристалла Ge(111), 7,460 кэВ (0,1662 нм) для Si(111) и 12,183 кэВ (0,10176 нм) для Si(220). Вертикальный размер пучка ограничен входными щелями дифрактометра шириной $\approx 0,1–0,2$ мм, соответственно, энергетическое разрешение монохроматора оценивается как $\Delta E/E = \Delta \lambda/\lambda \sim 10^{-4}$.

Рентгенограммы в процессе эксперимента регистрируются позиционно-чувствительным рентгеновским однокоординатным детектором ОД-3М-350 [29], разработанным и созданным в ИЯФ СО РАН. Детектор позволяет фиксировать дифрагированную интенсивность одновременно в диапазоне углов $\approx 30^\circ$ с дискретностью $\approx 0,01^\circ$. Конструкция детектора допускает микросекундное разрешение по времени, однако характерные времена исследуемых процессов не требуют столь высокого быстродействия, и экспозиция составляет, как правило, от одной до нескольких десятков секунд на кадр. Детектор установлен на прецизионном гониометре Huber 480 и может быть позиционирован по углу дифракции 2θ в требуемое

положение, определяемое конкретными условиями эксперимента. Непосредственно перед проведением измерений выполняется градуировка детектора по рентгенограмме стандартного образца корунда. Процедура градуировки состоит в установлении соответствия между номером канала детектора и углом дифракции на рентгенограмме. Градуировку производят при том положении детектора, которое будет рабочим для конкретного эксперимента. В случае необходимости детектор может быть оперативно перемещён в требуемую позицию поворотом гониометра на заданный угол.

В комплект экспериментальной станции входят рентгеновские высокотемпературные камеры НТК-2000 и ХРК-900 производства компании Anton Paar (Австрия). Камера НТК-2000 предназначена для проведения рентгенодифракционных исследований структуры и структурных превращений в образце под действием высокой температуры на воздухе, в инертной среде или вакууме. Температурный диапазон варьируется от комнатной температуры до $\sim 1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ на воздухе и до 2000°C в вакууме при давлениях не ниже 10^{-7} мбар.

3.4. Станция "Дифрактометрия в жёстком рентгеновском излучении" на канале 4 ВЭПП-3

Станция предназначена для дифракционных исследований *in situ* с временным разрешением в жёстком диапазоне энергии СИ [30]. На станции применяется метод, в котором тонкий пучок ($0,4 \times 0,4$ мм) монохроматического излучения ($\lambda = 0,3686 \text{ \AA}$) проходит сквозь слой образца и даёт дифракционную картину, регистрируемую плоским двумерным детектором. Для регистрации дифрагированного излучения используется детектирующая система на основе запоминающего экрана MAR345 фирмы Marresearch. Рентгеновское излучение, попавшее на экран, запоминается веществом экрана, и оно может быть считано посредством сканирования экрана специальным устройством. Таким образом, можно считать, что данный детектор состоит из 9×10^6 ячеек размером 100×100 мкм, расположенных на круге диаметром 345 мм. Такая детектирующая система обладает большим динамическим диапазоном (от 1 до ≈ 65000 градаций интенсивности) и высокой линейностью получаемых значений интенсивности. По координатам пиксела вычисляется угол дифракции для всех элементов изображения. Интегрируя данные по всем направлениям, получаем функцию зависимости интенсивности от угла дифракции с высокой статистической точностью, даже если интенсивность на отдельном элементе мала.

4. Дифракционные эксперименты с временным разрешением в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения

4.1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) — это один из перспективных методов получения тугоплавких соединений. Реакция инициируется пороховым зарядом, а далее развивается за счёт тепла, выделяемого реакцией. Исходным образцом является спрессованный брикет из смеси порошков исходных компонентов. Если реакцию инициировать с

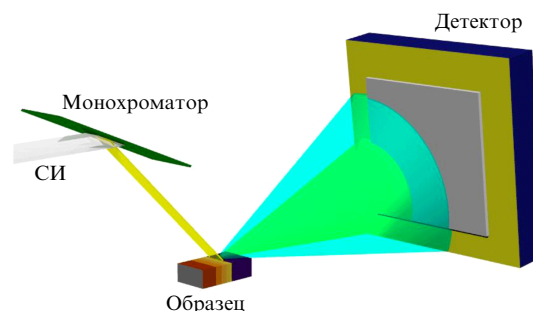


Рис. 7. Схема эксперимента по СВС с использованием двухкоординатного детектора ДЕД-5.

одной стороны образца, то фронт реакции движется по образцу со скоростью от нескольких миллиметров до нескольких десятков метров в секунду (рис. 7). Температура в зоне реакции может достигать 5000°C , что и позволяет синтезировать тугоплавкие соединения.

До настоящего времени в литературе ведётся дискуссия по следующим вопросам: 1) через твёрдую или жидкую фазу происходит взаимодействие никеля с алюминием, так как очевидно, что температура плавления Al существенно меньше температуры реакции; 2) образуются ли промежуточные фазы во время реакции? Авторам работы [31] впервые в мире удалось получить экспериментальные данные о развитии СВС для системы никель–алюминий с временным разрешением 5 мс и, кажется, ответить на эти вопросы.

Учитывая эффекты, зафиксированные во время реакции, процесс синтеза можно разбить на четыре стадии.

Первая стадия (0–20 мс). Обнаружен интересный экспериментальный факт: при подходе к исследуемому участку образца (торец таблетки, облучаемый пучком СИ) интенсивность рефлексов никеля начинает резко уменьшаться, тогда как интенсивность рефлексов алюминия остаётся неизменной. В то же время наблюдается смещение положения рефлексов никеля и алюминия в область меньших углов, что свидетельствует о быстром нагреве частиц исходных компонентов.

Следует отметить, что темп нагрева алюминия на этой стадии является более высоким, чем темп нагрева никеля, следовательно, алюминий нагревается до более высокой температуры, чем никель. Такой процесс продолжается в течение 20 мс, и за это время расходится 14% никеля. Рефлексы от продуктов реакции не появляются, поэтому можно предположить, что никель активно диффундирует в сильно разогретый алюминий, образуя твёрдый раствор.

Вторая стадия (20–45 мс). В начале второй стадии рефлексы алюминия начинают уменьшаться. К концу этой стадии интенсивность уменьшается до полного исчезновения рефлексов. За это время интенсивность рефлексов никеля уменьшается на 40%. Появляются рефлексы продукта реакции NiAl. Суммарное возрастание интенсивности рефлексов продукта составляет 50% от конечной интенсивности рефлексов (т.е. от интенсивности рефлексов после окончания реакции). В середине стадии наблюдается резкое возрастание фона, свидетельствующее о начале плавления алюминия.

Третья стадия (45–70 мс). Рефлексы алюминия уже отсутствуют, а рефлексы никеля уменьшаются вплоть до их полного исчезновения. Интенсивность рефлексов мо-

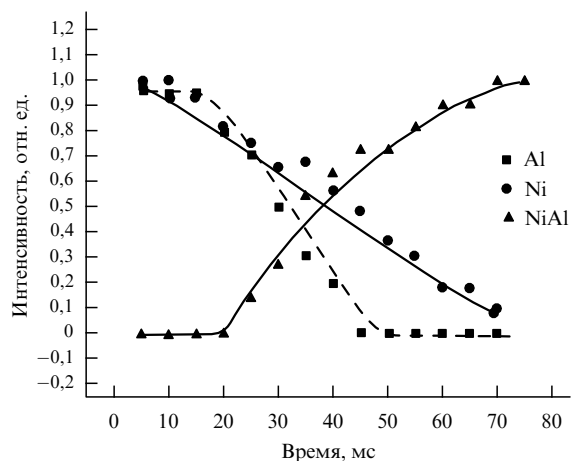


Рис. 8. Динамика фазовых превращений в зоне горения системы Ni + Al в течение 70 мс.

ноалюмината никеля возрастает и достигает максимума. Вероятнее всего, на этой стадии происходит взаимодействие твёрдых частиц никеля с расплавленным алюминием. Изменение интенсивности никеля составляет 46 % от исходной интенсивности. Диффузный фон продолжает увеличиваться (рис. 8).

Четвёртая стадия (70–70000 мс). Интенсивности рефлексов исходных реагентов уже отсутствуют. Интенсивность конечного продукта не изменяется со временем. Дебаевские кольца рентнограммы распадаются на отдельные рефлексы от отдельных кристаллитов, что свидетельствует о протекании процесса рекристаллизации. Интенсивность этих рефлексов увеличивается. Одновременно происходит рост кристаллитов, о чём свидетельствует геометрическое возрастание площади рефлексов. Диффузный фон уменьшается и практически исчезает.

Вывод: современный уровень развития техники на пучках синхротронного излучения позволяет исследовать изменения структуры вещества во время процесса СВС с временным разрешением порядка 5 мс и получать принципиально новую, недоступную ранее информацию о кинетике химической реакции и о появлении или отсутствии промежуточных фаз [32–36].

4.2. Детонация и ударно-волновое воздействие

Синтез алмазов из органических соединений. Возникновение сигналов МУРР наблюдается не только при детонации, но и при прохождении мощных ударных волн в органических веществах. В последнем случае ударная волна обеспечивает как высокое давление, так и сильный разогрев, достаточный для глубокого распада исходной органики. Поводом для таких исследований явилось обнаружение алмазной фазы в смесях мощных взрывчатых веществ (ВВ) с органическими веществами (бензолом, ацетоном, парафином, гексаном, этанолом) и графитом [37].

Определённый интерес к исследованию ударного сжатия обусловлен возможностью сравнить с классическими ВВ обычные (не взрывчатые) богатые углеродом соединения и те ВВ, нормальная детонация которых в условиях эксперимента невозможна из-за экстремально больших критических диаметров.

