

УДК: 661.68;666.76;546

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БОРИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ**Д.С.Абдулкаримова¹, З.А. Мансуров², О.Одавара³, А.С. Рогачев⁴**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, e-mail: abd.danara@mail.ru²Институт Проблем Горения, 050012, г.Алматы, ул.Богенбай батыра, 172³Токийский Технологический Институт, Токио, Япония⁴Институт Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения, Черноголовка, Россия**Аннотация**

В данной работе представлены основные характеристики и свойства наиболее применяемых боридов металлов. Проведен анализ перспективных методов их получения и применения в науке и технике. Представлен общий взгляд на некоторые направления, опубликованные в последние годы, описаны наиболее важные результаты.

Ключевые слова: бориды, металлы, тугоплавкие соединения, огнеупоры

Введение

Развитие новой техники во многом связано с созданием новых материалов, способных работать в условиях высоких скоростей, температур, механических нагрузок, при воздействии агрессивных сред. Чтобы удовлетворять этим требованиям, материалы должны обладать сложным комплексом физико-механических, химических и других специальных свойств. При разработке таких материалов в последнее время внимание исследователей привлекают бескислородные тугоплавкие соединения, среди которых важное место занимают бориды металлов и сплавы на их основе. Соединения металлов с бором – бориды – представляют важный и обширный класс неорганических соединений, отличающихся тугоплавкостью, высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, а также металлоподобностью, выражающейся в их высоких электро- и теплопроводности, магнитных свойствах, в специфической электронной структуре. Широкие возможности и многовариантность комбинирования связей Me – Me, Me – В и В – В обеспечивают многообразие боридных фаз и варьирования их физических, химических и прочностных свойств. Это существенно отличает бориды от карбидов и нитридов, где число устойчивых фаз в широких областях гомогенности [1].

Бориды и другие тугоплавкие соединения бора находят все более широкое использование в промышленности и технике. Высокая твердость позволяет применять их как абразивы, обеспечивающие при обработке пластичных

металлов и сплавов более высокую чистоту поверхности, чем шлифование синтетическим алмазом. Высокая жаропрочность некоторых боридов делает их перспективными компонентами жаропрочных сплавов, особенно композиционных материалов, армированных боридными волокнами или дисперсноупрочненными боридами. Широко известны огнеупорные свойства некоторых боридов, особенно диборида циркония и керметов на его основе, отличающихся высокой стойкостью против действия расплавленных сталей, чугунов и других металлов и сплавов, что позволяет изготавливать из боридов защитные чехлы термпар и собственно термпары, а также различные футеровочные, электродные и иные подобные материалы и детали металлургических печей. Еще более широко распространено использование боридов-лантоноидов в электронике (особенно гексаборида лантана) в связи с их низкой работой выхода, высокими плотностями снимаемых токов и стойкостью против ионной бомбардировки. Бориды никеля и некоторые другие бориды успешно используются в качестве катализаторов в процессах гидрирования и иных реакциях органического синтеза [1, 2].

В настоящее время становится возможным получение новых наноструктурных наноматериалов с улучшенными физико-механическими характеристиками и размером зерна от 5 до 100 нм. Наноструктурные покрытия на основе боридов и боронитридов переходных металлов вызывают повышенный интерес благодаря высокой твердости, термостабильности и стойкости к окислению при высоких температурах. Достаточно много работ посвящено исследованию, боридных и боронитридных пленок

титана, хрома, циркония и ванадия [3-6]. Изучение боридов приобретает принципиально новые направления, связанные с получением этих соединений высокой степени частоты, в монокристаллическом виде, заданной дисперсности.

1. Основные характеристики и свойства боридов

Изолированный атом бора имеет конфигурацию валентных электронов $2s^2p^2$; эта энергетически неустойчивая конфигурация стремится при образовании, как элементарного бора, так и его соединений преобразоваться в энергетически более устойчивую $2s^2p^2$ за счет одноэлектронного $s \rightarrow p$ -перехода; последняя склонна к достройке до наиболее устойчивой, возможной для бора конфигурации $2s^2p^3$. Таким образом, бор в соединениях с металлами, обычно обладающими донорными свойствами, является сильно выраженным акцептором электронов, что определяет как кристалличе-

скую и электронную структуру боридов, так и их свойства. Высокие акцепторные свойства бора в первую очередь вызывают образование ковалентных связей между его атомами не только в элементарном боре, но и в боридах, где в их формировании участвуют не одни валентные электроны бора, но и металлов – партнеров по соединениям. Это приводит к образованию структурных элементов из атомов бора, тем более сложных, чем меньшее число электронов атомов металла-партнера может принимать участие в образовании связей В – В, тем более выражены непосредственные обмены валентными электронами между атомами собственно бора. Поэтому образование боридных фаз с каркасными структурными элементами из атомов бора характерно для гексаборидов MeB_6 , додекаборидов MeB_{12} [7, 8]. На рисунке 1 (а, б) представлена кристаллическая структура диборида хрома, в которой слои атомов бора и хрома расположены слоями друг над другом.

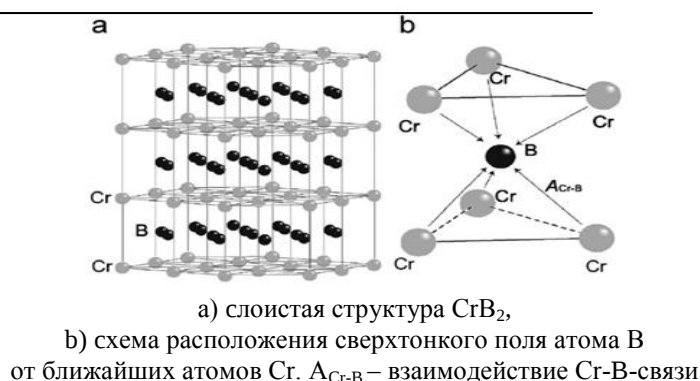


Рис. 1 – Кристаллическая структура диборида хрома

Бориды, как и карбиды и нитриды, являются соединениями нестехиометрического состава, который можно выразить следующими формулами: Me_4B , Me_2B , MeB , Me_3B_4 , MeB_2 , MeB_6 (например, TiB , TiB_2 , VB , VB_2 , CrB , CrB_2 , MnB , MnB_2 и др.). Состав боридов зависит от условий получения, чем больше бора содержится в бориде, тем сложнее их состав. Так, в соединениях типа Me_4B , Me_3B , Me_2B атомы бора изолированы друг от друга. При увеличении количества бора в соединениях образуются связи бор-бор, и в бориде Me_3B_2 существуют пары атомов бора. При составе MeB такие пары образуют простые зигзагообразные цепи, а в случае Me_3B_4 – двоянные цепи. В структурах боридов MeB_2 и Me_2B_5 обнаружены двухмер-

