ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 646-650

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 646-650

УДК 544.4

ISSN 1729-4428

І.Ф. Казо, С.В. Чорнобук

Кінетика та механізм взаємодії в системі TiC – B_4C

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 64, вул. Володимирська, 01033, м. Київ, Україна, т.(044)5262326, Kazo@ukr.net

Досліджено особливості кінетики хімічної реакції між карбідом бору та карбідом титану при високотемпературному твердофазному синтезі кераміки TiB_2 – C в інтервалі температур 1100-1500 ^{0}C. Показано, що при температурах вище 1300 ^{0}C спостерігається суттєве збільшення швидкості реакції, при цьому на поверхнях зерен TiC формується нанорозмірна лускатa структура суміші TiB_2 та вуглецю. На перебіг реакції впливає зовнішній тиск та дисперсність порошків.

Ключові слова: кераміка, твердофазний синтез, кінетика хімічної реакції.

Стаття поступила до редакції 28.03.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

Відомо, що карбід бору при температурах вище 1800 0C взаємодіє з карбідами перехідних металів (Ti, Zr, Hf) [1-3] з утворенням дибoридів відповідних металів та вільного вуглецю. Авторами даної роботи раніше [4] було показано, що хімічна реакція між карбідом титану і карбідом бору може протікати при значно нижчих температурах (~ 1100^{0}C). Однак, процеси, що відбуваються при вказаній взаємодії, на сьогоднішній день вивчені недостатньо. Метою цієї роботи було дослідити кінетику та запропонувати механізми хімічної реакції між карбідом бору та карбідом титану в інтервалі температур 1100-1500 ^{0}C.

I. Методика дослідження й підготовки зразків

Для досліджень використовувались порошкові реактиви: карбід титану з розміром частинок 10-15 мкм та карбід бору, розмір частинок якого 2-3 мкм. Шихту готували у відповідності з реакцією $2TiC + B_4C \rightarrow 2TiB_2 + 3C$.

Отриману суміш поміщали у графітовий тигель, компактували під тиском ~ 10 МПа. Об'єм зразка перед нагріванням складав 0,5 см^3.

Температурну обробку проводили в закритому об'ємі в печі з резистивним нагрівом без захисної атмосфери. Швидкість нагрівання при температурі вище 1000 ^{0}C складала 50 град/с. Охолодження зразків до температури 800^{0}C проводилось зі швидкістю ~ 20 град/с.

Дослідження фазового та кількісного складу продуктів реакції проводили рентгенографічними методами на дифрактометрі ДРОН–3М (*CuKα*-випромінювання, зйомка в дискретному режимі; крок сканування – 0,05^0, експозиція 3 с, кутовий інтервал 20-140^0). Інтерпретацію даних здійснювали за допомогою програми по фазовому аналізу, укомплектованою базою даних дифракційних спектрів еталонних з'єднань.

Структуру реакційних сумішей досліджували за допомогою оптичної (МІМ – 8) і растрової електронної мікроскопії (JUEL Superprobe 733).

II. Результати й обговорення

За даними рентгенофазного аналізу хімічна реакція між компонентами шихти починається вже при температурі 1100 ^{0}C. Результатом такої взаємодії є утворення дибориду титану TiB_2 і виділення вільного вуглецю; також залишаються карбід титану і карбід бору. В залежності від режимів

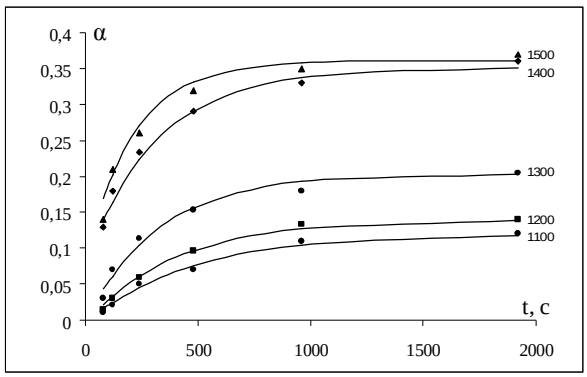


Рис. 1. Кінетичні криві взаємодії між TiC і B_4C при різних температурах.

Таблиця 1

Значення параметрів *k* і *n*

Температура, ^{0} C	*k*	*n*	Умови росту зародків [5]
1100 1200 1300	0,000078 0,000231 0,000227	1,18 1,02 1,21	Зародки мають форму голок або пластинок скінченої довжини, розмір яких є малим в порівнянні із простором, що їх розділяє.
1400 1500	0,045 0,092	0,33 0,21	Зародки утворюються на дефектах поверхонь зерен шихтових компонент.