С другой стороны, исследование механизма образования свободного углерода и его конденсации может

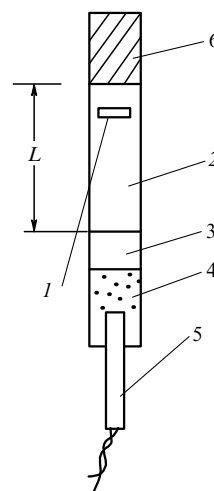


Рис. 9. Общий вид экспериментальной сборки заряда: 1 — место наведения пучка СИ, 2 — исследуемое вещество, 3 — прессованный октоген, 4 — насыпной октоген, 5 — детонатор, 6 — тяжёлая преграда (отражатель ударной волны).

пролить свет на физику ряда явлений в ударно-волновых и детонационных процессах.

Вид экспериментальной сборки заряда показан на рис. 9. В экспериментах регистрировались изменение интенсивности пучка СИ, проходящего через сжимаемое ударной волной вещество, и величина МУРР. Причём в ряде экспериментов сигнал МУРР фиксировался двумя детекторами для двух областей спектра. Детектор из кремния регистрировал "мягкий" компонент (примерно 7–15 кэВ), а детектор из германия — "жёсткий" (15–30 кэВ).

При подготовке эксперимента исследуемое вещество отливалось в виде столбика высотой 12 мм на прессованную (до плотности $1,64 \text{ г см}^{-3}$, кроме особо оговорённых случаев) шашку диаметром 12,5 мм и высотой 12 мм из мощного ВВ из октогена, гексогена или тэна. Иницирование шашки прессованного ВВ осуществлялось высоковольтным детонатором через заряд насыпного октогена.

Для усиления сжатия и замедления разгрузки к столбику исследуемого вещества приплавлялась преграда, представляющая собой латунный цилиндр длиной 25 мм и диаметром основания 12,5 мм, формировавшая вторичную (отражённую) ударную волну.

Пучок рентгеновского излучения, который проходил посередине столбика исследуемого вещества, регистрировался детектором прямого пучка; детекторы МУРР располагались выше и ниже под углами $\approx 10^{-3}$ рад.

В работе [37] приведены результаты измерения плотности по изменению интенсивности проходящего рентгеновского пучка СИ через сжимаемое ударной волной вещество и величины МУРР, создаваемого частицами конденсированной плотной фазы. В качестве сжимаемых сред был выбран ряд ароматических соединений с различным числом нитрогрупп в молекуле: нафталин, изомерные смеси моно-, ди- и тринитронафталинов, динитротолуола, динитробензола, из которых нафталин и его мононитропроизводные не являются ВВ, а остальные представляют собой слабые ВВ с большими критическими диаметрами. Кроме того, в этих же условиях были проведены эксперименты с прессованными образ-

цами пикриновой кислоты, нитрогуанидина и смеси фторопласта-4 с алюминием (27 % Al). Дополнительно было проведено исследование при ударном сжатии очищенного порошка ультрадисперсных алмазов и аналогичного порошка, смоченного водой.

Для синтеза наноалмазов использовались прекурсоры: адмантан, стеариновая кислота, карбоксилаты металлов и традиционно используемый прекурсор для синтеза наноалмазов — тринитротолуол (ТНТ).

4.3. Детонационный синтез наноалмазов из взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом

При использовании тротила в качестве ударно-волнового прекурсора (система тротил–гексоген 50/50 в цилиндрическом заряде) наблюдалось появление мощного сигнала в области малых углов [38].

Сигнал МУРР появляется и при детонации ТНТ без добавок гексогена. Возрастание сигнала МУРР начинается во время сжатия в детонационной волне, когда пучок СИ попадает в зону химической реакции, и продолжается примерно 2 мкс. Спад длится несколько сотен микросекунд. Максимальное значение сигнала МУРР в 2–3 раза превосходит значение сигнала от конечного продукта — шихты.

Авторы [38] считают, что МУРР при детонации исследованных ВВ обусловлен частицами конденсированного углерода. Это подтверждается фактом увеличения МУРР с возрастанием отрицательного кислородного баланса у индивидуальных ВВ. Значения максимальных сигналов МУРР для исследованных ВВ хорошо коррелируют с выходом ультрадисперсных алмазов из этих ВВ.

Были проведены контрольные эксперименты с плоскими зарядами из смеси тротила с гексогеном (ТГ) 50/50. В этих экспериментальных условиях число частиц N остаётся в первый момент постоянным, так как на пучок СИ движется плоская детонационная волна, а не цилиндрическая, как в предыдущих экспериментах. Тем не менее сигнал МУРР возрастает в течение ≈ 2 мкс.

Использование детектора DIMEX позволило получить информацию о распределении малоуглового излучения по углу с экспозицией 1 нс. Обработка серии кривых МУРР, снятых во время детонации с интервалом 250 нс, позволила получить информацию о динамике роста наночастиц. Обнаружено, что в течение 4 мкс средний размер наночастиц алмаза увеличивается от 50 до 80 Å [39].

Построена трёхмерная модель, предполагающая существование зоны, в которой наиболее интенсивно происходит образование наночастиц алмаза. С целью верификации предложенной модели были проведены дополнительные эксперименты, которые подтвердили основные её положения [40–42].

4.4. Поведение наноалмазов, искусственно введённых в детонационную волну

Порошок наноалмазов (НА) был подвергнут воздействию ударной волны, имеющей те же параметры, что и детонационный фронт в заряде ТГ 50/50 — основного состава для получения НА. Эксперимент проводился в различных средах: в воздухе, воде, бензине. Порошок НА впрессовывался также в различные ВВ. Регистрация МУРР осуществлялась одновременно с регистрацией интенсивности прошедшего через образец пучка СИ.

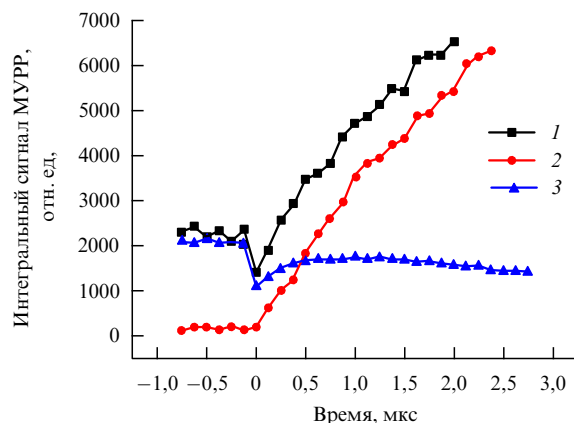


Рис. 10. Зависимость интегрального МУРР от времени при детонации зарядов из тринитротолуола (кривая 1) и гексогена (кривая 2) с добавками 8 % ультрадисперсных алмазов, а также из ТГ 50/50 (кривая 3).

При проведении эксперимента в атмосфере воздуха наблюдается резкое уменьшение (до нуля) рентгеновского рассеяния от наноалмазов в момент воздействия на них ударной волны. Вероятно, НА претерпевает колоссальное воздействие давления и температуры, что приводит к химическому взаимодействию с воздухом — к горению. Во время воздействия ударной волны на наноалмазы, находящиеся в воде, никаких изменений сигнала МУРР не происходит, т.е., соответственно, НА тоже не изменяются.

Когда частицы НА помещались в различные ВВ, временная зависимость сигнала МУРР в разных ВВ вела себя по-разному (рис. 10). В ТНТ сигнал МУРР увеличивался, так же как и в случае чистого тротила. Временная зависимость сигнала МУРР для смеси НА/октоген имеет более сложный вид: сразу за детонационным фронтом амплитуда сигнала убывает, а потом начинает возрастать, но менее интенсивно, чем в системе ТГ 50/50, и через 1 мкс сигнал снова начинает уменьшаться.

Эти эксперименты дают уникальную информацию о поведении НА в области их нуклеации во время детонации. Это поведение различно в разных средах, в том числе в различных ВВ — нуклеация в одних ВВ возможна, а в других нет. Например, в октогене НА сгорают. Кроме того, оказалось, что НА можно использовать как датчики концентрации кислорода: если кислород есть, то НА сгорают, а если его нет, то сохраняются.

4.5. Изменение гидродинамических условий разлёта продуктов детонации как инструмент управления кинетикой роста наноалмазов

Предположение о том, что начало образования кристаллов НА происходит во время разгрузки, можно проверить экспериментально. При подготовке эксперимента учитывали тот факт, что газодинамические процессы, происходящие в продуктах детонации (ПД), существенно зависят от условий разлёта ПД: разлёт в вакууме происходит наиболее быстро, а если ВВ окружено оболочкой, то разлёт более медленный. Скорость разгрузки зависит также от материала оболочки. Условия разгрузки ПД непосредственно зависят от условий разлёта. Следовательно, меняя материал оболочки и её

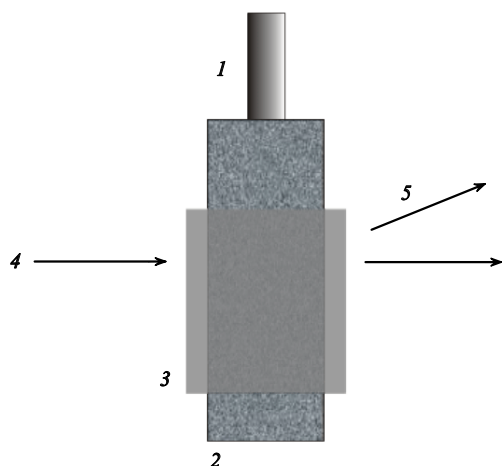


Рис. 11. Схема эксперимента по влиянию гидродинамических условий разлёта продуктов детонации на кинетику образования детонационных наноалмазов: 1 — детонатор, 2 — взрывчатка, 3 — оболочка из ПММА, 4 — первичный пучок СИ, 5 — МУРР.