ные сетки (шестиугольные кольца), а при еще больших содержаниях бор (например, MeB_4 , MeB_6 , MeB_{12} и др.) его атомы образуют трехмерные сетки (d-элементы). На рисунке 2 изображены некоторые типичные фрагменты структур боридов. Атомы бора могут присутствовать в форме единичных атомов, их пар, а также формировать зигзагообразные линейные структуры (TiB), плоские одномерные и двумерные гексагональные сетки (рис. 2 а, б) [9-14]. Диборидам переходных металлов MB_2 , присущи слоистые кристаллические структуры типа AlB_2 (рис. 2 с, d) [11-15]. В этих структурах чередуются слои гексагональных сеток атомов В и М. В структуре TiB (рис. 2 б) атомы бора образуют зигзагообразные цепи, а не слои и сетки [13].

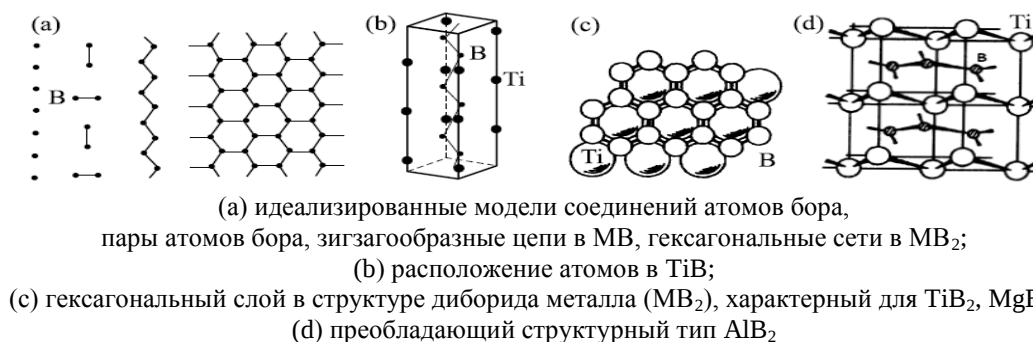


Рис. 2 – Структуры некоторых боридов:

В отличие от многих фаз внедрения (карбидов, нитридов, оксидов переходных металлов), которые относятся к классу так н. «сильно нестехиометрических» соединений [16], для большинства низших боридов металлов (MB₂, MB и M₂B) в равновесном состоянии отклонение их составов от формально стехиометрических ($B/M = 2, 1$ и $1/2$) крайне мало [17-23]. Поэтому эффекты нестехиометрии как при обсуждении экспериментальных данных, так и в теоретических моделях боридов часто игнорируют. Тем не менее, имеются сообщения [17-23] о синтезе ряда боридов, имеющих несте-

хиометрические составы. Примеры, приводимые в таблице 1, показывают, что эти системы можно разделить на две группы. В первую (группа А) войдут так называемые «сверхстехиометрические» бориды, содержащие "избыток" бора по сравнению с соответствующими комплекными фазами. Таковыми являются, например, MoB_{2.021}, TiB_{2.02}, TaB_{2.03} – по отношению к комплекным диборидам MB₂. Вторую группу (В) составляют «субстехиометрические» бориды с "недостатком" бора – например, NbB_{1.975}, MoB_{1.65} и другие [16].

Таблица 1 – Некоторые нестехиометрические бориды металлов

Группа А	Группа В
MoB _{2.15}	NbB _{1.975}
TiB _{2.02}	NbB _{1.875}
TiB _{2.056}	MoB _{1.65}
AlB _{12.031}	MoB _{3.8}
TaB _{2.03}	

2. Различные методы синтеза и технологии получения боридов

Процессы металлотермии

Теоретические основы процесса металлотермии подробно изложены в работах Г. В. Самсонова [1]. Возможность прохождения той или иной металлотермической реакции (в зависимости от металла-восстановителя), степень полноты и скорости восстановления обычно оцениваются по величине термичности, рассчитываемой как отношение теплового эффекта реакции к весу шихты. Для нормального хода алюминотермической реакции значение термичности составляет 2,3 кДж/г шихты. Это величина практически действительна и для других восстановителей. Механизмы процессов, протекающих при металлотермии, достаточно сложны и многообразны. Первая стадия

заключается в инициировании высокотемпературного окисления (горения) металлов-восстановителей поджиганием их порошков. В процессе горения металла-восстановителя происходит восстановление оксидов металлов и бора до элементов, которые, реагируя и образуя борид, смещают восстановительные реакции в сторону образования металла. Одновременно с этими процессами возможно растворение и взаимодействие компонентов бориды в расплаве шлаков и взаимодействие восстановленных элементов с кислородом и азотом воздуха.

Метод восстановления металлосодержащих и борсодержащих веществ углеродом либо металлом-восстановителем положен в основу промышленного производства боридов. Эволюция развития этого метода шла по пути повышения чистоты синтезируемых бо-

ридов и расширения ассортимента исходных реагентов. В качестве металлосодержащих веществ используют оксиды металлов, их бораты, либо карбонаты, в качестве борсодержащих материалов применяют карбид и оксид бора, борную кислоту либо чистый бор [1, 2]. В работе [24] при получении карбидов и боридов переходных металлов методами восстановления из окислов в восстановительной среде в печах с графитовыми нагревателями содержание получаемого продукта не превышает 95–98%. Основными примесями являются остатки непрореагировавшей шихты, побочные продукты, образующиеся в процессе синтеза, и загрязнения, вносимые при смешивании исходных материалов. Например, диборид титана, полученный борокарбидным методом, по реакции 1



имеет следующий химический состав, % мас.: Ti – 67.0, B_{общ} = 29.9, C_{общ} — 0.34, Fe – 0.7, Ni – 0.6, Al – 0.15, N – 0.17, O – 0.9 и содержит кроме основной фазы TiB₂ малые количества TiO₂, B₄C, C_{общ}, B₂O₃, Fe и Ni.