Таблиця 2

Значення параметра k_1

Температура, ^{0} C	1100	1200	1300	1400	1500
k_1	0,00022	0,0003	0,0006	0,0025	0,0028

температурної обробки співвідношення між компонентами реакційної суміші змінюється. На рис. 1 представлено кінетичні криві залежності ступеню проходження реакції від часу в інтервалі температур 1100-1500 ^{0}C.

Ступінь проходження реакції α оцінювався по збільшенню кількості TiB_2 в реакційній суміші за формулою: $a = \frac{m_i}{m_1}$, де μ_1 і μ_i – масові частки TiB_2, розраховані за даними кількісного рентгенівського аналізу при повному проходженні реакції і в ході взаємодії відповідно. Швидкість реакції (рис. 2)

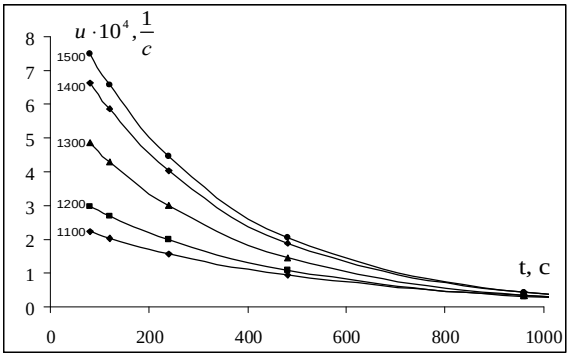


Рис. 2. Залежність швидкості реакції утворення TiB_2 від часу при різних температурах.

розраховувалась як перша похідна від ступеню перетворення по часу $V = \partial a / \partial t$.

Процес взаємодії між TiC і B_4C в інтервалі температур 1100-1500 ^{0}C умовно можна розділити на декілька етапів, що різняться лімітуючими факторами:

1. Індукційний період (t = 80-120 с). На цьому етапі відбувається видалення домішок і активація поверхонь порошків. Проходить транспортування атомів бору до поверхні зерен TiC. Починається

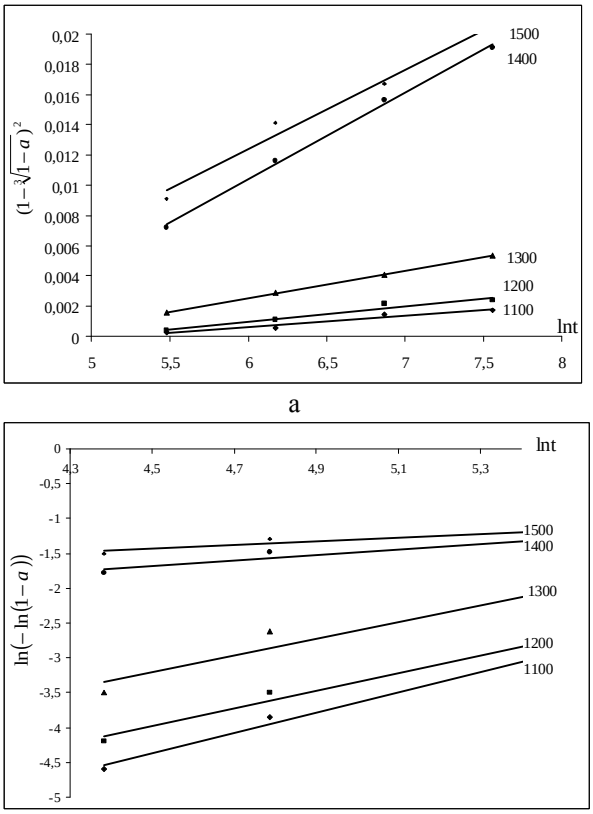
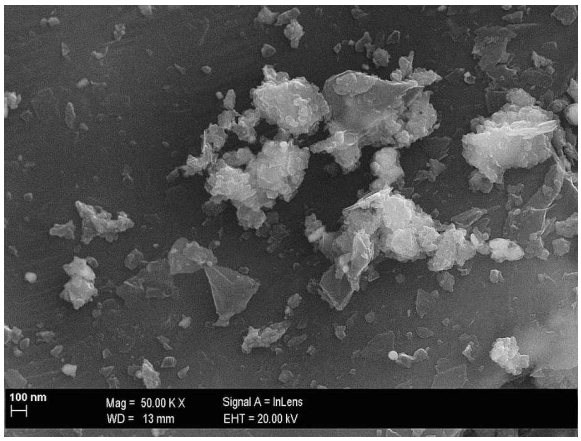