толщину, можно управлять условиями разгрузки и, соответственно, кинетикой образования НА. Это предположение и было проверено экспериментально методом МУРР с использованием СИ [43].

Для постановки такого эксперимента необходимо, чтобы материал оболочки удовлетворял следующим требованиям: 1) прозрачность для рентгеновского излучения; 2) отсутствие МУРР от этого материала как во время воздействия ударной волны, так и во время разрушения и разлёта; 3) отсутствие токсичных материалов после воздействия экстремальных условий детонации; 4) относительная дешевизна приобретения и изготовления. Бериллий идеально удовлетворяет условиям 1 и 2, но не удовлетворяет условиям 3 и 4. После выполнения расчётов и серии тестовых экспериментов мы остановились на полиметилметакрилате (ПММА).

Схема эксперимента показана на рис. 11. Было проведено три серии экспериментов с использованием оболочек толщиной 1,5, 3 и 6 мм. В качестве ВВ использовалась смесь ТНТ и гексогена (1:1).

Экспериментально обнаружено, что, как и ожидалось, установка оболочки существенным образом влияет на динамику интенсивности I интегрального сигнала МУРР: оболочка толщиной 1,5 мм уменьшает производную dI/dt от 6000×10^9 импульсов в 1 с (ВВ без оболочки) до 3200×10^9 импульсов в 1 с, а оболочки толщиной 3 и 6 мм — до 2400×10^9 и 1500×10^9 импульсов в 1 с соответственно (рис. 12).

Учитывая, что установка оболочки приводит к дополнительному поглощению первичного пучка СИ и рассеянного излучения МУРР, необходимо провести коррекцию кривых зависимости МУРР от времени. Поглощение рентгеновского излучения с энергией 20 кэВ для оболочек толщиной 1,5, 3 и 6 мм составляет 10, 19 и 34 % соответственно.

Таким образом, экспериментально показано, что изменение условий разгрузки ПД (замедление) приводит к изменениям условий образования НА, а именно к замедлению кинетики этого процесса.

Построив график зависимости dI/dt от толщины оболочки, можно экстраполировать экспериментальную кривую в область больших толщин муфты. Экстра-

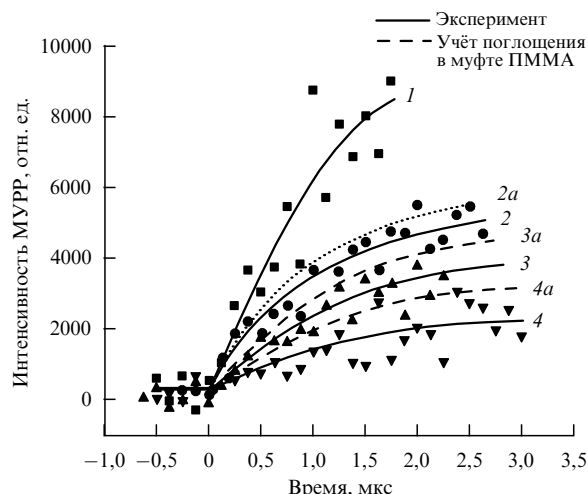


Рис. 12. Поведение интенсивности сигнала МУРР во время детонации системы тротил-гексоген (50/50) при использовании оболочек из ПММА различной толщины: кривая 1 — без оболочки, кривые 2 (2a), 3 (3a), 4 (4a) — с оболочками соответственно 1,5 мм, 3 мм и 6 мм.

полированная кривая пересекает ось абсцисс около значения 15 мм. Следовательно, можно сделать вывод: при толщине оболочки порядка 15 мм наноалмазы не будут образовываться в области прохождения пучка СИ. Такой формальный вывод имеет конкретное физическое объяснение — установка оболочки приводит к смещению фронта разгрузки ПД и, следовательно, удаляет область образования НА от фронта детонации на расстояния, сравнимые с диаметром заряда.

Таким образом, в исследованиях процесса детонационного синтеза НА обнаружено, что при увеличении времени нахождения реагента в экстремальных условиях скорость образования зародышей алмаза замедляется, несмотря на то что при этих физических условиях углероду выгоднее формировать алмазную структуру. Меняя условия эксперимента, удалось добиться регулирования скорости зародышеобразования алмазов в широких пределах.

С помощью экстраполяции полученных данных показано, что можно полностью остановить процесс зарождения наноалмазов.

4.6. Ударно-волновой синтез наночастиц Ag, Bi, Co, Pb

В работе [44] описаны эксперименты по термическому разложению органических солей — карбоксилатов Ag, Bi, Co и Pb — в экстремальных условиях высоких температур (до 5000°C) и давлений (300 кбар). Экстремальные условия были достигнуты при ударно-волновом нагружении этих карбоксилатов. Информация об образовании наночастиц была получена в режиме *in situ* на пучке СИ методом МУРР с наносекундным временным разрешением.

Было обнаружено, что через несколько наносекунд после ударно-волнового воздействия на карбоксилаты появляется МУРР от наночастиц, образовавшихся при разложении карбоксилатов. Процесс образования наночастиц металлов длится несколько микросекунд.

Ожидалось, что раскалённые частицы металла окислятся при контакте с воздухом во время разлёта в течение нескольких первых микросекунд. К нашему

удивлению, этого не происходило — сигнал МУРР не уменьшался со временем (до 14 мкс), в отличие от такового при образовании алмаза в системе тротил-гексоген, где сигнал начинал уменьшаться через 3 мкс.

Анализ продуктов разложения карбоксилатов методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии подтвердил факт образования наночастиц металла (Ag, Bi, Co, Pb). Одновременно был обнаружен интересный факт — наночастицы металла в продукте разложения имеют идеальную сферическую форму и они покрыты тонким (порядка 20 Å) слоем аморфного углерода. Наличие защитного аморфного покрытия наночастиц металла объясняет нетривиальное поведение сигнала МУРР во время воздействия ударной волны — такие наночастицы не взаимодействуют с газами, не уменьшаются в размерах и не исчезают.

Обнаружено также, что во время воздействия ударной волной (УВ) в карбоксилатах на два порядка возрастает проводимость. Определено, что это электронная проводимость. Данный факт также свидетельствует о том, что в карбоксилатах активно происходят восстановительные процессы, сопровождающиеся интенсивным переносом электронов и ионов.

Характерный размер наночастиц, полученных из стеарата серебра (AgSt), около 30–200 Å. Аналогичные результаты получены при воздействии УВ на стеараты висмута, кобальта, железа и свинца. Ударно-волновое воздействие на стеарат цинка привело к образованию ультрадисперсного оксида цинка (ZnO). Разработана физико-химическая модель образования металлических наночастиц и ультрадисперсных алмазов из карбоксилатов металлов при ударно-волновом воздействии.

Авторы работы [44] считают, что для формирования металлических наночастиц за характерное время τ_f необходима высокая плотность вещества при высокой подвижности металлосодержащих соединений, из которых формируются наночастицы. Высокая подвижность в плотном веществе (плотность ВВ около $1,6 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$) обеспечивается высокой температурой реакционной смеси ($T \sim 2000 \text{ К}$). Рост металлических кластеров должен происходить по диффузионному механизму. Полученное значение коэффициента диффузии $D \sim 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ близко к значению коэффициента диффузии в жидкости — $D_{\text{лиж}} \sim 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Поэтому свойства среды, в которой образуются металлические частицы, ближе к свойствам жидкого состояния вещества, чем твёрдого или газообразного.

4.7. Фазовые превращения в процессе приготовления и активации Co–Al-катализаторов синтеза Фишера – Тропша

В работе сотрудников Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [45] были исследованы три образца, синтезированных в разных условиях. Образец № 1 был получен соосаждением катионов Co и Al из растворов азотнокислых солей раствором соды. Составы исходных реагентов выбирались таким образом, чтобы обеспечить в осаждённом продукте соотношение катионов Co:Al = 1:1. Образцы № 2 и № 3 синтезировались осаждением из раствора азотнокислого кобальта в условиях гидролиза мочевины на δ - и γ -Al₂O₃. Количество вводимого кобальта 15,9 и 19,9 весовых % для образцов № 2 и № 3 соответственно.

Динамика изменения фазового состава и структуры соединений-предшественников Co–Al-катализаторов в процессах термической обработки и последующей активации исследована с помощью различных физико-химических методов, в том числе рентгеновской дифракции, *in situ* с использованием СИ.

Для проведения дифракционного эксперимента образцы помещали в рентгеновскую высокотемпературную камеру-реактор, включали поток газовой смеси, производили нагрев и в процессе нагрева регистрировали рентгенограммы. Для предварительной обработки образцов в камеру напускали в одном случае инертный газ, в другом — смесь инертного газа и 3 объёмных % NO. Скорость повышения температуры в процессе предварительной обработки варьировалась в пределах 3–5 °C мин⁻¹, скорость подачи газовой смеси составляла 1,0–1,5 мл с⁻¹. Далее после предварительной обработки с нагревом до температуры 250 °C и последующего охлаждения производили восстановление в потоке чистого водорода со скоростью 1,0–1,5 мл с⁻¹ при нагреве со скоростью 2 °C мин⁻¹ до различных значений температур.

С образцом № 3 ((Co, Al)/ γ -Al₂O₃) были выполнены эксперименты при особом режиме повышения температуры. Нагрев в процессе активации проводили со скоростью не более 2 °C мин⁻¹, восстановление в потоке чистого водорода происходило при скорости нагрева 1 °C мин⁻¹ с выдержкой в изотермических условиях при температуре 500 °C и 580 °C в течение 30 мин.

На всех рентгенограммах образцов в исходном состоянии отчётливо видны рефлексы, характерные для структуры гидроталькита. В процессе термической обработки прекурсора в инертной среде наблюдается появление продуктов терморазложения гидроксо-нитрат-карбоната кобальта-алюминия до нитрат-карбоната и затем до оксида со структурой кобальт-алюминиевой шпинели. В среде Ar + 3 % NO уже при низких температурах (около 50 °C) происходит смещение рефлексов в сторону меньших углов, вызванное, по-видимому, внедрением NO в слоистую структуру гидроталькита. Далее, как и в предыдущем случае, через нитрат-карбонатную фазу прекурсор распадается до оксида кобальта-алюминия.

