

УДК 546.271

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНОГО ДИАПАЗОНА ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ V_4C-TiB_2 И V_4C-ZrB_2

© 2021 г. В. А. Шестаков¹, Т. С. Гудыма², Ю. Л. Крутский^{2, *},
Н. Ф. Уваров^{2, 3}, А. Е. Брестер², И. Н. Сковородин⁴

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук,
просп. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский государственный технический университет, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

⁴Институт автоматизации и электротехники СО Российской академии наук,
просп. Академика Коптюга, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: j_krutski@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.07.2020 г.

После доработки 08.12.2020 г.

Принята к публикации 12.12.2020 г.

На основе анализа диаграмм состояния и термодинамического моделирования определены оптимальные температурные диапазоны процессов получения композиционных порошков V_4C-TiB_2 и V_4C-ZrB_2 по карбидоборным реакциям с избытком карбида бора: $2MO_2 + (n + 1)V_4C + 3C = 2MB_2 + 4CO + nV_4C$ ($M = Ti, Zr$). Величины n были выбраны для получения композиционных порошков составов (мол. %): $90V_4C-10MB_2$ ($n = 19$), $80V_4C-20MB_2$ ($n = 9$), $75V_4C-25MB_2$ ($n = 7$), $70V_4C-30MB_2$ ($n = 5.67$). Были найдены значения температуры, обеспечивающие при разных давлениях СО получение композиционных порошков заданного состава. При давлении СО 0.0773 МПа эти температуры для обеих реакций $1816 K \approx 1540^\circ C$ независимо от состава получаемых порошков. Температура плавления эвтектики в системе V_4C-TiB_2 равна $\sim 2200^\circ C$, а в системе $V_4C-ZrB_2 \sim 2280^\circ C$. Таким образом, при давлении СО в реакторе, близком к атмосферному, оптимальная температура синтеза композиционного порошка V_4C-TiB_2 находится в диапазоне $1540-2200^\circ C$, а композиционного порошка V_4C-ZrB_2 – в диапазоне $1540-2280^\circ C$. Такие порошки перспективны для получения керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: композиционные материалы, карбид бора, диборид титана, диборид циркония, параметры синтеза

DOI: 10.31857/S0002337X21050080

ВВЕДЕНИЕ

Карбид бора характеризуется уникальной комбинацией низкой плотности (2.52 г/см^3), высокой твердости (до 40 ГПа для горячепрессованных изделий) и химической инертности в сочетании с высокой температурой плавления ($2450^\circ C$), вследствие чего керамика из этого соединения нашла применение в ряде областей современной техники [1–3]. Однако получение плотной керамики из этого соединения является трудной задачей из-за низкого значения коэффициента самодиффузии (вследствие сильной ковалентной связи между атомами бора и углерода), низкой пластической деформации этого соединения и высокого сопротивления скольжения между его зернами [4].

Перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик керамики на основе карбида бора является использование модифицирующих добавок. Их присутствие активизирует процесс спекания за счет снижения энергии активации, что приводит к уменьшению размеров зерен, увеличению плотности, прочности и трещиностойкости спеченных смесей [5]. Для этой цели часто используются дибориды титана и циркония. Возможны следующие способы изготовления композиционных порошков, используемых для приготовления керамики V_4C-TiB_2 и V_4C-ZrB_2 : смешивание карбида бора и диборида титана [6–8] или карбида бора и диборида циркония [9–11] (1); смешивание бора, углерода и титана [12–14] или бора, углерода и циркония [15, 16] (2); карбидо-

