

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.881+546.271+541.127

### ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИБОРИДА ВАНАДИЯ

© 2022 г. И. И. Коробов<sup>1</sup>, А. А. Винокуров<sup>1</sup>, А. В. Иванов<sup>1</sup>, Г. В. Калинин<sup>1,\*</sup>, С. П. Шилкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

\*e-mail: kgv@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.05.2021 г.

После доработки 01.08.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Определены константы скорости процесса термического окисления наноразмерного диборида ванадия (средний размер частиц ~25 нм) в изотермических режимах при 300, 350, 400, 450, 500°C. Оцененная из температурной зависимости констант скоростей кажущаяся энергия активации реакции окисления наночастиц  $\text{VB}_2$  составляет  $94 \pm 3$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** наноразмерный диборид ванадия, константа скорости окисления, энергия активации

**DOI:** 10.31857/S0044185622020097

#### ВВЕДЕНИЕ

Диборид ванадия принадлежит к классу бескислородных высокотемпературных керамических соединений.  $\text{VB}_2$  – типичный представитель диборидов металлов пятой группы – характеризуется высокой температурой плавления (2745°C), высокими значениями твердости, прочности, износо- и ударостойкости, вследствие чего является перспективным материалом для высокотемпературной техники [1, 2].

Известно, что переход в наноструктурное состояние приводит к изменению физико-химических свойств материалов [3]. Анализ работ по наноразмерному дибориду ванадия показывает ограниченность сведений о количественных характеристиках процесса его термического окисления. В работе [4] рекомендовано использовать нанопорошки  $\text{VB}_2$  в качестве упрочняющих фаз композиционных покрытий, работающих в окислительных средах при температурах не выше 350°C, определяющих начало его термического окисления.

Целью настоящей работы является определение параметров процесса термического окисления наноразмерного диборида ванадия: константы скорости окисления при различных температурах и кажущейся энергии активации реакции окисления.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы.

Нанокристаллический  $\text{VB}_2$  был получен методом твердофазного синтеза взаимодействием

$\text{VCl}_3$  с  $\text{NaBH}_4$  в реакторе-автоклаве из нержавеющей стали в атмосфере аргона при давлении 4 МПа и оптимальной температуре 725°C [5].

Полученные наночастицы  $\text{VB}_2$  по результатам химического и рентгеновского энергодисперсионного анализов имеют состав  $\text{VB}_{2.01}\text{O}_{0.01}$ , следов хлора и водорода в нем не обнаружено. По данным рентгенофазового анализа (РФА) полученные наночастицы являются стехиометрическим диборидом ванадия (гексагональная сингония, пространственная группа  $R\bar{6}/m\bar{m}$ ). Параметры элементарной ячейки синтезированного  $\text{VB}_2$   $a = 0.3002$  нм,  $c = 0.3046$  нм согласуются с известными в базе данных PDF-4 (карта 01-075-1044). Средний размер наночастиц  $\text{VB}_2$ , полученных при 725°C, оцененный из результатов измерения удельной поверхности ( $S_{\text{уд}} = 53.2$  м<sup>2</sup>/г) составляет ~22 нм, что хорошо согласуется с результатами электронной микроскопии ~25 нм.

#### МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ исходного диборида ванадия и продуктов его термического окисления проводили на дифрактометре АДП-2 с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Термические исследования выполняли методом синхронного термического анализа на термoанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx, сопряженным с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos при линейном нагреве образца со скоростью 10 град/мин в потоке воздуха в интервале температур от 20 до 800°C.