В ходе исследования *in situ* синтеза Co–Al-катализаторов процесса Фишера – Тропша получены следующие результаты: 1) установлена последовательность фазовых превращений кобальт-алюминиевых гидроксо-нитрат-карбонатных соединений, имеющих структуру типа гидроталькита, при их термообработке (активации) и последующем восстановлении водородом; показаны изменения фазового состава катализатора на всех этапах его активации и восстановления; образующиеся в результате восстановления частицы CoO имеют микроомную структуру, состоящую примерно из 90 % фазы кобальта с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой (β -Co) и 10 % фазы с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой (α -Co) [45]; 2) на конечный размер частиц металлического кобальта оказывает влияние в первую очередь скорость повышения температуры при активации прекурсора и его восстановлении — медленный нагрев приводит к уменьшению размера частиц металла, независимо от способа предварительной активации прекурсора.

4.8. Фазовый состав и структурные превращения в керамиках на основе кобальтитов стронция при нагреве в различных условиях

Кобальтиты стронция, допированные железом, обладают высокими показателями кислородной проводимости и представляют собой хорошую основу для создания кислород-проводящих мембран. Толерантность структуры типа перовскита, характерной для кобальтитов стронция, к замещениям в катионной подрешётке позволяет допировать структуру различными катионами и соответственно модифицировать свойства исходного соединения, в том числе ионно-электронную проводимость. С точки зрения практических приложений необходимо обеспечение структурной стабильности материала в условиях высоких температур (800–900 °С) и низких парциальных давлений кислорода ($P(\text{O}_2) \sim 10^{-4} - 2 \times 10^{-1}$ бар) при возможной незначительной потере кислородной проводимости. Неизовалентное допирование $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ в позиции В структуры типа перовскита катионом ниобия с более высокой, чем у кобальта, степенью окисления приведёт к некоторому уменьшению выхода кислорода из структуры в области температур 20–1000 °С и парциальных давлений кислорода $10^{-4} - 2 \times 10^{-1}$ бар, но повысит стабильность структуры кубического перовскита. Кроме того, имеются свидетельства стабилизации структуры ферритов и кобальтитов стронция посредством допирования ниобием. Поэтому представляет интерес выявление связи структуры и структурных превращений в перовскитоподобных оксидах состава $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$, в условиях высоких температур и различных парциальных давлений кислорода с их кислородной проводимостью.

Основным экспериментальным методом решения этой задачи является рентгеновская дифракция с временным разрешением на синхротронном излучении, обеспечивающая детальный анализ структуры и её изменений в различных условиях [46].

Таким образом, применение СИ позволило обнаружить следующие динамические эффекты в кислород-дефицитных перовскитах $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$) [47–50]:

- возрастание содержания ниобия приводит к уменьшению потерь кислорода и увеличению структурной стабильности при их нагреве в широком интервале температур (20–1000 °С) в средах с различным парциальным давлением кислорода. Наибольшее стабильное во времени значение кислородной проводимости наблюдается для состава $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$;
- в результате изоструктурного фазового перехода при нагреве в вакууме образуется кислород-дефицитная фаза со структурой перовскита кубической модификации и переменным содержанием кислорода. В интервале температур 350–750 °С наблюдается сосуществование исходной (с постоянной или слабо изменяющейся с температурой кислородной стехиометрией) и кислород-дефицитной фаз;
- в обмене кислородом с газовой фазой принимает участие только кислород-дефицитная фаза с переменным кислородным составом.

4.9. Взаимодействие газообразного водорода с металлами

Исследовательская группа Томского государственного университета получила данные о кинетике образования

водородных фаз в палладии при электролитическом насыщении водородом и их распаде при температуре до 200 °С [51]. Измерения проводились *in situ* методами дифрактометрии с временным разрешением на канале СИ 6 ВЭПП-3 [28]. Приведённые данные, необходимые для оценки и улучшения теоретических моделей образования водородной подсистемы и пространственной локализации водорода в металлах, свидетельствуют о том, что водородные фазы в палладии начинают образовываться одновременно с началом электролитического насыщения и полностью замещают металлическую фазу за 90 мин электролитического насыщения при плотности тока в электролитической ячейке 0,01 А м⁻². Распад водородных фаз происходит при нагреве до температуры 150 °С.

4.10. Механизм процессов интеркаляции – деинтеркаляции лития в наноразмерных катодных материалах для литий-ионных аккумуляторов

В работе [52] опубликованы результаты исследования катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$). Целью работы было исследование методом *in situ* дифракции СИ структурных изменений в ходе циклирования композиционного наноразмерного катодного материала $\text{LiFePO}_4 - \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (с моноклинной структурой) для установления механизма процессов интеркаляции – деинтеркаляции лития. В отличие от кривых циклирования для LiFePO_4 , характеризующихся только одним плато при 3,4 В в области 3–4,3 В, соответствующим окислению $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, кривые циклирования $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в этой области имеют три наблюдаемых плато: при 3,6, 3,7 и 4,1 В, что соответствует окислению $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ и структурной перестройке $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_{2,5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$.

В работе [52] исследовался наноразмерный композит $0,5\text{LiFePO}_4 - 0,5\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, приготовленный с применением механической активации. По данным рентгенофазового анализа его дифрактограмма представляет собой суперпозицию рефлексов LiFePO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Циклирование композита проводили в электрохимической ячейке с Li-анодом и электролитом на основе LiPF_6 . На зарядной кривой композита чётко выделяются четыре плато, соответствующих LiFePO_4 (первое плато) и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (плато 2–4).

На рисунке 13 представлены данные *in situ* дифракции СИ структурных изменений в ходе циклирования $\text{LiFePO}_4 - \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Из рисунка видно, что в области, соответствующей первому плато (окислению $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), рефлексы LiFePO_4 практически не сдвигаются, однако некоторые рефлексы (например, 020 и 131) исчезают. Рефлексы фазы FePO_4 не наблюдаются. Таким образом, скорее всего, реализуется однофазный механизм деинтеркаляции LiFePO_4 . В области окисления $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ рефлексы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ сначала (в области второго плато) постепенно смещаются в область больших углов, т.е. параметры решётки литий-ванадиевого фосфата немного уменьшаются. В области третьего плато параметры решётки остаются практически неизменными. При напряжении выше 4,11 В рефлексы резко смещаются в сторону больших углов, т.е. параметры решётки значительно уменьшаются. Это соответствует структурным данным по $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{2,5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$, опубликованным ранее. Кроме того, на

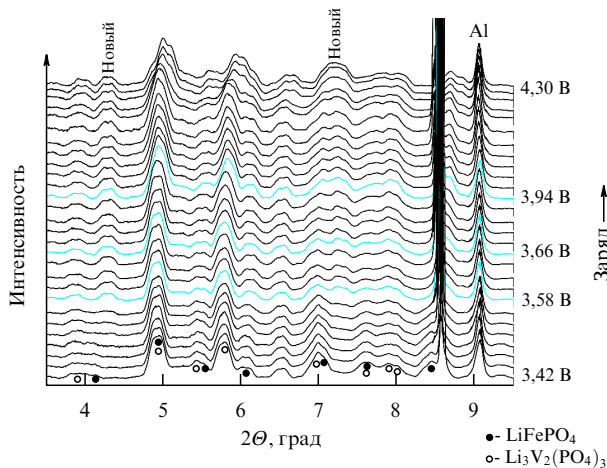


Рис. 13. Дифракция *in situ* СИ $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ в процессе электрического циклирования. Длина волны излучения $\lambda = 0,3685 \text{ \AA}$. При напряжении выше 4,11 В рефлексы резко смещаются в сторону больших углов, кроме того, на дифрактограммах наблюдается появление дополнительных рефлексов на углах дифракции $2\theta = 4,28^\circ$ и $7,28^\circ$.

дифрактограммах наблюдается появление дополнительных рефлексов при $2\theta = 4,28^\circ$ и $7,28^\circ$.

4.11. Процессы на границе электролит – твёрдый электрод

Исследователями ИХТТМ СО РАН [53] теоретически обоснована возможность регистрации рентгенограмм от образцов, находящихся под слоем электролита, что позволило подобрать условия для реализации метода получения структурной информации об электроде и электрохимическом осадке непосредственно в процессе электролиза.

Основная проблема коммерческих рентгеновских трубок, используемых в рентгеноструктурном анализе, препятствующая их использованию для исследования процессов на границе электролит – раствор, — это ограниченный спектральный диапазон излучения. Мягкое рентгеновское излучение сильно рассеивается в электролите, что затрудняет прохождение через электролит как первичного, так и дифрагированного излучения.

Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что переход в жёсткую область излучения — 30 кэВ и более — даёт возможность разрешить эту проблему. Решение проблемы рассеяния излучения в электролите позволило провести несколько исследований процессов, происходящих на границе раздела электролит – твёрдое тело: 1) быстропотекающие релаксационные процессы деформированных металлических электродов, находящихся в контакте с электролитом; 2) наводороживание никеля; 3) образование и разложение гидроксида никеля.