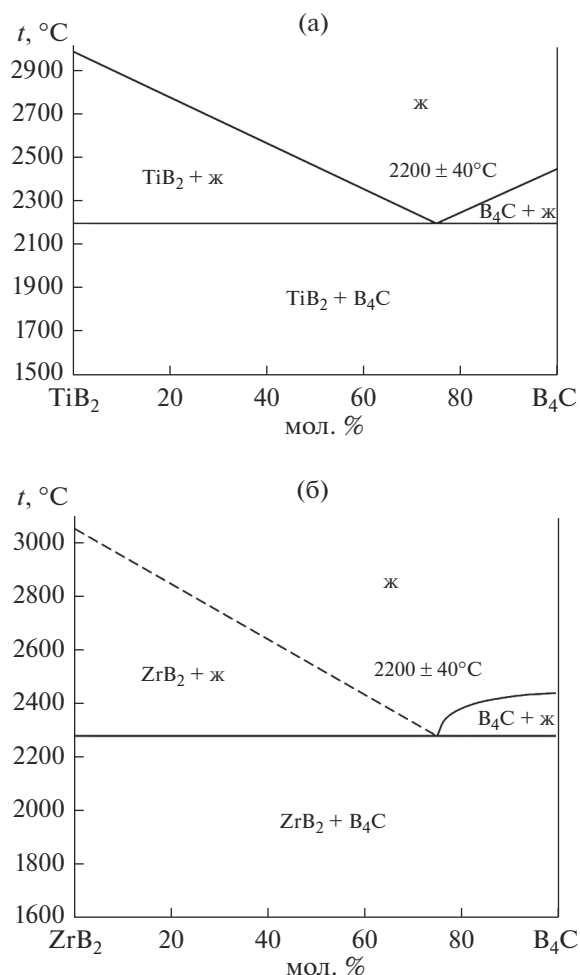


Рис. 1. Диаграммы состояния систем V_4C - TiB_2 (а) и V_4C - ZrB_2 (б).

борное восстановление оксида титана при избытке карбида бора [17–19] (3). Сведения о карбидоборном восстановлении оксида циркония при избытке карбида бора отсутствуют. Только в публикации [16] сообщается об использовании шихты из бора, углерода и оксида циркония для получения керамики V_4C - ZrB_2 . Особенностью процессов 1 и 2 является необходимость тщательного смешения шихтовых материалов перед осуществлением операции спекания. При карбидоборном восстановлении оксидов необходимо трудоемкого смешения отпадает, поскольку образовавшиеся частицы диборидов несомненно должны быть равномерно распределены в матрице карбида бора. При получении композиционных порошков карбидоборным методом в цитируемых публикациях обоснование выбора температуры синтеза не проводилось.

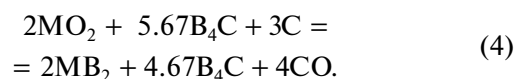
Целью данной работы является оценка температурного диапазона процессов получения карбидоборным методом порошковых компози-

онных материалов V_4C - TiB_2 и V_4C - ZrB_2 , а также индивидуальных соединений (TiB_2 и ZrB_2) с использованием анализа диаграмм состояния и термодинамического моделирования.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРХНЕГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ V_4C - TiB_2 И V_4C - ZrB_2

Диаграммы состояния систем V_4C - TiB_2 и V_4C - ZrB_2 приведены на рис. 1. Обе диаграммы состояния [6, 9] относятся к бинарным с эвтектикой без образования твердых растворов и химических соединений. Поэтому при синтезе диборидов титана или циркония по карбидоборным реакциям с избытком карбида бора продукты реакций при температурах процессов ниже эвтектических ($\sim 2200^{\circ}C$ для системы V_4C - TiB_2 и $\sim 2280^{\circ}C$ для системы V_4C - ZrB_2) будут состоять из смеси порошков индивидуальных соединений независимо от составов.

Для анализа были выбраны следующие реакции:



Таким образом, в ходе реакций содержание компонентов в конденсированной фазе становилось равным (мол. %): для реакции (1) $90B_4C$ и $10MB_2$; для реакции (2) $80B_4C$ и $20MB_2$; для реакции (3) $75B_4C$ и $25MB_2$; для реакции (4) $70B_4C$ и $30MB_2$. Такие составы были выбраны из следующих соображений. В источниках [7, 10–13, 15–18] сообщается, что наиболее качественная керамика на основе карбида бора с модифицирующими добавками диборидов титана и циркония получается при содержании их на уровне 25 мол. % или немного ниже. Первые два состава применительно к содержанию MB_2 являлись доэвтектическими, третий был фактически эвтектическим, а четвертый – заэвтектическим.

ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ КАРБИДОБОРНЫХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДИБОРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

На основании имеющейся в литературе информации можно предложить возможный механизм образования тугоплавких соединений TiB_2 и ZrB_2 . При анализе процессов следует исходить из

того, что при температурах синтеза давление паров углерода существенно ниже давления паров бора и оксидов металлов. Так, давление паров углерода при температурах 1700, 1800, 1900, 2000, 2200 и 2400 К составляет $\sim 9 \times 10^{-9}$, $\sim 2 \times 10^{-7}$, $\sim 3 \times 10^{-6}$, $\sim 4 \times 10^{-5}$, $\sim 2.6 \times 10^{-3}$ и $\sim 8.5 \times 10^{-2}$ Па соответственно [20]. Известно [21], что давление пара бора над системой карбид бора–углерод при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальным температурам синтеза диборидов рассматриваемых переходных металлов) равно ~ 0.1 Па, а давление других газообразных компонентов на два (BC_2) и на три (B_2C) порядка ниже. Давление пара над используемыми при синтезе оксидами следующее [22]: для оксида TiO_2 при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида титана) ~ 0.01 Па; для оксида ZrO_2 при температуре 2000 К (примерно соответствует оптимальной температуре синтеза диборида циркония) ~ 0.0001 Па.

Таким образом, давление паров бора и оксидов при оптимальных температурах синтеза рассматриваемых тугоплавких соединений значительно (иногда на несколько порядков) превышает давление паров углерода.

Следовательно, с большой долей вероятности можно утверждать, что эти процессы осуществляются путем переноса паров высших и низших оксидов наряду с парами бора на поверхность твердого углерода. Далее следуют диффузионные процессы (хотя они реальны и при контакте реагентов). Считается [23], что реакции происходят на границе раздела фаз с последующей диффузией реагентов в объем частиц через слой продуктов реакции. Следует отметить, что процессы карбидоборного синтеза очень сложны и механизм их до сих пор детально не исследован.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Целью термодинамического моделирования было определение оптимальных температурных режимов процессов, обеспечивающих полное превращение оксидов металлов в дибориды при отсутствии в продуктах реакции посторонних фаз.

Основную реакцию, происходящую в исследуемых системах, можно выразить уравнением



Поскольку синтез планируется осуществлять в проточном реакторе при давлении, близком к атмосферному, в токе аргона, который удаляет CO из газовой фазы, равновесие в системе, в соответствии с законом Ле-Шателье, смещается в сторону прямой реакции. При этом происходит изменение состава системы и, соответственно, парциального давления CO в ней, соответствующего реакции моновариантного равновесия. Хотя,

строго говоря, такая система не является равновесной, можно ожидать, что состав газовой фазы в тонком слое вблизи поверхности раздела фаз мало отличается от равновесного и процесс проходит в квазиравновесном режиме. Это обстоятельство позволяет использовать термодинамическое моделирование на основе расчета равновесий для описания процессов, происходящих в проточных реакторах [24]. Подобное моделирование успешно использовалось, например, в работах [25, 26]. В данной работе моделирование использовано для определения минимальной температуры в реакторе, обеспечивающей достижение сформулированной выше цели. Эта температура определяется моновариантным равновесием в системе и зависит от парциального давления в ней CO . Поэтому для решения поставленной задачи необходимо рассчитать такую зависимость.

Расчет условий фазовых равновесий проводили с использованием стандартного программного обеспечения банка данных “Свойства материалов электронной техники” ИНХ СО РАН [27], основу которого составляют величины термодинамических характеристик индивидуальных веществ, рекомендованных справочным изданием [28]. Предполагалось, что в системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ, образованный из молекулярных форм. При расчетах минимизировалась энергия Гиббса системы, образованной из заданного количества элементов, при заданных T и p . Были рассчитаны количество молей каждой из конденсированных фаз, а также содержание и парциальное давление молекулярных форм в газовой фазе. Для учета изменения состава системы в процессе удаления из нее током аргона CO была использована итерационная процедура, позволяющая проводить расчеты при переменном составе системы. При расчетах для системы с цирконием учитывалась возможность образования конденсированных фаз: $\text{Zr}(3)$, $\text{ZrO}_2(2)$, ZrC , ZrB_2 , $\text{B}_2\text{O}_3(2)$, V_4C , $\text{V}(3)$, C , а также 27 молекулярных форм газовой фазы; для системы с титаном – $\text{Ti}(3)$, $\text{Ti}_4\text{O}_7(2)$, $\text{Ti}_3\text{O}_5(3)$, $\text{Ti}_2\text{O}_3(2)$, $\text{TiO}_2(3)$, $\text{TiO}(4)$, TiC , C , TiB_2 , $\text{B}_2\text{O}_3(2)$, V_4C , $\text{V}(3)$ и 27 молекулярных форм газовой фазы. В скобках указано общее число твердых и жидких фаз, способных образоваться в исследуемом температурном интервале 298.15–2500 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композиционных порошков V_4C – TiB_2 и V_4C – ZrB_2 карбидоборным методом. При избытке карбида бора по сравнению со стехиометрическим для осуществления реакции (5) расчеты показали, что оксиды металлов уже при сравнительно низких температурах полностью перехо-