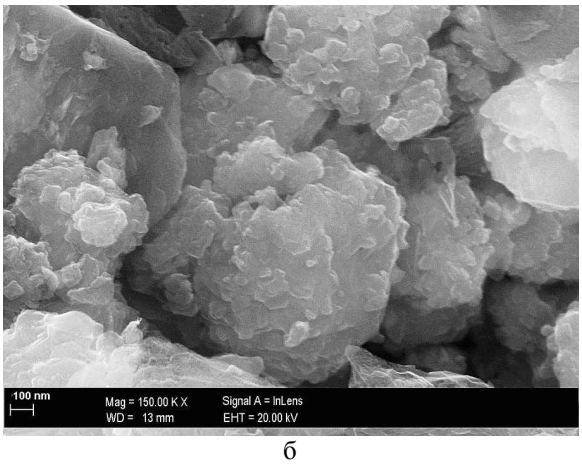
Рис. 3. Лінеаризація кінетичних кривих: а) в часовому інтервалі 0-250 с; б) в часовому інтервалі 250-2000 с.

процес утворення дибориду титану, однак його кількість і розміри зерен є недостатніми для виявлення методами рентгенівського аналізу.

2. Стадія зародкоутворення та злиття зародків (t = 120-200 с). В цей період інтенсифікується транспорт атомів бору в шихті, утворюються зародки



а



б

Рис. 4. Структура реакційної суміші TiC – B_4C: а) T = 1100 ^{0}C, t = 4 хв; б) T = 1400 ^{0}C, t = 4 хв.

(ядра) дибориду титану, виникає нова поверхня розділу твердих фаз, величина якої росте з часом як внаслідок швидкого росту наявних ядер, так і внаслідок відносно повільного утворення нових ядер. Далі ростучі ядра фази TiB_2 починають зливатися; утворення нових ядер практично не відбувається (внаслідок відсутності вільної поверхні).

На початкових стадіях реакції (t < 200 с) (індукційний період і зародкоутворення) кінетичні криві задовільно спрямляються в осях координат $ln(-ln(1-\alpha))–ln(t)$ відомого рівняння Авраамі-Єрофєєва $\alpha=1- exp(-kt^n)$ кінетики твердофазних реакцій (рис. 3 а).

У табл. 1 представлено значення параметрів *k* і *n* для різних температур у рівнянні $\alpha=1- exp(-kt^n)$.

Значення параметра *n* при температурах 1100-1300 ^{0}C близький до 1, що згідно з даними [5], відповідає випадку, коли процес зародкоутворення контролюється дифузією і зародки мають форму голок або пластинок скінченної довжини, розмір яких є малим у порівнянні із простором, що їх розділяє. Це підтверджується даними електронної мікроскопії (рис. 4.а). Такий механізм зародкоутворення реалізується при взаємодії порошкових компонент у місцях щільного контакту порошинок.

При температурах 1400-1500 ^{0}C значення

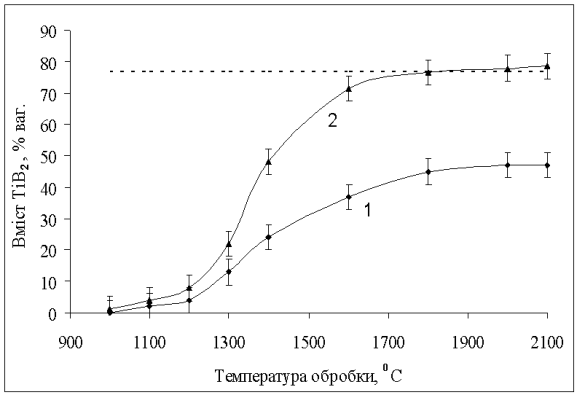


Рис. 5. Кількості утвореного TiB_2 в реакційній суміші від температури обробки при різній дисперсності TiC: 1 – розмір частинок 10-15 мкм; 2 – розмір частинок до 2-3 мкм.