4.11.1. Обновляемый электрод. Той же группой ИХТТМ СО РАН исследована структура обновлённых срезов серебряных электродов через 0,4 с после среза [54]. Обнаружено, что срез приводит к возникновению тонкого деформированного слоя (6–10 мкм) с сильно искажённой структурой, причём степень искажения возрастает по мере приближения к поверхности. Получена информация о структурной релаксации, протекающей в серебре, меди и никеле в первые секунды после

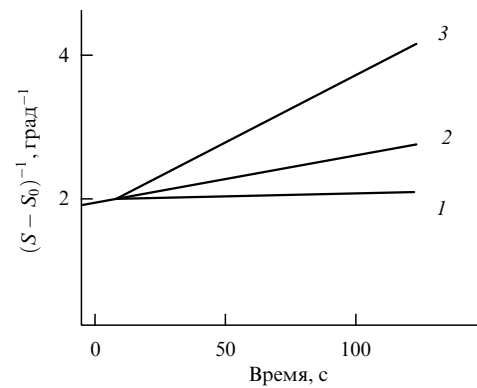


Рис. 14. Относительное изменение полуширины S рефлекса 111 серебра после деформации срезом при разных температурах: 1 — 25°C , 2 — 80°C , 3 — 95°C . S_0 — полуширина отожжённого образца.

деформации срезом (рис. 14). Проведённые кинетические измерения при разных температурах позволили определить энергию активации этих процессов. На временной зависимости релаксационного процесса обнаружено три временных интервала, различающихся скоростью изменения структуры.

4.11.2. Образование гидридов никеля. В работе [55] исследована динамика изменения кристаллической решётки гидроксида никеля во время электролитического наводороживания с момента образования зародышей до момента развития устойчивой фазы.

Обнаружено, что практически одновременно с началом изменения рентгенограммы никеля начинается процесс образования метастабильной фазы гидроксида никеля — появляются рефлексы от плоскостей (111), (200), (220), (311), (222), (400). Рефлексы гидроксида никеля возникают при меньших углах дифракции относительно углов рефлексов никеля, так как параметр решётки новой фазы больше на 6 %.

Динамика возрастания интенсивности рефлексов гидроксида никеля в процессе катодного наводороживания отражена на рис. 15. На начальной стадии образования новой фазы рефлексы гидроксида никеля сильно уширены, что свидетельствует, вероятно, о малых размерах зародышей новой фазы в матрице никеля. В процессе наводороживания зародыши гидроксида никеля увеличиваются — их размер приближается к 200 \AA . Одновременно обнаружено, что на начальных стадиях образования новой фазы параметр решётки гидроксида никеля отличается от параметра решётки исходного металла всего на 3 %, а не на 6 %, как было измерено после окончания процесса катодного наводороживания. В процессе роста гидридной фазы параметр решётки гидроксида никеля увеличивается и приближается к $3,717 \text{ \AA}$.

Анализируя данные по изменению параметра решётки никеля и динамики образования гидроксида никеля (см. рис. 15), авторы [55] пришли к выводу, что параметр решётки изменяется быстрее, чем образуется новая фаза. Это свидетельствует о том, что сначала водород проникает в междоузлия кристаллической решётки, создавая там избыточную концентрацию (известно, что концентрация водорода в междоузлиях матрицы металла линейно связана с изменением параметра решётки), и только после этого начинается образование гидроксида ни-

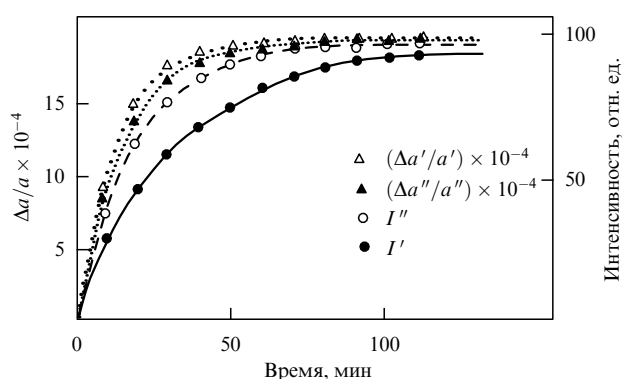


Рис. 15. Экспериментальные кривые изменения параметра решётки никеля ($\Delta a'$ — при первом наводороживании, $\Delta a''$ — при втором) и суммарной интенсивности рефлексов гидрида никеля в процессе его образования (I' — при первом цикле наводороживания, I'' — при втором).

келя. Так, при первом цикле наводороживания за 40 мин концентрация водорода в матрице достигает 90 % своего предельного значения, в то время как гидрида никеля образуется только 69 % от его предельного значения (см. рис. 15).

Процесс роста и структурного развития гидрида никеля коррелирует по времени с развитием дефектной структуры в никелевой матрице. Наиболее сильно кристаллическая решётка никеля искажается на начальной стадии наводороживания — появляются дефекты упаковки кристаллической решётки деформационного типа α , двойникового типа β , уменьшается размер областей когерентного рассеяния $\langle L \rangle$.

4.12. Синтез вольфрамата никеля

В работе [56] исследованы структурные превращения во время реакции синтеза вольфрамата никеля $\text{NiO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{NiWO}_4$ в режиме *in situ* с использованием дифрактометрии синхротронного излучения. Проведён качественный фазовый анализ системы в процессе твердофазного взаимодействия, сделана оценка зависимости

содержания оксидов никеля, вольфрама и вольфрамата никеля от времени для систем с различным относительным содержанием оксидов никеля и вольфрама.

Высокая интенсивность СИ обеспечивает высокое временное разрешение, что позволило исследовать фазовый состав и структурные изменения, происходящие в системе NiO/WO_3 , начиная с первых секунд реакции. В качестве исходного образца для синтеза вольфрамата никеля были взяты смеси: $\text{NiO}(\text{WO}_3)_x$ ($x = 9, 2,33, 1,0, 0,43, 0,1$). Перед исследованием проводились гомогенизация и механохимическая активация смеси в шаровой планетарной мельнице АГО-2 [57] в течение 15 с при нагрузке 40 г для всех образцов. Гомогенизированные образцы помещали в высокотемпературную камеру, установленную на экспериментальной станции синхротронного излучения "Дифракционное кино" [58].

В процессе нагрева были получены данные о фазовом составе во время реакции и кинетике образования вольфрамата никеля (рис. 16). Отжиг смесей проводился при температурах 540, 580, 640 и 720 °С. Были измерены и обработаны зависимости интенсивностей рефлексов: (200) оксида никеля, (200), (022) оксида вольфрама и (111), (020) вольфрамата никеля — от времени. Эти рефлексы были выбраны потому, что они не совпадают по положению с другими рефлексами.

Уникальные свойства СИ позволяют получать информацию о начале химических превращений с первых секунд синтеза: на рентгенограммах появляются рефлексы от зародышей новой фазы с очень слабой интенсивностью по сравнению с интенсивностью рефлексов исходных реагентов, возрастающей со временем. Преимущество СИ над рентгеновскими трубками состоит в том, что СИ даёт принципиальную возможность регистрировать рефлексы от новой фазы, существующей в малых количествах. Если на рентгеновских дифрактометрах можно зарегистрировать 1–5 % новой фазы, то на СИ — 0,01 %. Ещё одно преимущество дифрактометрии СИ, обусловленное узкой аппаратной функцией, — более точное определение положений рефлексов, что позволяет более точно определять и их смещение.

В поставленных в работе [56] экспериментах по синтезу вольфрамата никеля было обнаружено, что при

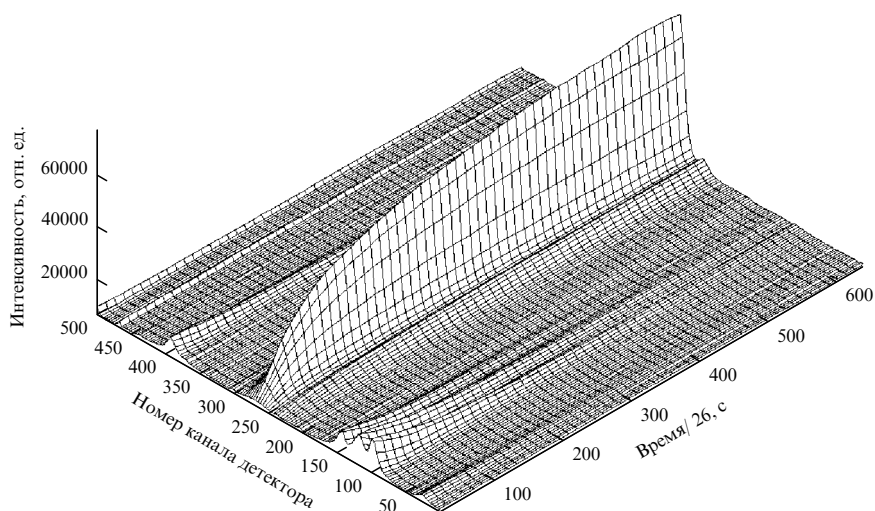


Рис. 16. Исследование кинетики твердофазного синтеза NiWO_4 *in situ* на пучке СИ. Динамика изменения рентгенограмм NiO , WO_3 и NiWO_4 при изотермическом нагреве при $T = 650$ °С. Один канал детектора соответствует 0,01 град по 2θ .

температурах синтеза 720–740 °С появляющиеся зародыши новой фазы имеют стехиометрический состав, кристаллическая решётка не искажена и полностью идентична структуре молибдата никеля. Зародышеобразование новой фазы при более низких температурах (580–640 °С) происходит с образованием зародышей с искажённой структурой: состав не стехиометричен, параметры решётки отличаются от табличных значений, рефлексы уширены. С течением времени структура зародышей приходит к равновесной структуре.

Интенсивность рефлексов вольфрамата никеля при всех температурах синтеза резко возрастает в течение нескольких первых секунд прогрева (см. рис. 16). Следует отметить, что в первые 500 с полуширина рефлексов вольфрамата никеля остаётся практически неизменной. В течение этого же времени происходит наиболее сильное изменение параметра решётки — он стремительно приближается к своему равновесному значению.

На начальной стадии реакции на рентгенограмме присутствуют только отражения первого порядка от плоскостей (011), (110), (111) и т.д., а отражения от тех же плоскостей второго порядка — (022), (220), (222) — отсутствуют. Это свидетельствует об очень малом размере образовавшихся зародышей и невозможности сформировать интерференционное поле рефлексов второго порядка.