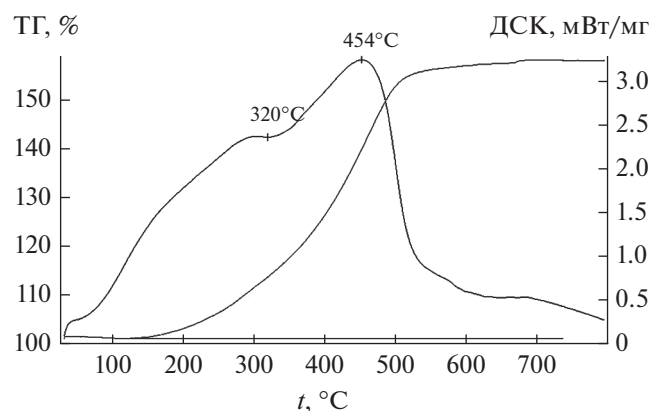


Рис. 1. Термогравиметрическая диаграмма окисления наночастиц  $\text{VB}_2$  дисперсностью  $\sim 25$  нм кислородом воздуха.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энергодисперсионный анализ (ЭДА) проводили на комплексе приборов, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA x-sight.

Удельную поверхность образцов находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме  $1.33 \times 10^{-3}$  Па при температуре  $100^\circ\text{C}$  и рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной  $19.5 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup>. Относительная погрешность определения не превышала  $\pm 10\%$ .

Содержание бора, ванадия, хлора и кислорода определяли по стандартным аналитическим методикам, а также рентгеновским энергодисперсионным анализом. Содержание водорода в наноразмерном дибориде ванадия, использованном для изучения процесса его термического окисления, определяли на CHNS/O – элементном анализаторе Vario EL cube Elementar.

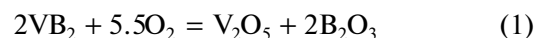
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Окисление наночастиц  $\text{VB}_2$  кислородом воздуха в изотермических режимах при различных температурах ( $300, 350, 400, 450, 500^\circ\text{C}$ ) проводили в трубчатом кварцевом реакторе диаметром 20 мм и длиной 300 мм (зона нагрева составляла 150 мм). Образцы  $\text{VB}_2$  массой  $\sim 20$  мг помещали в лодочку из платиновой фольги. Температуру в реакторе поддерживали с помощью терморегулятора ПТ200 с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Контроль температуры проводили цифровым прибором Ф266, снабженным хромель-алюмелевой термопарой. Максимальное время выдержки образцов при заданных температурах составляло 8 ч. Скорость потока

воздуха через реактор, обеспечиваемая компрессором, составляла 30 мл/мин. Увеличение массы вследствие окисления за данный период времени при заданной температуре определялась взвешиванием на аналитических весах ВЛР-200.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из следующей реакции окисления диборида ванадия:

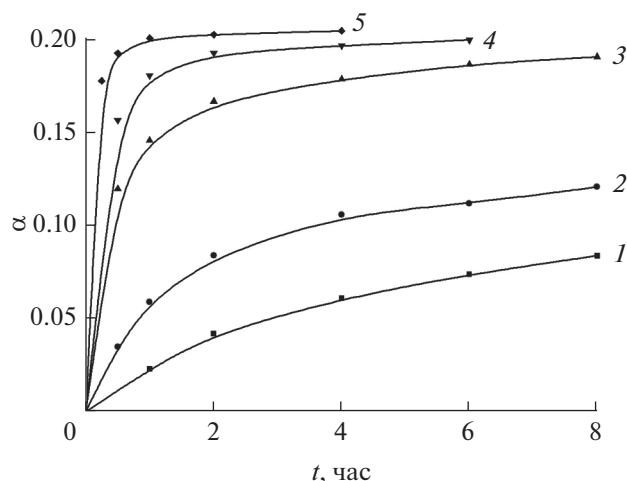


были рассчитаны степени превращения  $\alpha$ , представляющие реальное увеличение массы образца  $\text{VB}_2$  за данный период времени, отнесенное к максимально возможному по стехиометрии реакции (1).