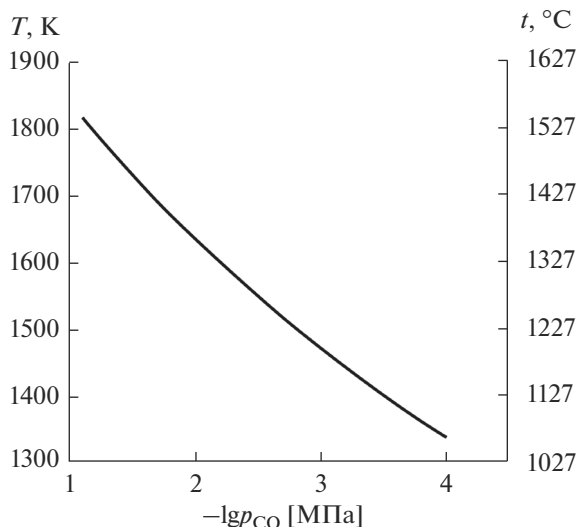
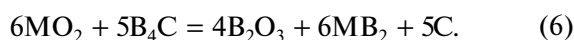
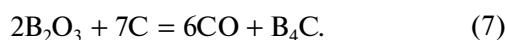


Рис. 2. Зависимость температуры, при превышении которой оксид бора полностью удаляется из композиционного порошка, от парциального давления СО.

дят в дибориды с одновременным образованием оксида бора по реакции



Поэтому целью моделирования для таких систем было определение минимальной температуры, при которой из композиционного порошка полностью удаляется оксид бора, в зависимости от парциального давления СО. Соответствующая реакция моновариантного равновесия имеет вид



Это одна и та же реакция для обеих систем. Поэтому результаты расчетов отвечают как системе с титаном, так и системе с цирконием. На рис. 2 показана полученная по результатам расчета зависимость температуры, при превышении которой оксид бора полностью удаляется из композиционного порошка, от парциального давления СО. Поскольку оксид бора расходуется на образование карбида бора, при достижении температур, указанных на графике, содержание этого соединения в композиционных порошках будет соответствовать заданному. На основе расчетов установлено, что при давлении СО 0.0773 МПа значение этой температуры составляет 1816 К \approx 1540°C. При понижении давления она уменьшается, достигая при 0.0001 МПа 1338 К \approx 1070°C.

Получение диборидов циркония и титана карбидоборным методом. В данном случае при различном составе системы рассчитывалась температура моновариантного равновесия, при превышении которой оксид металла полностью переходит в диборид. Расчеты показали, что в системе с цирконием моновариантное равновесие, определяю-

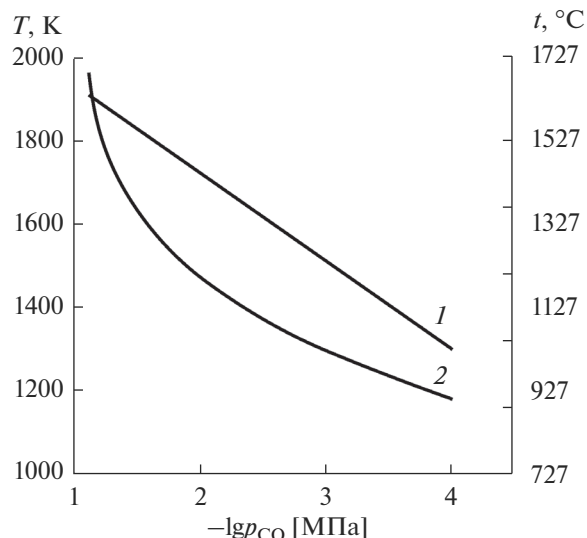
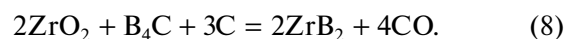
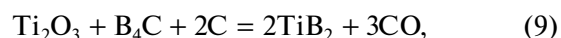


Рис. 3. Зависимости температуры, при превышении которой оксид металла полностью переходит в диборид, от парциального давления СО для систем с цирконием (1) и титаном (2).