Интенсивности рефлексов (020) и (111) в начальный момент синтеза при температуре 540 °С относятся как 1:4, а их отношение в идеальной структуре вольфрамата никеля — 1:6. Это свидетельствует о нестехиометричном составе образовавшихся зародышей вольфрамата никеля.

Уширение рефлексов для использованного дифрактометра позволяет получать информацию о размерах зёрен для частиц размером порядка 1000 Å и менее. Поэтому можно было исследовать рост зародышей новой фазы на начальной стадии реакции. Широкие рефлексы, характерные для малых частиц вольфрамата никеля, наблюдались лишь на начальной стадии реакции (в течение первых 15 мин взаимодействия). В дальнейшем ширина рефлексов от вольфрамата никеля приближалась к аппаратной ширине и уменьшалась со временем в течение синтеза.

Обнаружено, что зарождение и рост искажённых зародышей новой фазы в точках соприкосновения реагентов происходят при разных температурах по-разному. Можно условно выделить температуру 640 °С, при превышении которой зарождение и рост искажённых зародышей новой фазы происходят по одним закономерностям, а при температурах, меньших 640 °С, — по другим.

При $T > 640$ °С новая фаза зарождается в первые секунды реакции, о чём свидетельствуют появляющиеся рефлексы от вольфрамата никеля (рис. 16). Однако их межплоскостные расстояния на 0,001 Å больше табличных значений, что свидетельствует о расширении решётки, т.е. об отрицательной поверхностной энергии на границе раздела Ni/NiWO₄/WO₃. Кроме того, рефлексы сильно уширены. По величине уширения рефлексов определён размер образовавшихся зародышей в начальный момент реакции при разной температуре. Он составил 310 Å при $T = 720$ °С, 280 Å при $T = 680$ °С и 200 Å при $T = 640$ °С.

При $T < 640$ °С рефлексы от новой фазы появляются с некоторой задержкой (зависящей от температуры) после

начала синтеза. В это же время наблюдаются смещения рефлексов WO₃, что свидетельствует об образовании твёрдого раствора. Параметры решётки новой фазы на 0,01 Å меньше табличных значений.

Рефлексы новой фазы, полученные при меньших температурах, уширены существенно больше, чем рефлексы продукта, полученного при более высокотемпературном синтезе. Это свидетельствует об образовании зародышей меньшего размера и о том, что решётка сильно искажена, т.е. существуют микронапряжения.

При протекании синтеза со временем начинается интенсивное уменьшение полуширины рефлексов, что говорит о росте зародышей либо об уменьшении величины микроискажений. Уменьшение происходит по экспоненциальному закону.

В чём причина отличия структуры зародышей от структуры конечного продукта? Причин несколько:

- в начальный момент реакции зародыши вольфрамата никеля контактируют только с частицами NiO и WO₃, что, естественно, влияет на образующуюся кристаллическую структуру;

- мольный объём NiWO₄ на 10 % меньше суммарных мольных объёмов NiO и WO₃. Поэтому зарождающиеся частицы испытывают растягивающее воздействие окружающей матрицы. Кроме того, отрицательная поверхностная энергия на границе раздела NiO/NiWO₄/WO₃ также приводит к растяжению зародыша. С ростом зародышей этот эффект уменьшается.

Обработка кинетических кривых в диапазоне степеней превращения 0,2–0,8 проводилась по уравнениям Яндера, Гинстлинга–Броунштейна, Картера–Валенси и др. Из всех моделей выбирали ту, которая наиболее точно описывала экспериментальные данные. После формирования тонкого слоя продукта, т.е. при степени превращения $\alpha > 0,2$, зависимость интенсивности от времени удовлетворительно совпадает с кривой Гинстлинга–Броунштейна.

4.13. Синтез молибдата никеля.

Мотивацией работы [59] было предположение о том, что слоистая структура MoO₃ должна способствовать диффузии оксида никеля и что авторы работ [60, 61], пренебрегая такой возможностью, по-видимому, сделали ошибку. Поэтому целью работы [59] была попытка показать, что при синтезе NiMoO₄ никель на диффузионной стадии играет не меньшую роль, чем молибден, т.е. их коэффициенты диффузии сравнимы по величине.

Для того чтобы достичь соответствия с традиционными моделями, во-первых, в специальном эксперименте на стадии подготовки реакционной смеси были обеспечены условия для избыточного присутствия частиц NiO вокруг частиц α -MoO₃ (были взяты механохимически гомогенизированные смеси с избытком оксида никеля в соотношении 10:1). Во-вторых, было организовано селективное наблюдение за поведением только атомов никеля (с использованием эффекта аномального рассеяния [62] и метода двухлучевого аномального рассеяния [59], а также спектроскопии протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure — EXAFS), что позволило получить информацию о кристаллографической позиции никеля в образующейся высокотемпературной фазе молибдата никеля β -NiMoO₄ и, как показано ниже, в промежуточной фазе реакции.

Известно [63], что при нагреве α - MoO_3 в вакууме при температуре 608°C происходит фазовый переход оксида молибдена в Mo_4O_{11} . Однако при отжиге α - MoO_3 (без NiO) в экспериментальных условиях станции "Дифракционное кино" в течение часа при температуре 650°C , а также после охлаждения образца появления фазы Mo_4O_{11} не наблюдалось.

Нагрев того же α - MoO_3 в присутствии NiO привел к образованию Mo_4O_{11} . Из этого эксперимента можно сделать вывод о том, что именно диффузия никеля в оксид молибдена вызывает образование новой фазы Mo_4O_{11} . Количество вступившего в реакцию никеля составляет всего 20 %, свидетельствуя о том, что появившаяся новая фаза Mo_4O_{11} образует твёрдый раствор с NiO: $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$.

На зависимости интенсивности рефлекса (200) оксида никеля от времени наблюдаются два участка с различными наклонами: один — с резким, другой — с пологим. Первый участок соответствует по времени образованию $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$ и высокой скорости диффузии никеля. Изменение наклона кривой по времени совпадает с окончанием процесса образования новой фазы и, по-видимому, объясняется изменением коэффициента диффузии в слое $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$, в которой позиции, отвечающие атомам никеля, заняты, что сильно затрудняет дальнейшую диффузию никеля. Допирование NiO литием приводит к существенному ускорению начальных стадий реакции синтеза молибдата никеля.

Дальнейший отжиг системы при температуре 650°C приводил к образованию β - NiMoO_4 (рис. 17). Отжиг при $T = 690^\circ\text{C}$ тоже приводил к образованию NiMoO_4 , но в этом случае кроме рефлексов кристаллической фазы появлялось аморфное гало (рис. 18).

При температуре синтеза 650°C для всех экспериментально наблюдаемых рефлексов получено хорошее совпадение с результатами теоретического расчёта (см. рис. 17). Это говорит о том, что никель в данной структуре занимает такие же позиции, что и Mn в структуре α - MnMoO_4 . При температуре синтеза 690°C аномальные эффекты на рефлексах β - NiMoO_4 исчезают при том же изменении интенсивности рефлекса (111) оксида никеля, а диффузное рассеяние существенно возрастает (см. рис. 18). При изменении энергии от E_1 до E_2 интенсивность диффузного рассеяния тоже изменяется, свиде-

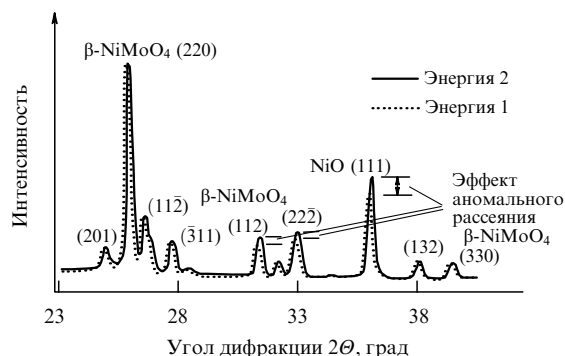


Рис. 17. Две рентгенограммы, полученные с помощью методики двулучевого аномального рассеяния на смеси $0,25 \alpha\text{-MoO}_3 + \text{NiO}$ при температуре 650°C . Сплошной кривой изображена рентгенограмма, снятая вдали от К-края поглощения ($\lambda = 1,49150 \text{ \AA}$), а пунктирной кривой показана рентгенограмма, снятая вблизи К-края никеля ($\lambda = 1,48780 \text{ \AA}$) [59].

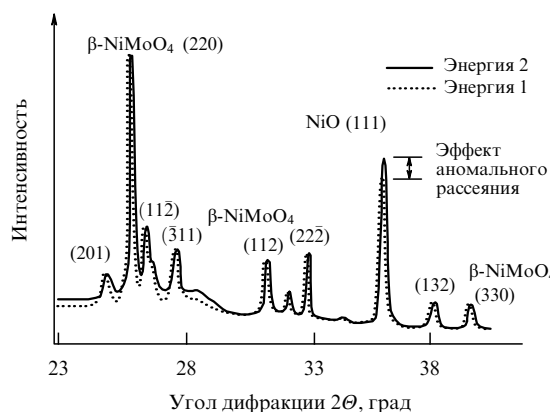


Рис. 18. Две рентгенограммы, полученные с помощью методики двулучевого аномального рассеяния [25] на смеси $0,25 \alpha\text{-MoO}_3 + \text{NiO}$ при температуре 690°C . Сплошной кривой изображена рентгенограмма, снятая вдали от К-края поглощения ($\lambda = 1,4934 \text{ \AA}$), а пунктирной — рентгенограмма, снятая вблизи К-края никеля ($\lambda = 1,4908 \text{ \AA}$) [59].