Метод ионного осаждения

Метод, основанный на взаимодействии газообразных или легколетучих соединений металла и бора в присутствии водорода, известен давно как метод осаждения из газовой фазы. В настоящее время этот метод заслуживает особого внимания в связи с возможностью получения высокочистых и дисперсных порошков боридов. Газофазный метод сложен и представляет собой сумму большого количества физических и химических процессов. Механизм образования боридов по этому методу заключается в переходе твердых и жидких исходных веществ в газообразное состояние, в пиролизе или восстановлении химических соединений, содержащих металл, бор либо оба компонента одновременно, до ионного или атомарного их состояния, в газофазной и гетерофазной диффузии компонентов к реакционной зоне, в непосредственном химическом взаимодействии между ними с образованием соответствующего бориды, как в газовой фазе, так и на поверхности осаждения (подложке) в отводе через газовую фазу побочных продуктов реакции и, наконец, в гетерогенном зародышеобразовании и росте кристаллов бориды [2].

В работе [26] двумя методами ионного осаждения: ВЧ-магнетронного нереактивного распыления (ВЧНРМР), конденсации и ионной бомбардировки (КИБ), различающимися степенью ионизации и энергией ускоряемых ионов, были получены наноструктурные нанопленки соединений на основе переходных металлов на разных подложках. В качестве последних выбраны монокристаллы (111) Si, (100) NaCl и поликристаллические пластинки из переходных металлов. В качестве мишеней взяты Ti и спеченные диски VB₂, ZrB₂, TaB₂. Реактивным газом служил азот; рабочим — Ar⁺. Перед распылением мишени камера откачивалась до давления $5.6 \cdot 10^{-4}$ Па. Масс-спектрометрия показала, что массовая доля Ar⁺ в спектре газа составляла 96.05%, суммарная доля бискислородных примесей — 1.65% и общая доля кислородсодержащих соединений — 2.3%. Давление остаточных газов в напылительной камере составляло $\sim 10^{-3}$ Па. В результате выбранного оптимального режима распыления на подложке образовывались пленки боридных и нитридных фаз толщиной соответственно ~ 3200 и ~ 8600 нм с переходным слоем толщиной ~ 100 нм, состоящим из соединений бора и азота с атомами соответствующих подложек. При образовании пленок бориды в методе ВЧНРМР основным лимитирующим процессом является доставка распыляемого вещества на поверхность конденсации. Поэтому главным фактором, определяющим фазо- и структурообразование напыляемых пленок, является энергия конденсирующихся на поверхности подложки атомов, которая предопределяет и механизм роста пленок, пересыщение и упругие напряжения.

В работе [27] методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, рентгенографирования фотометодом, вторичной ионной масс-спектрометрии исследованы структуры, субструктуры и состав пленок дибориды гафния, полученных нереактивным ВЧ-магнетронным распылением. Показано влияние знака и величины потенциала смещения, приложенного к подложке, на структуру формирующихся покрытий. Покрытия получали на подложках из стали с использованием метода нереактивного ВЧ-магнетронного распыления горячеспеченной порошковой мишени HfB₂ в среде аргона. Слоистая структура конденсирующейся пленки является причиной возникновения заметного сопротивления на пути отвода тепла от поверхности роста через подложку.

ку. Температура адсорбционного слоя может многократно увеличиваться, приводя к снижению величины переохлаждения и увеличению подвижности атомов. Как следствие, в процессе роста на первый план выходят другие факторы — поверхностное натяжение, ориентация температурных полей, когезия, адгезия и др., в результате чего изменяется характер роста пленки.

Газофазный метод широко используется как при получении различных покрытий, так и при выращивании монокристаллов.

Получение монокристаллов боридов кристаллизацией из газовой фазы

Выращивание монокристаллов и тонких слоев металлических боридов из газовой фазы имеет то важное преимущество, что процессы осуществляются при умеренных температурах

(1000...1500 °С) и могут найти применение к инконгруэнтно плавящимся соединениям [1, 2]. Химическое осаждение из пара — техника роста, основанная на конденсации материала из паровой фазы. Материал, из которого будет формироваться пленка, получают из реактивных газов (прекурсоров), которые транспортируются несущими газами в горячую зону камеры роста, где они термически распадаются на радикалы. Некоторые радикалы распадаются на подложку, распространяясь по ее поверхности, и, в конечном счете, связываются с другими радикалами или повторно распадаются. Рост пленки должен быть неравновесным кинетическим процессом. Реактивные газы должны иметь высокую чистоту для того, чтобы уменьшить степень загрязнения выращенной пленки.

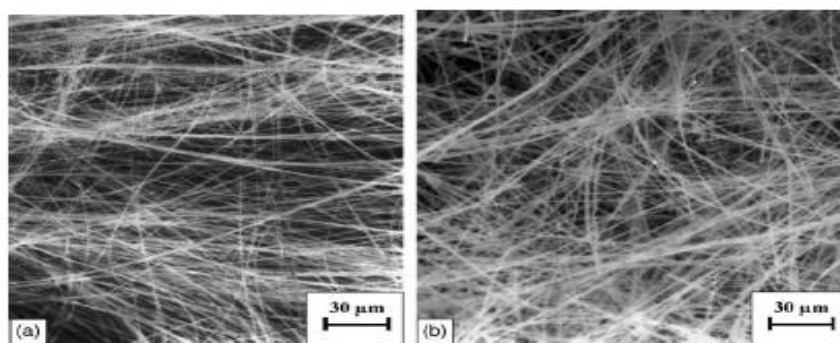


Рис. 3 — Нитевидные кристаллы диборидов циркония (а) и гафния (b)

Авторами работы [28] были получены нитевидные кристаллы субмикронного размера дибориды титана, циркония и гафния. Длина волокон составляла 0,4-0,8 микрон (рисунки 3).