щее температуру полного перехода оксида в диборид, имеет вид



Между тем, оксид TiO_2 не имеет достаточной термодинамической устойчивости, позволяющей ему принять участие в реакции моновариантного равновесия, отвечающей полному переходу оксида в диборид в исследованной области температур. В разных температурных интервалах такими реакциями являются



Реакция (10) реализуется только в области высоких температур.

На рис. 3 показана расчетная зависимость температуры, при превышении которой оксид металла полностью переходит в диборид, от парциального давления СО для систем с цирконием (1) и титаном (2). По результатам расчетов установлено, что при парциальном давлении СО 0.08 МПа полное превращение оксидов титана в TiB_2 происходит при температуре 1958 К \approx 1680°C, а ZrO_2 в ZrB_2 — при 1900 К \approx 1630°C. При снижении парциального давления СО температуры полного превращения уменьшаются. Так, при давлении СО 0.0001 МПа полное превращение оксидов титана в TiB_2 происходит при 1178 К \approx 910°C, а ZnO_2 в ZrB_2 — при 1306 К \approx 1030°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа диаграмм состояния систем B_4C-TiB_2 и B_4C-ZrB_2 и термодинамического анализа определены температурные диапазоны процессов получения композиционных порошков карбида бора с диборидами титана и циркония по карбидоборным реакциям. Данные порошки перспективны для получения композиционной керамики B_4C-TiB_2 и B_4C-ZrB_2 . При давлении СО в реакторе, близком к атмосферному (0.0773 МПа), независимо от задаваемых составов оптимальная температура синтеза композиционного порошка B_4C-TiB_2 находится в диапазоне 1540–2200°C, а композиционного порошка B_4C-ZrB_2 – в диапазоне 1540–2280°C. Дополнительно установлено, что при карбидоборном синтезе диборида титана при давлении СО 0.08 МПа температура полного превращения реагентов в это соединение должна быть выше 1680°C, при карбидоборном синтезе диборида циркония при таком же давлении СО – выше 1630°C.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ, научный проект № С20-19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spohn M.T.* Annual Minerals Review. Boron Carbide // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1995. V. 74. № 6. P. 113–115.
2. *Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарчук Н.И., Грабчук Б.Л.* Карбид бора. Киев: Наук. думка, 1988. 216 с.
3. *Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.* Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия, 1991. 368 с.
4. *Zhang W., Yamashita S., Kita H.* Progress in Pressureless Sintering of Boron Carbide Ceramics – a Review // *Adv. Appl. Ceram.* 2019. V. 118. № 4. P. 222–239. <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1574285>
5. *Heydari M.S., Baharvandi H.R.* Effect of Different Additives on the Sintering Ability and the Properties of B_4C-TiB_2 Composites // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. V. 51. P. 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.02.014>
6. *Орданьян С.С., Степаненко К.К., Дмитриев А.И., Щемелева М.В.* Взаимодействие в системе B_4C-TiB_2 // *Сверхтвердые материалы.* 1986. № 5. С. 27–29.
7. *Huang S., Vanmeensel K., Malek O., van der Biest O., Vleugels J.* Microstructure and Mechanical Properties of Pulsed Electric Current Sintered B_4C-TiB_2 Composites // *Mater. Sci. Eng., A.* 2011. V. 528. № 3. P. 1302–1309. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.022>
8. *Xu C., Cai Y., Flodström K., Li Z., Esmaeilzadeh S., Zhang G.-J.* Spark Plasma Sintering of B_4C Ceramics: the Effects of Milling Medium and TiB_2 Addition // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. V. 30. № 1. P. 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.07.016>
9. *Орданьян С.С., Дмитриев А.И., Бижев К.Т., Степаненко Е.К.* Взаимодействие в системе B_4C-ZrB_2 // *Порошковая металлургия.* 1988. № 1. С. 41–43.
10. *Mestvirishvili Z., Bairamashvili I., Kvatchadze V., Rekhviashvili N.* Thermal and Mechanical Properties of B_4C-ZrB_2 Ceramic Composite // *J. Mater. Sci. Eng., B.* 2015. V. 9–10. P. 385–393. <https://doi.org/10.17265/2161-6221/2015.9-10.007>
11. *Chakraborty S., Debnath D., Mallick A.R., Das P.K.* Mechanical, Tribological, and Thermal Properties of Hot-pressed ZrB_2-B_4C Composite // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2014. V. 9. P. 1–9. <https://doi.org/10.1111/ijac.12290>
12. *Dudina D.V., Hulbert D.M., Jiang D., Unuvar C., Cytron S.J., Mukherjee A.K.* In Situ Boron Carbide–Titanium Diboride Composites Prepared by Mechanical Milling and Subsequent Spark Plasma Sintering // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. № 10. P. 3569–3576. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2563-8>
13. *Nikzad L., Licheri R., Ebadzadeh T., Orrù R., Cao G.* Effect of Ball Milling on Reactive Spark Plasma Sintering of B_4C-TiB_2 Composites // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. № 8. P. 6469–6480. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.024>
14. *Hulbert D., Jiang M.D., Dudina D.V., Mukherjee A.K.* The Synthesis and Consolidation of Hard Materials by Spark Plasma Sintering // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. V. 27. № 2. P. 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.011>
15. *Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov A.I.* Synthesis and Characteristics of the B_4C-ZrB_2 Composites // *Lett. Mater.* 2017. V. 7. № 4. P. 398–401. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-4-398-401>
16. *Guo W.-M., Wu L.-X., You Y., Lin H.-T., Zhang G.-J.* Three-Step Reactive Hot Pressing of B_4C-ZrB_2 Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. № 4. P. 951–957. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.022>
17. *Huang S., Vanmeensel K., van der Biest O., Vleugels J.* In Situ Synthesis and Densification of Submicrometer-Grained B_4C-TiB_2 Composites by Pulsed Electric Current Sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. № 4. P. 637–644. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.028>
18. *Skorokhod V., Krstic V.* High Strength-High Toughness B_4C-TiB_2 Composites // *J. Mater. Sci. Lett.* 2000. V. 19. P. 237–239. <https://doi.org/10.1023/A:1006766910536>
19. *Wang Y.-J., Peng H.-X., Ye F., Zhou Y.* Effect of TiB_2 Content on Microstructure and Mechanical Properties of in-situ Fabricated TiB_2/B_4C composites // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2011. V. 21. № 2. P. 369–373. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61608-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61608-7)
20. Свойства элементов. Ч. 1. Справ. изд. / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
21. *Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наук. думка, 1973. 272 с.