параметра $n < 1$, що відповідає випадку, коли зародки нової фази утворюються на поверхневих дефектах зерен шихтових компонент. Вказаний механізм зародкоутворення можливий при взаємодії твердої речовини з газом з утворенням твердого продукту реакції. Крім того відмічається різке підвищення константи швидкості реакції *k*, що може бути пояснено збільшенням реакційної поверхні за рахунок включення в реакцію газової фази. Нова фаза TiB_2 покриває всю вільну поверхню реагентів (рис. 4. *б*).

3. Дифузійна область реакції. При часах ізотермічної витримки t >200 с реакція переходить у дифузійну область і кінетичні криві задовільно (рис 3.*б*) описується рівнянням Яндера для випадку взаємодії між активними порошковими реагентами:

$$(1-\sqrt[3]{1-a})^2 = k_1\, ln(t)$$

У табл. 2 представлено значення константи швидкості реакції k_1 у рівнянні $(1-\sqrt[3]{1-a})^2 = k_1\, ln(t)$ при різних температурах.

Збільшення константи швидкості реакції з підвищенням температури пов'язано з інтенсифікацією дифузійних процесів і процесів газовиділення.

На цій стадії інтенсивне злиття окремих зародків призводить до зменшення поверхні розділу твердих фаз (і спостережуваної швидкості реакції) і утворенню суцільного шару дибориду титану, границя якого (поверхня розділу твердих фаз) поступово просувається в глибину зерна карбіду титану. Зі збільшенням кількості дибориду титану і, як наслідок зменшення вільної поверхні карбіду титану, реакція переходить у дифузійну область. Процес утворення TiB_2 лімітується дифузією бору через шар утвореного продукту до поверхні TiC. ***Механізм взаємодії.*** Відомо, що карбід титану є сильнонестехіометричною сполукою з широкою областю гомогенності від $TiC_{0.48}$ до $TiC_{1.00}$ [6]. Внаслідок не стехіометрії як карбіду титану, так і карбіду бору на поверхнях їх зерен формуються області, збагачені титаном і бором. У місцях щільного контакту зерен відбувається взаємодія між

елементарними бором і титаном з утворенням дибориду титану. За літературними даними [7] відомо, що така реакція можлива при температурах вище 1240 ^{0}C. Таким чином, на поверхні зерен TiC починають утворюватись зародки боридної фази у вигляді тонких пластинок. Внаслідок невідповідності ґраток TiC і TiB_2 на границі розділу фаз виникають напруження, величина яких росте зі збільшенням товщини боридної плівки. При досягненні критичної товщини (~ 20 нм) напруження призводять до відшаровування пластинки TiB_2.

В інтервалі температур 1100-1300 ^{0}C основним механізмом транспортування атомів бору до поверхні карбіду титану є зернограничнa дифузія. При такому механізмі утворення TiB_2 відбувається, в основному, у місцях щільного контакту TiC і B_4C, кількість утвореного продукту пропорційна площі контактних поверхонь.

При температурах вище 1300 ^{0}C спостерігається суттєве збільшення швидкості утворення боридної фази, що може свідчити про зміну механізмів взаємодії між компонентами шихти. Аналізуючи дані роботи [8], автори яких відмічають інтенсивне окислення карбіду бору при 1100-1400 ^{0}C з утворенням газоподібних оксидів B_2O_3 і B_2O_2, а також враховуючи результати, отримані в [9], можна зробити висновок, що поряд із зернограничною дифузією при температурах вище 1300 ^{0}C відбувається транспортування атомів бору через газоподібну фазу. Збільшення кількості продуктів реакції пояснюється тим, що взаємодія йде по всій вільній поверхні зерен TiC, кількість утвореного TiB_2 пропорційна площі поверхні порошку карбіду титану.

Вуглець, що звільняється в процесі взаємодії між TiC і B_4C, дифундує як вглиб зерен TiC, так і в зворотному напрямі, і може структуруватись у вигляді графітної фази, або у вигляді поліедричних кластерів [10]. В результаті на поверхнях зерен TiC формується нанорозмірна луската структура суміші TiB_2 та вуглецю.

Слід відмітити, що при даних режимах синтезу і дисперсності порошку карбіду титану d_{TiC} = 10-15 мкм реакція між карбідом бору і карбідом титану протікає не повністю.