Получение монокристаллов боридов кристаллизацией из расплава

Выращивание из расплава — наиболее производительный метод получения монокристаллов тугоплавких соединений. Высокие температуры плавления большинства боридов и большая реакционная способность их расплавов по отношению к платине и другим тугоплавким металлам исключают применение обычных тигельных способов выращивания кристаллов. Несмотря на все эти трудности для некоторых особо важных в практическом отношении боридов с конгруэнтным характером плавления разработаны методики выращивания монокристаллов значительных размеров. Наиболее подробно исследованы условия по-

лучения монокристаллов гексаборида лантана [2].

Получение монокристаллов боридов из раствора в расплаве

В последние годы довольно широкое развитие нашел метод получения монокристаллов тугоплавких соединений из растворов в расплавах. Сущность метода заключается в спонтанной или управляемой кристаллизации соединений из металлических, солевых и гидротермальных растворов. Основные преимущества этого метода перед другими — низкие температуры процесса, возможность получения кристаллов с правильным габитусом и кристаллов инконгруэнтно плавящихся соединений. В подавляющем большинстве случаев растворителем служит алюминий, с которым переходные металлы образуют большое число довольно прочных соединений — алюминидов, а бор взаимодействует с алюминием с образованием боридов алюминия (AlB_2 , AlB_{12}). Реже приме-

няют в качестве металла-растворителя металлы подгруппы железа, а также другие металлы (цинк, кадмий) [2].

Плазмосинтез

В последние годы серьезно развивается плазмохимический синтез, осуществляемый в условиях низкотемпературной плазмы и СВЧ разряда. В плазме могут успешно протекать такие методы, как синтез из простых веществ, взаимодействие оксидов и летучих соединений металлов с неметаллами, в том числе с бором. Спеканием в плазме искрового разряда смесей порошков В и Ti получена керамика TiB_2 с однородной микроструктурой. Результаты показали, что подача электричества является необходимым для достижения большого количества равномерно распределенных точек зажигания смеси, гарантирующего, что самораспространяющаяся реакция будет одновременно идти во всем объеме керамики. Обсуждено влияние электрического тока добавки Mg и скорости нагрева на плотность и микроструктуру керамики [29].

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

Одним из перспективных методов получения тугоплавких соединений является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, отличающийся малой энергоемкостью, простотой, быстротой прохождения процесса. Кроме того, СВС дает возможность регулирования размера частиц и структуры, синтезированных образцов, что является важным при получении нанопроductов. В указанных процессах происходит безотходный химический синтез тугоплавких соединений боридов, карбидов и других, которые составляют основу широкого класса современных неорганических материалов, способных работать в экстремальных условиях [30]. Синтез боридов непосредственно из элементов – один из самых удобных методов, обеспечивающих наиболее точный состав и максимальную степень чистоты боридов. В основе синтез боридов из простых веществ по способу спекания, горячего прессования, осуществляемого при температурах ниже температур плавления исходных веществ, лежит твердофазное взаимодействие. При этом стадией, определяющей параметры процесса, является диффузия бора в металл через слой образующегося продукта. Длительность процесса боридообразования и темпера-

тура взаимодействия связаны экспоненциальной зависимостью: $1/\tau = Ae^{-Q/kT}$, где τ – время, необходимое для гомогенизации соответствующей фазы при температуры T; A – константа; Q – энергия активации диффузии; k- постоянная Больцман. Необходимо отметить, что энергия активации диффузии в значительной мере зависит от тех физико-химических констант боридов, которые связаны с прочностью их кристаллических решеток (температура плавления, теплота образования, энергия решетки, микротвердость, характеристическая температура Дебая и пр.). При получении боридов в расплаве металла температура процесса, как правило, не превышает температуру кипения металла. Согласно данным, процесс протекает в растворителе с образованием химических соединений, либо без образования таковых; нестационарная диффузия атомов металла и неметалла либо их соединений с растворителем; непосредственное взаимодействие этих атомов или молекул (ионов) между собой с образованием молекулы бориды [1, 2].

Получение боридов металлов методом высокотемпературного синтеза (СВС) находит все большее применение во многих отраслях народного хозяйства, однако их использование в чистом виде для машиностроения и металлообработки затруднено в силу высокой хрупкости и хладноломкости. Поэтому в последнее время большое внимание уделено технологии получения композиционных материалов на основе боридов, одно из направлений которой предполагает их жидкофазное спекание с металлической связкой [31]. В ИСМАН разработана СВС-технология с восстановительной стадией получения таких борсодержащих порошков, как BN, TiB_2 , B_4C , $B_{13}C_2$, $TiB_2-Al_2O_3$, $B_4C-Al_2O_3$ и другие с использованием в качестве исходных реагентов оксидов соответствующих элементов и магния или алюминия в качестве металла-восстановителя. Технические характеристики борсодержащих порошков марки СВС не уступают лучшим печным аналогам, а по большинству показателей превышают их. При этом себестоимость СВС-порошков в 1,2-3,0 раза ниже, чем у аналогов [32].

Казахстанскими учеными и исследователями методом СВС непосредственно из боратовой руды, а также из отходов, содержащих борогипс были получены керамические материалы, содержащие бориды титана и оксид алюминия [33]. Также композиционные соединения $TiB_2-Al_2O_3$ были получены в работе [34],

где в качестве исходных компонентов использовались оксид бора (III), оксид титана (IV) и алюминий.

В работе [35], рассматривается получение керамических материалов на основе боридов хрома и титана методом СВС-компактирования из шихты, которая предварительно механически активируется. Применение МА позволяет осуществлять СВС-процесс в низкотемпературных системах — таких, как $\text{Mo} - \text{B}$, $\text{Cr} - \text{B}$ [36]. По результатам исследования синтезированы крупногабаритные образцы диаметром 125 мм на основе боридов хрома составов $\text{Cr} - 29,4\% \text{ B}$, $\text{Ti} - 30\%$, $\text{Cr} - 9,8\% \text{ B}$ и $\text{Ti} - 40\% \text{ Cr} - 8,4\% \text{ B}$. Добавление титана в реакционную шихту позволило снизить остаточную пористость с 6% в смеси $\text{Cr} - \text{B}$ до 2% в $\text{Ti} - \text{Cr} - \text{B}$, что привело к росту эксплуатационных свойств.