22. Физико-химические свойства окислов. Справ. изд. / Под общ. ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
23. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 558 с.
24. Кузнецов Ф.А., Смирнова Т.П. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники. Новосибирск: СО РАН, 2013. 176 с.
25. Суляева В.С., Шестаков В.А., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. Синтез пленок диборида циркония и гетероструктур ZrB_2/VC_xN_y // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 146–152.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18020057>
26. Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л. Термодинамическое моделирование осаждения борсодержащих пленок из газовой фазы с использованием $V(OAlk)_3$ // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 11. С. 1983–1990.
27. Киселева Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений. Использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005. 289 с.
28. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С., Бергман Г.А., Байбуз В.Ф., Иориш В.С., Юрков Г.Н., Горбов С.И., Назаренко И.И., Дорофеева О.В., Куратова Л.Ф., Осина Е.Л., Гусаров А.В., Леонидов В.Я., Пржевальский И.Н., Рогацкий А.Л., Ефремов Ю.М., Рябова В.Г., Цицерман В.Ю., Хайт Ю.Г., Шенявская Е.А., Ефимов М.Е., Кулемза В.А., Ходеев Ю.С., Томберг С.Э., Вдовин В.Н., Якобсон А.Я., Демидова М.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание. Т. IV. Кн. I. М.: Наука, 1982. 623 с.