Для повного перебігу реакції потрібно, або зменшувати розміри вихідних порошків, або створювати умови для руйнування шару утвореного продукту для звільнення поверхні зерен TiC (наприклад, прикладати зовнішній тиск). Так, зменшення розмірів порошку карбіду титану до 2-3 мкм призводить до повного протікання реакції при температурі 1800 ^{0}C за 1 хв. На рис. 5 показана залежність кількості утвореного TiB_2 в реакційній суміші, відпаленій на протязі 10 хв. від температури при різній дисперсності TiC (пунктирною лінією позначено вміст TiB_2 при повному проходженні реакції).

Спікання під тиском 35-40 МПа також призводить до інтенсифікації хімічної взаємодії між TiC та B_4C. Повне проходження реакції фіксується при температурі 1800 ^{0}C за 2 хв (при розмірах частинок TiC 10-15 мкм) і при температурі 1650 ^{0}C за 2 хв (при розмірах частинок TiC 2-3 мкм).

Висновки

Взаємодія карбіду бору та карбіду титану в інтервалі температур 1100-1500 ^{0}C відбувається без наявності рідкої фази і являє собою твердофазну реакцію, яка не самопоширюється.

Встановлено, що реакція починається при температурі 1100 ^{0}C. При температурах вище 1300 ^{0}C спостерігається суттєве збільшення швидкості реакції, транспортування атомів бору до зерен TiC поряд із зернограничною дифузією відбувається через газоподібну фазу, утворення зародків фази TiB_2 відбувається на поверхневих дефектах зерен карбіду титану. З часом зародки нової фази починають зливатися, утворюючи суцільний шар на поверхні TiC. Зі збільшенням кількості утвореного дибориду титану процес переходить у дифузійну область і лімітується дифузією атомів бору через шар TiB_2.

[1] А.И. Быков, И.В. Гриднева. Взаимодействие карбида бора с карбидами титана и циркония под давлением // *Порошковая металлургия*, (1/2), сс. 52-55 (1998).

[2] I.F. Kazo, A.Yu. Popov. Mechanical properties of TiB_2 –TiC– C^* ceramic materials // *Functional Materials* **10**, (3), pp. 503-506 (2003).

[3] А.Ю. Попов, И.Ф. Казо, В.А. Макара, С.В. Чернобук. Структурно-фазовые превращения в процессе синтеза композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и гафния с ультрадисперсными включениями углерода // *Материаловедение*, (8), сс. 31-35 (2007).

[4] I.F. Kazo, S.V. Chornobuk. High-temperature synthesis of TiB_2 - C from TiC – B_4C. XI *Polish–Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications»* – Krasnobród – Zamość, Poland, p. 51 (2007).

[5] А.Я. Розовский. Кинетика топохимических реакций. «Химия», М. 220 с. (1974).

[6] А.И. Гусев. „Превращение беспорядок – порядок и фазовое равновесие в сильно не стехиометрических соединениях”// *УФН*,**170**(1), сс. 3-40 (2000).

[7] *“Карбид бора”* /П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарчук, Б. Л. Грабчук; АН УССР. Ин-т сверхтвердых материалов. – Наук. думка, К. 216 с. (1988).

[8] Г.Н. Макаренко, В.Б. Федоус и др. Взаимодействие карбида бора с оксидами металлов IV периода – *Порошковая металлургия*, (10/11), сс.8-11 (1995).
[9] S.V. Chornobuk, I.F. Kazo, V.A. Makara. Contactless high-temperature interaction in TiC – B_4C system. XI Polish – *Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications»* – Krasnobród – Zamość, Poland, p. 15 (2007).
[10] И.Ф. Казо, В.А. Покровский, С.Н. Снегирь, Л.А. Капитанчук. Образование углеродных кластеров при твердофазном синтезе керамики TiB_2 – C. *Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики твердого тіла»* - Київ, – с. 219 (2007).

I.F. Kazo, S.V. Chornobuk

Kinetic and Mechanism of Interaction in TiC – B_4C System

National Taras Shevchenko University of Kyiv,64, Volodymyrska Street,01033 Kyiv, Ukraine. phone (044)5262326, Kazo@ukr.net

The features of kinetics of chemical reaction between boron carbide and titan carbide at the high temperature solid-phase synthesis of ceramics TiB_2 – C in the temperature interval 1100 –1500 ^{0}C are investigated. It is rotined that at temperatures higher 1300 ^{0}C there is a substantial increase of reactions speed, thus on the surfaces of TiC grains the nanosize scaly structure of mixture TiB_2 – C is formed. External pressure and dispersion of powders influences on motion of reaction.

Key words: ceramic, solid-phase synthesis, kinetics of chemical reacnion.