Формирование соединений $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NbB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в естественных условиях с широким спектром фазового состава было проведено в работе [37] методом СВС, включая термитные реакции различных типов. Термитные смеси Al-TiO_2 и $\text{Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ были введены в систему сгорания Ti-B для формирования соединения $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, в рамках которого повышение содержания Al_2O_3 в термитной смеси понизило температуру реакции и скорость распространения фронта горения (волны горения). Это означает, что термитная реакция Al с TiO_2 понижает экзотермичность всего процесса СВС. В синтезе соединения $\text{NbB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ две термитные смеси $\text{Al-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Al-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ были добавлены к системе сгорания Nb-B и было обнаружено, что обе эти смеси увеличивают

температуру горения и скорость распространения фронта горения. Это происходит из-за высоко экзотермической природы термитной реакции между Al и Nb_2O_5 . Для обоих видов соединений авторами было установлено, что применение B_2O_3 в качестве одного из термитных реагентов эффективно улучшает формирование продукта. Образцы, где применялась термитная смесь $\text{Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, обладали чуть большей скоростью распространения фронта горения чем термитная смесь Al-TiO_2 и более широким спектром состава, что показывает лучший уровень устойчивости реакции (Рисунок 4).

Авторы предполагают, что это могло быть вызвано за счет формирования жидкой фазы B_2O_3 , которое улучшило контакт между реагентными частицами и способствовало воспламенению и повышению уровня реакции [38]. В соответствии с последовательностью формирования TiB_2 [39-41] и результатами рентгенографии (XRD) синтезированных продуктов в работе [38] был предложен следующий механизм реакции для синтеза соединений $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ниже приведены этапы реакции, необходимые для формирования соединений $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе СВС (2-5).

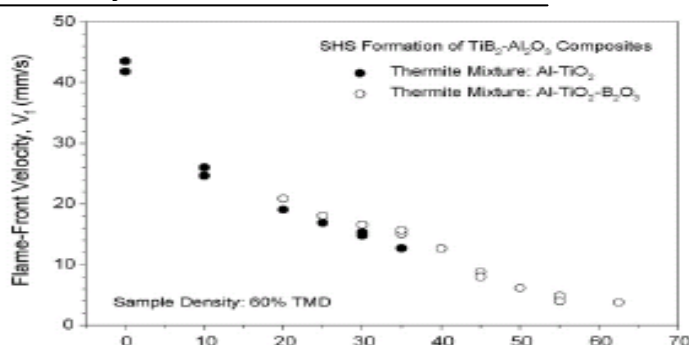
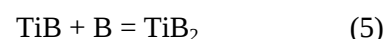
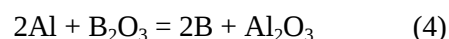
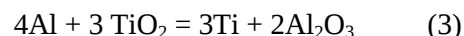


Рис.4 – Изменение скорости распространения фронта горения в процессах СВС, включающих две различные термитные смеси с содержанием Al_2O_3 в соединении $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Взаимодействие Ti с B является первым шагом реакции 2, который приводит к формированию TiB и запускает реакцию замещения между термитными реагентами по реакции 3 и 4. Затем промежуточная фаза борида TiB пре-

образуется в TiB_2 через дальнейшую реакцию с B (реакция 5).

В работе [42] керамический порошок TiB_2 синтезировали используя смесь $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Mg}$. Исследовали влияние добавки TiB_2 в каче-

стве разбавителя на процесс синтеза в режиме горения. Результаты термодинамических расчетов и эксперименты показали, что увеличение содержания TiB_2 с 0 до 20 мас. % снижает адиабатическую температуру с 3100 К до 2896 К и температуру горения с 2139 К до 1621 К, соответственно. Размер частиц и полуширина кривой распределения частиц по размерам также возрастали при увеличении содержания TiB_2 , MgO и некоторых промежуточных фаз. Продукты полученные после обработки кислотой, в основном содержали TiB_2 , TiO_2 и TiN , при этом содержание в них кислорода составило 7,77 мас. %.

В работе [43] рассмотрены процессы высокотемпературного связывания в порошковом композите диборид титана-оксид алюминия, представляющего интерес в качестве материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера. Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия использованы для изучения образования поверхностных и пограничных фаз. Определяющую роль в процессах связывания зерен порошковой смеси в монолитное тело играет борный ангидрид – продукт окисления TiB_2 – и синтезируемые при термообработке сложные оксиды – бораты алюминия $Al_4B_2O_9$ и $Al_{18}B_4O_{33}$. Электросопротивление материала с относительной плотностью 0,60 – 0,62 резко снижается с ростом температуры обжига, но выше 1200 К изменяется слабо, принимая значения в пределах $(1-3) \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Прочность на сжатие при этом достигает 100-150 МПа. Авторами было установлено, что результаты способствуют обоснованному анализу процессов, происходящих при работе катода из неспеченных композитов на основе диборида титана.

Авторами и сотрудниками [44] проведено исследование структуры композиционной керамики TiB_2 - CrB_2 , TiB_2 - W_2B_5 и проанализирована связь структуры с твердостью и прочностью. Ими было установлено, что: 1) в квазибинарных системах TiB_2 - W_2B_5 и TiB_2 - CrB_2 , при образовании твердого раствора доминантной структурой является TiB_2 -фаза; 2) анизотропное изменение периодов a и c при образовании твердого раствора $(Ti, W)B_2$ может быть вызвано конкирирующим влиянием растворенных атомов вольфрама в избыточной концентрации атомов бора; 3) повышение температуры горячего прессования, приводящее к формированию однофазных твердых растворов, хотя и способствует получению более плотных кера-

мических материалов, но и обеспечивает оптимизации их прочностных характеристик.