Термодинамические расчеты состояния системы с исходным мольным составом  $\text{V} = 1, \text{B} = 2, \text{O} = 5.5$  в температурном интервале  $300\text{--}1000^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении в программе АСТРА-4 [6] показали, что практически единственными равновесными продуктами в конденсированной фазе являются  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Даже при  $1000^\circ\text{C}$  равновесные концентрации  $\text{V}_2\text{O}_4$  и  $\text{O}_2$  не превышают 0.7 и 0.4 мас. % соответственно, а при более низких температурах и вовсе пренебрежимо малы. То есть в рассмотренном интервале температур реакция (1) характеризуется высокой термодинамической вероятностью протекания с образованием оксида ванадия –  $\text{V}_2\text{O}_5$  и оксида бора –  $\text{B}_2\text{O}_3$  в конденсированном состоянии. На рис. 1 приведена термогравиметрическая диаграмма окисления наночастиц  $\text{VB}_2$  размером  $\sim 25$  нм в политермическом режиме при линейном нагреве от  $20$  до  $800^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 представлены кинетические кривые окисления  $\text{VB}_2$  при различных температурах, а на рис. 3 приведены рентгеновские штрих-диаграммы продуктов окисления наночастиц  $\text{VB}_2$  в изотермических режимах при температурах  $300, 350, 400, 450, 500^\circ\text{C}$ .

Из этих данных следует, что температура начала окисления наночастиц  $\text{VB}_2$  составляет  $180^\circ\text{C}$ , при температуре  $300^\circ\text{C}$  происходит незначительное увеличение массы образца, при неизменном его фазовом составе. При  $350^\circ\text{C}$  происходит заметное образование оксида ванадия. В интервале температур  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  происходит образование только оксида ванадия и оксида бора, однако в силу рентгеноаморфности оксида бора на дифрактограммах он не проявляется. Кинетические кривые окисления частиц порошка  $\text{VB}_2$  дисперсностью  $\sim 25$  нм (рис. 2) характеризуются существенно выраженной нелинейностью. Для образцов  $\text{VB}_2$  с указанными размерами частиц кинетические кривые хорошо описываются уравнением Авраами–Ерофеева:  $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt$  (где:  $\alpha$  –



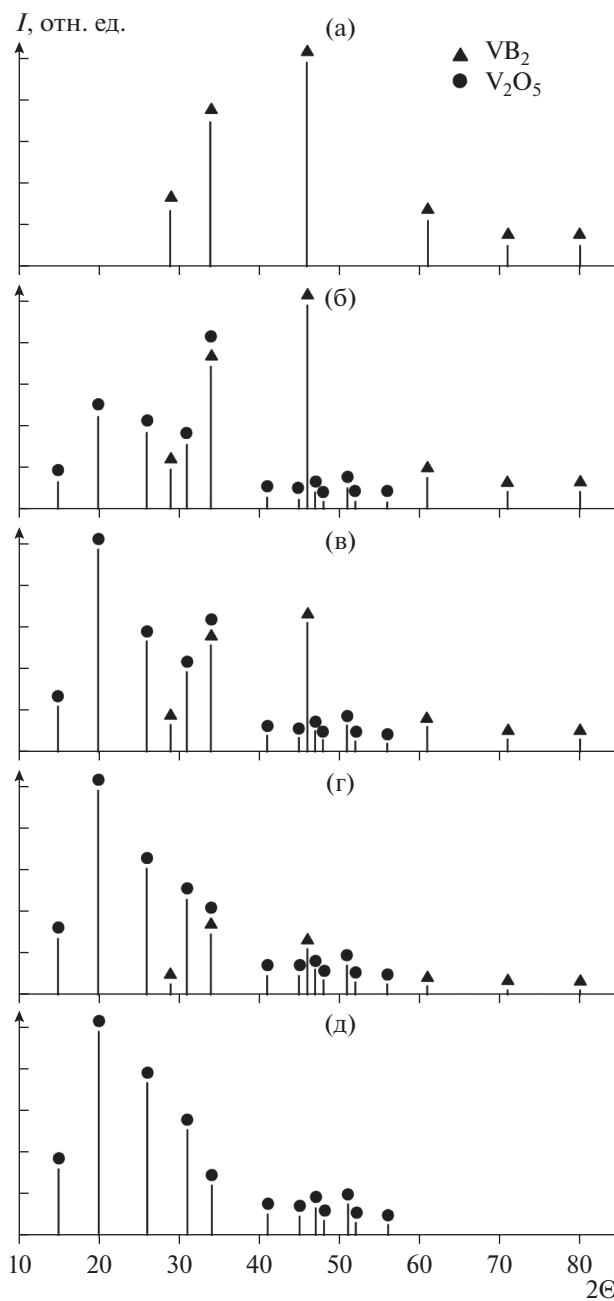
**Рис. 2.** Зависимость степени превращения  $\alpha$  от времени окисления частиц  $\text{VB}_2$  дисперсностью  $\sim 25$  нм при различных температурах: (1)  $300^\circ\text{C}$ , (2)  $350^\circ\text{C}$ , (3)  $400^\circ\text{C}$ , (4)  $450^\circ\text{C}$ , (5)  $500^\circ\text{C}$ .