тельству тем самым, что это диффузное рассеяние формируется в основном неупорядоченно расположенным никелем. Эти результаты говорят о том, что никель при данной температуре синтеза занимает преимущественно междоузлия. Расстояние между атомами никеля, находящимися в междоузлиях, оценено в 3 \AA исходя из положения диффузного пика.

Таким образом, обнаружена высокая чувствительность диффузного рассеяния к изменению энергии излучения вблизи К-края поглощения никеля.

Обнаруженный эффект быстрого расхода никеля на начальной стадии реакции синтеза молибдата никеля позволил поставить эксперимент, в котором оксид никеля полностью расходуется и система становится однофазной, что чрезвычайно важно при использовании методов EXAFS и спектроскопии околороговой структуры рентгеновского поглощения (X-Ray Absorption Near Edge Structure — XANES). Для этого был выбран состав реагентов NiO + MoO_3 в соотношении 1:10 с целью получить при температуре 620°C твёрдый раствор. Время синтеза при $T = 620^\circ\text{C}$ выбиралось таким, чтобы весь исходный NiO был израсходован и в исследуемой системе осталась одна фаза — твёрдый раствор $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$. При температуре около 620°C начинается бурное образование новой фазы, которую можно идентифицировать как Mo_4O_{11} . Время её образования составило 18 мин. При дальнейшем отжиге при температуре 620°C (после образования новой фазы) фазовый состав смеси не изменялся.

Таким образом, показано, что при твердофазном синтезе молибдата никеля из NiO и MoO_3 никель диффундирует в кристаллическую решётку MoO_3 и определяет механизм реакции. При нагреве смеси до температуры 620°C в структуре MoO_3 между слоями октаэдров образуются вакансии, которые дестабилизируют структуру оксида молибдена и облегчают диффузию атомов никеля. Весь никель, участвующий в реакции $0,1 \text{ NiO} + 1 \text{ MoO}_3$, диффундирует в межслоевое пространство октаэдров MoO_3 и инициирует фазовый переход $\alpha\text{-MoO}_3 \rightarrow \gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ с образованием твёрдого раствора $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$.

Показано, что процесс реакционной диффузии никеля в реакции NiO + MoO_3 проходит в два этапа: первый

этап — быстрая диффузия 20 % никеля, которая наблюдается во время формирования новой фазы твёрдого раствора $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$, второй этап — медленная диффузия оставшегося никеля через фазу твёрдого раствора $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$. На этой стадии происходит образование конечного продукта реакции $\beta\text{-NiMoO}_4$.

С использованием метода EXAFS был проведён эксперимент по изучению структуры ближайшего окружения атомов никеля в ходе твердофазного синтеза. Эта методика позволила получить *in situ* информацию о изменении окружения никеля во время реакции. Методика EXAFS не позволяет работать с многофазными образцами, поэтому для эксперимента предварительно был приготовлен твёрдый раствор $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}/\text{NiO}$ по методике, описанной выше.

XANES- и EXAFS-спектры были получены в режиме флуоресценции на К-краю никеля от смеси порошков $0,1 \text{ NiO} + \alpha\text{-MoO}_3$ во время их нагрева до 620°C . Была построена модель образующейся структуры, с помощью которой были теоретически рассчитаны XANES- и EXAFS-спектры. Спектры в режиме *in situ* в процессе нагревания были получены на экспериментальной станции EXAFS-спектроскопии накопителя ВЭПП-3 СЦСТИ в ИЯФ СО РАН. Смесь порошков $\text{NiO} + \alpha\text{-MoO}_3$ в соотношении 0,1:1 запрессовывалась в медную ячейку, которая устанавливалась на нагревательный элемент.

4.14. Образование трёхмерного коллоидного кристалла

В работе [64] методом *in situ* дифрактометрии синхротронного излучения экспериментально определены условия образования наночастиц серебра при термическом разложении его карбоксилатов. В исследовании [65] установлено, что при термическом разложении ряда карбоксилатов $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2\text{Ag}$ ($n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 22$) образуются наночастицы серебра, которые само-

организуются (происходит процесс самосборки) в периодическую структуру, т.е. формируют трёхмерный коллоидный кристалл (ТКК) при $n > 8$ (рис. 19). Это было подтверждено результатами экспериментов с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

Расположение наночастиц в коллоидном кристалле характерно как для гексагональной, так и для кубической упаковки. Диаметр частиц составил примерно 60 \AA , а расстояние между их центрами — около 80 \AA . На основании сравнения экспериментальных данных и результатов расчёта для наночастиц диаметром 60 \AA , составляющих ГЦК-структуру с параметром ячейки 98 \AA , был сделан выбор в пользу кубической структуры.

Одним из очевидных условий образования коллоидного кристалла является монодисперсность наночастиц в случае, если они имеют одинаковый тип. Узкое распределение по размеру частиц обеспечивается тогда, когда скорость образования зародышей наночастиц существенно превышает скорость их роста. Скорость роста могла лимитироваться ингибиторами роста, например молекулами, образующимися при разложении карбоксилатов одноимённой кислоты.

Образующиеся в процессе разложения карбоксилатов наночастицы окружены защитной "шубой" из продуктов разложения карбоксилатов. В случае их удаления — в экспериментах с открытой кюветой — наночастицы серебра сразу же коагулировали в массивный образец и коллоидные кристаллы не формировались.

В качестве температуры образования упорядоченной структуры была принята температура возникновения пика в малых углах. В условиях закрытой системы — кюветы из фольги — и скорости нагрева 10°C в минуту были установлены следующие температуры существования упорядоченной структуры: $220\text{--}260^\circ\text{C}$ для бегената, $225\text{--}275^\circ\text{C}$ для стеарата, $230\text{--}280^\circ\text{C}$ для пальмитата,

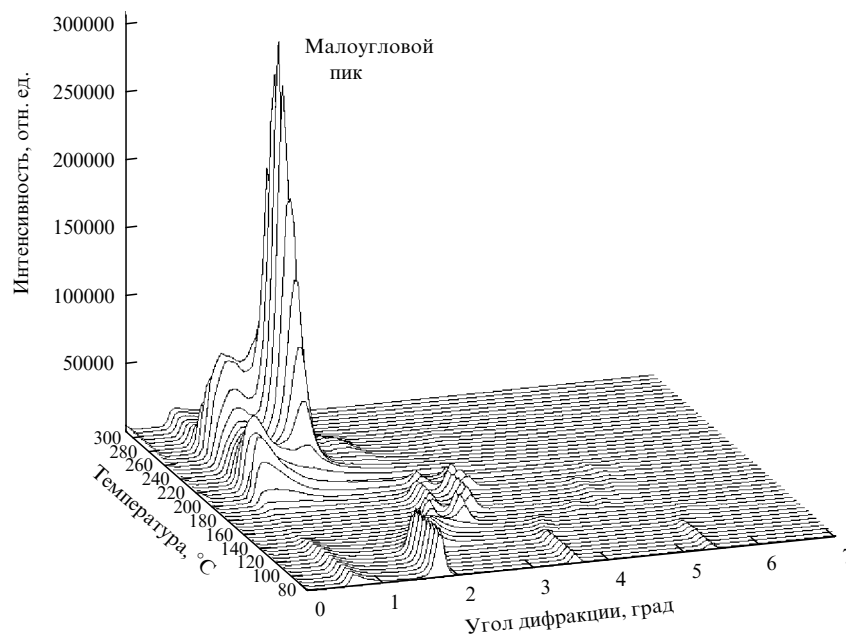


Рис. 19. Дифрактограммы, полученные в процессе разложения стеарата серебра при различных температурах. Появление малоуглового диффузного рассеяния при $T = 220^\circ\text{C}$ свидетельствует об образовании монодисперсных наночастиц серебра. Возникновение дифракционного пика при $T = 240^\circ\text{C}$ свидетельствует о формировании упорядоченной структуры из наночастиц серебра — трёхмерного коллоидного кристалла.

220–290 °С для мирилата, 220–280 °С для лаурата, 240–290 °С для каприната.

С уменьшением длины углеводородной цепи возрастает дефектность структуры ТКК.

4.15. Динамика взаимодействия твёрдых металлов с жидкими

Взаимодействие порошковых металлов и сплавов с жидкими галлиевыми эвтектиками является основой образования диффузионно-твердеющих сплавов. В таких многокомпонентных системах одновременно или последовательно могут образовываться несколько фаз: интерметаллических и (или) металлических, которые будут влиять и на кинетику процесса, и на условия формирования друг друга, а следовательно, и на свойства конечного материала.

Целью работы [66] являлось исследование методами рентгеноструктурного анализа с использованием СИ стадийности процессов химического взаимодействия твёрдых металлических сплавов с жидкими металлами и эвтектиками.

Установлена стадийность фазообразования при химическом взаимодействии сплавов, находящихся в твёрдом и жидком состояниях.

На примере сравнения химического взаимодействия твёрдого раствора олова в меди с галлий-индиевым расплавом эвтектического состава и твёрдого раствора индия в меди с галлий-оловянным расплавом эвтектического состава, а также механокомпозита медь–висмут с этими расплавами показано, что фазообразование зависит от того, какой из компонентов при взаимодействии находился в твёрдом состоянии, а какой — в жидком.

Основные полученные результаты:

1. Методом дифрактометрии *in situ* при взаимодействии при комнатной температуре в двойной системе медь–галлий обнаружено образование интерметаллида CuGa_2 вне зависимости от фазового состава твёрдой фазы. Образование других интерметаллических фаз не обнаружено [66].

2. В тройных системах Cu–Ga–(In, Sn) третий компонент не растворяется в интерметаллиде CuGa_2 , а выделяется в виде отдельной фазы — твёрдого раствора с галлием. Выделение третьего компонента в виде отдельной фазы происходит с задержкой по времени. Динамика роста фазы твёрдого раствора свидетельствует о пересыщении жидкой фазы оловом или индием. Время, через которое начинается выделение третьего компонента, обратно пропорционально его концентрации в системе [67].