Порошки BN , TiB_2 , $B + Mg_3B_2$, полученные по магнийтермической СВС-технологии, по характеристикам не уступают порошкам, изготовленным по технологиям порошковой технологии [35]; при этом их стоимость в 1,5 – 3,0 раза ниже, чем аналогов. По этой же технологии был получен «термобор» (80% B , $\leq 14\%$ Mg), который успешно заменяет дорогостоящие элементный бор и полиборид магния во многих процессах и технологиях при производстве изделий из боридной керамики. Борсодержащие СВС-материалы предназначены для использования в качестве биозащиты в ядерной технике, абразивных порошков и паст, жаропрочных керамических изделий, твердых смазок (BN гексагональный) и присадок к маслам [1-4, 35].

В работе [45] предложен метод синтеза тугоплавких соединений редкоземельных металлов $R_3M MB_2$ в два этапа. Первый этап – высокотемпературный синтез из элементов при высоких давлениях, второй этап – дополнительный отжиг в среде аргона. Получены образцы диборидов тербия, эрбия, тулия и лютеция с содержанием посторонних фаз не более 3%. Высокие давления являются мощным средством воздействия на структуру и свойства тугоплавких соединений, на направление и скорость химических реакций [46, 47]. Например, для боридов переходных металлов IV группы показано, что наибольшей энергетической устойчивостью при давлениях до 10 ГПа обладают дибориды [46]. При этом установлено, что под влиянием высоких давлений увеличивается растворимость бора в дибориде как за счет заполнения вакансий в борной подрешетке, так и путем внедрения атомов бора в металлические слои. Спекание под высоким давлением позволяет сформировать мелкодисперсную структуру диборидов и улучшить их физико-механические свойства [46-48]. Образование твердых растворов на основе металлоподобных боридов под высоким давлением приводит к повышению их твердости [48].

В самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, как и в порошковой металлургии, важную роль играют размеры частиц реагентов и продуктов. В этом отношении СВС тесно связан с нанотехнологией. Уменьшение размеров частиц является актуальной задачей, так как размерные эффекты существенно влияют как на сам процесс СВС, так и на свой-

ства получаемых материалов. В работах [49, 50] были предприняты попытки теплового воздействия на продукт горения с целью получения материалов с наноразмерной структурой. Так, авторы работы [50], осуществляя закалку горящего образца ($Ti + 2B$), получали зерна продукта TiB_2 разного размера в зависимости от положения фронта горения. Рост зерен происходил очень быстро, и их размер менялся на порядок.

Наиболее эффективно на процессы СВС наноразмерных материалов (порошков) влияют механические воздействия. Механическая активация (МА) реагентов перед проведением СВС-процесса является очень важной стадией. Она приводит к увеличению химической активности обрабатываемых частиц за счет повышения их дефектности и/или увеличения реакционной поверхности (за счет уменьшения размеров частиц) [48]. Получению наноразмерных композитных порошков состава $TiB_2 - TiAl_3$ из порошков Ti , Al и TiB_2 посвящена работа [51]. Перед проведением СВС смеси порошков $Al - 50$ ат. % Ti и $Al - 25$ ат. % $Ti - 10$ об. % TiB_2 сначала подвергали механической активации в шаровых мельницах, затем нагревали со скоростью $0.33 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ и выдерживали в вакууме при разных температурах. После этого механические смеси подвергали воздействию импульсов электрического тока, прессовали в вакууме под давлением и нагревали до температуры спекания. Наноразмерные зерна TiB_2 составляли порядка 25 нм. Авторами работы [52] методом синтеза горения были получены композиционные порошки на основе TiB_2 и Al из порошковой смеси Ti , Al и B , размер зерен TiB_2 после синтеза составлял $< 0.5 \text{ }\mu\text{m}$.

Пористая керамика с улучшенными механическими свойствами была получена спеканием в вакууме без приложения давления [53]. Микроструктура пористой керамики характеризуется усиленным ростом перемычек приписывается селективному нагреванию частиц TiB_2 разных размеров. Пористая керамика, полученная высокотемпературным спеканием, имеет более высокую прочность при изгибе и трещиностойкость. Улучшенные механические свойства обусловлены усиленным ростом перемычек за счет поверхностной диффузии.

3. Применение боридов в науке и промышленности

Борсодержащие СВС-материалы предназначены для использования в качестве биоа-

щиты в ядерной технике, абразивных порошков и паст, жаропрочных керамических изделий, твердых смазок и присадок к маслам (гексагональный BN обладает прекрасными антифрикционными свойствами) [32]. СВС-технологии производства порошков BN, TiB_2 , B_4C , $B_{13}C_2$ были внедрены на предприятиях России, а на опытном производстве ИСМАН выполняются заказы по поставкам порошка BN высокой чистоты. СВС-производство порошка BN внедрено также на заводе фирмы "SHS Ceramics" в Испании.

В Приморском производственном объединении "Бор" г.Дальнегорск Приморского края, совместно с ИСМАН была осуществлена разработка и внедрение магнийтермического СВС-процесса в системе B_2O_3-Mg для синтеза борсодержащего продукта "термобора". Этот продукт представляет собой смесь элементарного бора с боридами магния, и его состав (бор общий не менее 80,0; магний общий не более 14,0% мас.) условно можно представить формулой MgB_{14} . Во многих процессах "термобор" успешно заменяет более дорогостоящие и дефицитные элементарный бор или полиборид магния – например, в производстве керамических втулок-изоляторов на основе BN методом СВС-газостатирования.

В Уральском научно-исследовательском химическом институте с опытным заводом (УНИХИМ с ОПЗ), г.Екатеринбург, борный ангидрид B_2O_3 также использован в качестве сырья для синтеза бора и борсодержащих соединений по технологии СВС-М. Отработана и внедрена технология производительностью 2-5 тонн/год для порошков TiB_2 , ZrB_2 , $(TiCr)B_2$, BN, B_4C и B (аморфный и кристаллический). Содержание основного вещества в борсодержащих соединениях составляет 93-98% мас., содержание бора в боре аморфном – 85-94% при дисперсности порошка 0,005-0,01 мм, а в боре кристаллическом – 90-99% при дисперсности порошка менее 0,1 мм и в кусках менее 30 мм. Технология СВС-М обеспечивает уменьшение потребления электроэнергии в 10 раз по сравнению с промышленными печными технологиями, а также более высокую чистоту продуктов.