степень превращения,  $k$  – константа скорости,  $t$  – время) при значении  $n = 1/2$ , характерном для гетерогенных процессов “газ–твердое тело”.

Для частиц  $\text{VB}_2$  дисперсностью  $\sim 25$  нм определены константы скорости реакции: 0.00102, 0.00395, 0.0249, 0.0583,  $0.154 \text{ ч}^{-1}$  при 300, 350, 400, 450 и  $500^\circ\text{C}$  соответственно. Оцененная из температурной зависимости констант скоростей при указанных температурах кажущаяся энергия активации реакции окисления наночастиц  $\text{VB}_2$  оказалась равной  $94 \pm 3$  кДж/моль. При этом следует учитывать, что на величину рассчитанной степени превращения при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  заметное влияние оказывает испарение образовавшегося  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Так, при 450 и  $500^\circ\text{C}$  после 2–3 часов выдержки масса образца определяется одновременным образованием продуктов реакции окисления (рост массы) и испарением  $\text{V}_2\text{O}_5$ , которое приводит к уменьшению массы. Последний процесс начинает преобладать с ростом температуры и времени выдержки и приводит к кажущемуся снижению расчетной степени превращения. Поэтому определение энергии активации с использованием уравнения Аврами–Ерофеева проводили по начальным участкам кривых, когда влиянием испарения  $\text{V}_2\text{O}_5$  можно пренебречь.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованном температурном интервале окисления ( $300\text{--}500^\circ\text{C}$ ) наночастиц  $\text{VB}_2$  размером  $\sim 25$  нм определены температура начала и максимальная температура окисления. Впервые вычислены константы скорости реакции окисления наноразмерного диборида ванадия и кажущаяся энергия реакции окисления  $\text{VB}_2$ . Оцененная из температурной зависимости констант скоростей при указанных температурах кажущаяся энергия активации реакции окисления наночастиц  $\text{VB}_2$  составляет  $94 \pm 3$  кДж/моль.



**Рис. 3.** Рентгеновские штрих-диаграммы продуктов окисления наночастиц  $\text{VB}_2$  дисперсностью  $\sim 25$  нм в изотермическом режиме при различных температурах: (а)  $300^\circ\text{C}$ , (б)  $350^\circ\text{C}$ , (в)  $400^\circ\text{C}$ , (г)  $450^\circ\text{C}$ , (д)  $500^\circ\text{C}$ .

Рис. 3. Рентгеновские штрих-диаграммы продуктов окисления наночастиц  $\text{VB}_2$ . Оцененная из температурной зависимости констант скоростей при указанных температурах кажущаяся энергия активации реакции окисления наночастиц  $\text{VB}_2$  составляет  $94 \pm 3$  кДж/моль.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 с использованием

оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.* // Высокотемпературные бориды. Челябинск: Металлургия, 1991. С. 368.
2. *Carenco S., Portehault D., Boissiere C. et al.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7981.
3. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* // Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Heidelberg: Springer, 2016. P. 107.
4. *Руднева В.В., Галевский Г.В.* // Изв. ВУЗ. Цвет. Металлургия. 2007. № 2. С. 59.
5. *Коробов И.И., Ковалев Д.Ю., Калинин Г.В. и др.* // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 135.
6. *Трусов Б.Г.* Дисс. докт. техн. наук. М.; МГТУ, 1984. С. 292.