3. По данным анализа азимутального распределения интенсивности рефлексов показано, что на размер кристаллитов интерметаллида CuGa_2 влияет наличие второй выделяющейся фазы. Размер кристаллитов обратно пропорционален концентрации третьего компонента в системе [68].

4. При взаимодействии твёрдого раствора олова в меди (20 мас. % Sn) с галлий-индиевым расплавом эвтектического состава зарегистрировано образование интерметаллида CuGa_2 , а через 2,5 ч — появление промежуточной фазы — твёрдого раствора галлия в индии. С течением времени (5,5 ч) начинается исчезновение промежуточной фазы, а вместо неё начинается кристаллизация фазы In_3Sn [69].

5. Заключение

В центре коллективного пользования СЦСТИ, предназначенном в основном для институтов СО РАН, разработан мощный комплекс аппаратуры, позволяющий проводить рентгеновский дифракционный эксперимент с временным разрешением с использованием СИ.

Разработаны и впервые в мире реализованы методики, позволяющие исследовать динамику зарождения и образования наночастиц во время взрыва и ударно-волнового воздействия с наносекундным временным разрешением (время экспозиции рентгенограммы 73 пс), исследовать динамику структурных превращений во время химических реакций, исследовать кинетику химических превращений во время безгазового горения (СВГ) с миллисекундным временным разрешением, получать структурную информацию о состоянии катализаторов и др.

СЦСТИ развивается, что позволяет институтам СО РАН планировать постановку новых уникальных экспериментов.

Благодарности. Работа выполнена в Центре коллективного пользования "Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения".

Список литературы

- Мокульская Т Д и др., Препринт ИАЭ-2385 (М.: ИАЭ, 1974)
- Мокульская Т Д и др. *ДАН СССР* **218** 824 (1974)
- Мокульская Т Д и др. *Кристаллография* **22** 744 (1977)
- Вазина А А *УФН* **128** 182 (1979); *Vazina A A Sov. Phys. Usp.* **22** 385 (1979)
- Мокульский М А *Вестник АН СССР* **8** 8 (1978)
- Boldyrev V V et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **261** 192 (1987)
- Aleksandrov V V, Korchagin M A, Tolochko B P, Sheromov M A *Combustion Explosion Shock Waves* **19** 430 (1983)
- Lyakhov N Z et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **246** 776 (1986)
- Barahtin B et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **261** 223 (1987)
- Forgacs P et al. *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* **18** 2155 (1980)
- Forgacs P, Sheromov M A, Tolochko B P *Polymer Bull.* **6** 127 (1981)
- Neissendorfer F, Steinike U, Tolochko B P, Sheromov M A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **261** 216 (1987)
- Neissendorfer F, Steinike U, Tolochko B P, Sheromov M A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **261** 219 (1987)
- Gaponov Yu A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **359** 170 (1995)
- Aulchenko V M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **603** 69 (2009)
- Aulchenko V et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **845** 169 (2017)
- Evdokov O V, Titov V M, Tolochko B P, Sharafutdinov M R *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **603** 194 (2009)
- Bessergenev A V, Tolochko B P *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **359** 160 (1995)
- Aleshaev A N et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **470** (1–2) 240 (2001)
- Aleshaev A N et al. *Физика горения и взрыва* **37** (5) 104 (2001)
- Tolochko B P et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **467–468** 990 (2001)
- Bagge-Hansen M et al. *J. Appl. Phys.* **117** 245902 (2015)
- Ten K A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **603** (1–2) 160 (2009)
- Pruel E R et al., in *Proc. 14th Intern. Detonation Symp., IDS 2010* p. 345
- Titov V M et al. *Combustion, Explosion and Shock Waves* **47** 615 (2011)
- Milyavskiy V V et al. *J. Appl. Sci.* **11** (7) 1453 (2011)
- Merzhievsky L A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **603** (1–2) 164 (2009)
- Шмаков А Н, Винокуров З А *Журн. структур. химии* (6) (2016)
- Aulchenko V M et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **603** 76 (2009)

30. Ancharov A I et al. *Nucl. A* **470** 80 (2001)
31. Sharafutdinov M et al. *J. Synchrotron Radiation* **10** 384 (2003)
32. Sharafutdinov M R et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **575** 149 (2007)
33. Rogachev A S et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **575** 126 (2007)
34. Шкодяч Н Ф и др. *Изв. РАН Сер. физ.* **71** 674 (2007); Shkodich N F et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **71** 650 (2007)
35. Ягубова И Ю и др. *Изв. РАН Сер. физ.* **71** 278 (2007); Yagubova I Yu et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **71** 270 (2007)
36. Рогачев А С и др. *Кристаллография* **48** 511 (2003); Rogachev A S et al. *Crystallogr. Rep.* **48** 466 (2003)
37. Fedotov M G et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **470** 245 (2001)
38. Evdokov O V et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **470** 236 (2001)
39. Рубцов И А и др., в кн. *Забабихинские научные чтения, сборник материалов XIII Международной конф.* (2017) с. 94
40. Tolochko B P et al. *Diamond Related Mater.* **16** 2014 (2007)
41. Ten K A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **603** 102 (2009)
42. Ten K A et al. *Proc. 14th Intern. Detonation Symp.*, 2010, p. 387
43. Titov V M et al. *Diamond Related Mater.* **16** 2009 (2007)
44. Tolochko B P et al. *Phys. Met. Metallog.* **105** (2) 134 (2008)
45. Сименцова И И и др. *Кинетика и катализ* **53** (4) 520 (2012)
46. Шамаков А Н, Подъячева О Ю *Журн. структур. химии* **55** 826 (2014)
47. Podyacheva O Yu et al. *Catal. Today.* **147** 270 (2009)
48. Ivanov M G et al. *J. Therm. Anal. Calorim.* **100** 79 (2010)
49. Ivanov M G et al. *Solid State Phenomena* **163** 38 (2010)
50. Иванов М Г и др. *Журн. структур. химии* **51** S52 (2010)
51. Тимченко Н А и др. *Изв. вузов. Физика* **54** 190 (2011)
52. Kosova N V et al. *Solid State Ionics* **225** 564 (2012)
53. Толочко Б П, Маслий А И, Шеромов М А *Изв. СО АН СССР. Сер. Химия* (1) 48 (1985)
54. Lyakhov N Z, Maslii A I, Tolochko B P, Sheromov M A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **261** 209 (1987)
55. Толочко Б П, Маслий А И, Ляхов Н З *Изв. СО АН СССР. Сер. Химия* (1) 54 (1985)
56. Sharafutdinov M R, Tolochko B P, Lyakhov N Z *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **470** 228 (2001)
57. Аввакумов Е Г *Механохимические методы активации химических процессов* (Новосибирск: Наука, 1986)
58. Evdokov O V, Titov V M, Tolochko B P, Sharafutdinov M R *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **603** 194 (2009)
59. Besserguenev A V, Tolochko B P, Sheromov M A, Mezenchev N A *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **359** 160 (1995)
60. Жуковский В М, Петров А Н *ЖПХ* **46** (10) 2159 (1973)
61. Ткаченко Е В, Жуковский В М *ЖПХ* **46** (10) 2129 (1973)
62. Болдырев В В и др. *Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения* (Под ред. Г Н Кулипанова) (Новосибирск: Наука, 1989) с. 144
63. Lars Kihlberg *Adv. Chem.* **39** (3) 37 (1963)
64. Vokhonov V B et al. *J. Imaging Sci. Technol.* **51** 386 (2007)
65. Vokhonov V B et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 11980 (2014)
66. Анчаров А И и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* (7) 25 (2002)
67. Ancharov A I, Grigorieva T F *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **543** 139 (2005)
68. Анчаров А И и др. *Неорганические материалы* **42** (10) 1164 (2006)
69. Анчаров А И и др. *Металлы* (2) 55 (2006); Ancharov A I et al. *Russ. Metall.* **2006** 143 (2006)

The fast processes investigation by X-ray diffraction methods in the Siberian Center of Synchrotron and Terahertz Radiation

V.M. Aulchenko⁽¹⁾, V.V. Zhulanov⁽¹⁾, G.N. Kulipanov⁽¹⁾, K.A. Ten⁽²⁾, B.P. Tolochko^(1,3), L.I. Shekhtman⁽¹⁾

⁽¹⁾ Budker Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Akademika Lavrent'eva 11, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

⁽²⁾ Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Akademika Lavrent'eva 15, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

⁽³⁾ Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Kutateladze 18, 630128 Novosibirsk, Russian Federation
E-mail: ^(1,3)B.P.Tolochko@inp.nsk.su

A unique instrumentation complex including wigglers, X-ray position sensitive detectors, diffractometers, and explosion chambers and enabling a 73 ps X-ray diffraction time resolution (exposure time) has been developed at the "Siberian Center of Synchrotron and Terahertz Radiation", a research collaboration operating at the G. I. Budker Institute of Nuclear Physics, SB RAS. A number of techniques have been developed and implemented with which the investigation with nanosecond resolution of the nucleation and growth dynamics became for the first time possible for diamond and metal nanoparticles under explosion and shock wave conditions. Stress determination in rapidly laser heated metals; studies with millisecond resolution of the structural transformation dynamics of chemical reactions; the kinetics investigation of self-propagating high-temperature synthesis; and obtaining information on the state of catalysts are also among the new possibilities developed.

Keywords: synchrotron radiation, X-ray detectors, time resolution, nanoseconds, detonation, shock waves, Relay–Taylor instability, solid state chemical reactions, self-propagating high-temperature synthesis — SHS, nanoparticles, phase transitions, liquid metals, stresses in metals, fast laser heating

PACS number: **07.85.–m**

Bibliography — 69 references

Received 15 January 2018, revised 19 January 2018

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **188** (6) 577–594 (2018)

Physics – Uspekhi **61** (6) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.01.038339>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.01.038339>