В Китае организовано СВС-производство порошка TiB_2 мощностью 10-30 тонн в год для спекания электропроводных испарительных тиглей и других изделий. До этого в Китае не было производства товарного порошка TiB_2 . В США создано производство высококачествен-

ных композитных порошков $TiB_2-Al_2O_3$ по технологии СВС с алюминотермическим восстановлением. Мощность производства – 400 тонн/в год. СВС порошки дешевле, легче уплотняются и дают более качественный продукт, чем порошки $TiB_2-Al_2O_3$, полученные традиционным карботермическим методом.

Заключение

Бориды представляют исключительно перспективный класс тугоплавких соединений, так как широкие возможности и многовариантность комбинирования связей $Me - Me$, $Me - B$ и $B - B$ обеспечивают многообразие боридных фаз и варьирования их физических, химических и прочностных свойств. Это существенно отличает бориды от карбидов и нитридов, где число устойчивых фаз значительно более ограничено.

В статье рассмотрены основные характеристики и свойства боридов металлов, физические возможности, различные методы синтеза, проанализированы их достоинства и недостатки, приведены основные области применения в науке и технике. Одним из перспективных методов получения тугоплавких соединений является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, отличающийся малой энергоемкостью, простотой и быстротой прохождения процесса. Кроме того, СВС дает возможность регулирования размера частиц и структуры, синтезированных образцов, что является важным при получении нанопроductов. Развитие методов и научных основ создания материалов с заданными свойствами с сочетанием использования многообразия свойств боридных фаз позволит существенно расширить арсенал современного материаловедения и обеспечить разработки в различных областях современной техники.

Литература

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.Н., Неронов В.А. Бориды. – М., 1975. – 376 с.
2. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д., Трефилов В.И. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, 1991. – 367 с.
3. Pierson J.E., Billard A., Belmonte T. et al. // *Thin Solid Films*. -1999. Vol. 347. - P. 78.
4. Pierson J.F., Belmonte T., Michel H. // *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 133{134. P. 301.
5. Zhon M., Noze M., Makino Y., Nogi K. // *Thin Solid Films*. -1999. Vol. 234. - P. 343.
6. Zhon M., Noze M., Makino Y., Nogi K. // *Thin Solid Films*. -2000. Vol. 359. - P. 165.
7. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений, М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
8. Michioka C., Itoha Y., Yoshimura K., Watabe Y., Kousaka Y., Ichikawa H., Akimitsu J. NMR studies of single crystal chromium diboride // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2007(310). - P. 620–622.
9. Швейкин Г.П., Ивановский А.Л. // *Успехи химии*. -1994(63), - P. 751.
10. А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин, Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения, Екатеринбург: Изд. «Екатеринбург», 1997.
11. Greenwood N.N. Boron // *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1. - New York, 1973. - P. 665-991.
12. Muetterties E.L. The Chemistry of Boron and its Compounds // J. Willey. - New York, London, 1967.
13. Decker B.F. and Kasper J.S. // *Acta Cryst.* -1954. № 7. – P. 77.
14. Post B., Glaser V.F., and Moskowits D. // *Acta Metallurgica*. – 1954. № 2. – P. 20.
15. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranka T. et al. // *Nature*. – 2001. № 410. P. 63.
16. Моисеев Г.К., Ивановский А.Л. О составе нестехиометрических боридов некоторых металлов // *электронный научный журнал «Исследовано в России*. -С.1544-1549. <http://zhurnal.apelarn.ru/articles/2005/147.pdf>
17. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2001. – С.580.
18. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы // Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – С.470.
19. Muetterties E.L. The Chemistry of Boron and its Compounds // N.Y. Wiley, 1976. –P.198.
20. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов. -Львов: Вища школа, 1983. -210 с.
21. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. -М.: Металлургия, 1986. -928 с.
22. Зефирова А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ. -М.: Автомиздат, 1965. -460 с.

23. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. -М.: Металлургия, 1975. -416 с.
24. Кузенкова М.А. Структура, свойства и области применения порошков тугоплавких соединений, полученных различными методами // Проблемы технологии горения. Материалы Всесоюз. конф. по технологии горения. Черногловка, 1987. Т. 2. -С. 47–50.
25. Карасев А.И. Порошковая металлургия, 1973. -№ 10. -С. 1-5.
26. Игнатенко П.И. Факторы, определяющие образование наноструктур боридных и нитридных пленок на основе переходных металлов // Физика твердого тела. -2009. том 51, вып. 8.
27. Коновалов В.А., Терпий Д.Н. Кинетика нарастания и свойства наноструктурных пленок диборида гафния // Журнал технической физики. -2009. том 79, вып. 7
28. Paderno Yu.B., Filipov V.B., Paderno V.N., Sayir A. Submicron size single crystal $\text{Me}^{(\text{IV})}\text{B}_2$ ($\text{Me} = \text{Ti, Zr, Hf}$) fibers // Journal of European Ceramic Society. -2005. -№ 25. -P. 1301-1305.
29. David S., Mirva E., Mats N., Zhijan S. Homogeneous TiB_2 ceramics achieved by electric current – assisted self-propagating reaction sintering // J.Amer.Ceram.Soc. -2007. - 90. -№ 10. - P. 3303-3306.
30. Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. Черногловка: Территория, 2003. - 368 с.
31. Нечепуренко А.С., Шамриков В.М., Ласыченков Ю.Я., Самунь С.В., Кислицын В.И. Бор, его бескислородные соединения и их применение в современной технике // Сборник трудов ФГУП "УНИХИМ с ОЗ". -2005. -№ 72.
32. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. -М.: Машиностроение – 1, 2007. - 471 с.
33. Ксандопуло Г.И., Моисеева Ю.А., Абдулкаримова Р.Г., Ефремов В.Л., Петрова Г.А. Получение боридсодержащих керамических материалов из боратных руд методом СВС // Инженерно-физический журнал. -том 65. -№ 4. -Минск, 1993. -С. 501-502.
34. Abdulkarimova D.S., Vongai I.M., Mansurov Z.A. and Odawara O. Producing of Boride Composites by SHS method // 17 th Int.Symp. on Boron, Borides and Related Materials. –Turkey, 2011. –P. 175.
35. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Погожев Ю.С., Рупасов С.И., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных керамических материалов для технологий осаждения функциональных наноструктурных покрытий // Известия вузов. Цветная металлургия. -2010. -№ 5. -С. 27-53.
36. Левашов Е.А., Рогачев А.С. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИССИС, 2011. -377 с.
37. Yeha C.L., Li R.F. Formation of TiB_2 – Al_2O_3 and NbB_2 – Al_2O_3 composites by combustion synthesis involving thermite reactions // Chemical Engineering Journal. -2009. -№ 147. –P. 405–411.
38. Wang L.L., Munir Z.A., Maximov Y.M. Thermite reactions: their utilization in synthesis and processing of materials // J. Mater. Sci. . – 1993. -№ 28. –P. 3693-3708.
39. Vallauri D., Atias Adrian I.C., Chrysanthou A. TiC-TiB_2 composite: a review of phase relationships, processing and properties // J. Eur. Ceram. Soc. -2008. -№8. –P. 1697-1713.
40. Locci A.M., Orrfj R., Cao G., Munir Z.A. Simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC-TiB_2 composite // J. Am. Ceram. Soc. -2006. - №89. –P.848-855.
41. Zhao H., Cheng Y.B. Formation of TiB_2 – TiC composite by reactive sintering // Ceram. Int. -1999. -№ 25. –P.353-358.
42. He J., Wang W., Fu Zh. and Sun H. Combustion synthesis of TiB_2 ceramics powder from B_2O_3 – TiO_2 – Mg system in air atmosphere // Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition. -2005. –Vol. 20, -№ 2. –P. 90-93.
43. Иванов В.В., Черноусов А.А., Кирик С.Д., Нагибин Г.Е. Некоторые аспекты физико-химии связывания в компоненте $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ // Огнеупоры и техническая керамика, ООО "Меттекс". -2011. -№ 10, -С. 19-25.
44. Гладких Л.И., Григорьев О.Н., Соболев О.В., Пугачев А.Т., Соболев Е.А., Мартынюк С.В. Структура и прочность композиционной керамики TiB_2 – CrB_2 и TiB_2 – W_2B_5 , полученной методом горячего прессования // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (82). -2002. -№6. -С. 139-142.
45. Матовников А.В., Урбанович В. С., Чукина Т. А., Сидоров А. А., Новиков В. В.

Комбинированный метод синтеза диборидов редкоземельных элементов // Неорганические материалы. -2009. – Т. 45. -№ 4. –С. 414-416.

46. Горячев Ю.М., Ковенская Б.А., Тимофеева И.И. К вопросу об образовании высших боридов переходных металлов под влиянием высоких давлений // Физика и техника высоких давлений. -1982. -№ 8. -С. 47-50.

47. Urbanovich V.S. Physical and Mechanical Properties of TiB_2 - TaB_2 Solid Solutions, obtained at High Pressures and High Temperatures // Program and Abstracts. 13th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds. -1999. -P. 71.

48. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов, Успехи химии. -2004. – Том 73. -№2. -P. 157-170.

49. Merzhanov A.G., Rogachev A.S. // Pure Appl. Chem. -1992. –Vol.64. -№941.

50. Рогачев А.С., Шкиро В.М., Чаусская И.Д., Швецов М.В. // Физика горения и взрыва, -1988. –Vol.6. -№86.

51. Uenishi K., Matsubara T., Kambara M., Kobayashi K.F. // Scr. Mater., – 2001. –Vol. -№ 44. –P.2093.

52. Taneoka Yu., Odawara O. Combustion synthesis of the Titanium-Aluminium-Boron System // J.Am.Ceram.Soc. -1989. –Vol. 72. -№6). -P. 1047-1049.

53. Hong Ch., Zhang X., Han J. and Wang B. Fabrication and mechanical properties of porous TiB_2 // Ceramic Journal of Materials Science. - 2006. –Vol. 41. -№ 15. –P. 4790-4794.

Дата поступления 15 января 2012 г.

STRUCTURE, PROPERTIES, METHODS OF RECEIPT AND APPLICATION OF BORIDE METALS

D.S. Abdulkarimova¹, Z.A. Mansurov², O. Odawara³, A.S. Rogachev⁴

¹al-Frabi Kazakh National University, e-mail: abd.danara@mail.ru

²Institute of Combustion Problems, 050012, Almaty, 172, Bogenbai-Batir st.

³Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan

⁴ISMAN, Chernogolovka, Russia

Abstract

In this investigation presented general properties and characteristics of the most applied boride metals. Analyses of promising methods of their receipt and application in science and technology was conducted. The conspectus on some directions, published in recent years is presented and the most important results are described.

ӘР ТҮРЛІ ӘДІСТЕРМЕН АЛЫНҒАН МЕТАЛЛ БОРИДТЕРІНІҢ ҚҰРЫЛЫМДАРЫ, ҚҰРАМДАРЫ ЖӘНЕ ҚОЛДАНЫЛУ АЙМАҚТАРЫ

Д.С. Абдулкаримова¹, З.А. Мансуров², О.Одавара³, А.С.Рогачев⁴

¹Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, e-mail: abd.danara@mail.ru

²Жану проблемалары институты, 050012, Алматы қ. Бөгенбай батыр көшесі, 172

³Токия Технологиялық Институты, Токио, Жапония

⁴Құрылымдық макрокинетика және материалтану проблемалар институтында РАН (Черноголовка, Ресей)

Аннотация

Берілген жұмыста қолданылу аймақтары кең металл боридтерінің негізгі қасиеттері мен құрамдары көрсетілген. Олардың алуынуы мен ғылымда және техникада қолданылуының тиімді әдістерінің талдауы жүргізілді. Соңғы жылдары басылып шыққан бірнеше бағыттарға жалпы түрде көзқарас беріліп, ең маңызды нәтижелер қарастырылған.