

УДК: 621.762

М.П. Савяк¹, О.Б. Мельник², М.А. Васильківська¹, В.І. Івченко¹, О.О. Удовик¹, І.В. Уварова¹
 Інститут проблем матеріалознавства НАНУ¹
 Інститут металофізики НАНУ²

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНОСИНТЕЗУ БОРИДІВ В СИСТЕМАХ Ta-B і V-B

При помелі в планетарному млині суміші порошків бору і металів п'ятої групи ванадію чи танталу формування боридних фаз в значній мірі визначається співвідношенням розмірів атомів металу та бору. У випадку утворення твердих розчинів заміщення атома металу двома атомами бору процес утворення боридів проходить стрибкоподібно. Таке стрибкоподібне перетворення обумовлено тим, що прообраз ланцюгової та кільцевої структури бору формується ще у твердому розчині. При утворенні комбінованого твердого розчину заміщення і впровадження, як у системі Ta-B, формування фази TaB чи TaB₂ залежить від концентрації бору в порошковій суміші та від співвідношення між твердим розчином заміщення і впровадження.

Ключові слова: бориди, механосинтез, тверді розчини впровадження та заміщення.

М.П. Савяк, О.Б. Мельник, М.А. Васильковская, В.И. Ивченко, О.А. Удовик, И.В. Уварова
 ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОСИНТЕЗА БОРИДОВ В СИСТЕМАХ Ta-B, V-B

При помоле смеси порошков бора и металлов пятой группы ванадия и тантала в планетарной мельнице формирование боридных фаз в значительной степени определяется соотношением размеров атомов металла и бора. В случае образования твердых растворов замещения атома металла двумя атомами бора процесс образования боридов проходит скачкообразно. Такое скачкообразное превращение обусловлено тем, что прообраз цепной и кольцевой структуры бора формируется еще в твердом растворе. При образовании комбинированного твердого раствора замещения и внедрения, как в системе Ta-B, формирование фазы TaB или TaB₂ зависит от концентрации бора в порошковой смеси и от соотношения между твердыми растворами замещения и внедрения.

Ключевые слова: бориды, механосинтез, твердые растворы внедрения и замещения.

М.Р. Savyak, O.B. Melnyk, M.A. Vasylykivska, V.I. Ivchenko, O.O. Udovik, I.V. Uvarova
 PECULIARITYY OF METALS BORIDES FORMATION IN THE SYSTEMS (Ta-B and V-B)
 DURING MECHANICAL ALLOYING

The formation of boride phases during mechanical alloying powders mix of the 5 groups transition metal with boron in an argon medium is determined by the dimensions ratio of the metal and boron atom. X-ray data and the modelling of the formation of solid solutions of boron in the metal shown that refractory compounds borides of the transition metal 5 groups during mechanical alloying were formed by two mechanisms: 1. Mechanically induced self-propagating reaction. 2. Formation of combined interstitial and substitutional solid solutions of boron in the tantalum, their subsequent collapse and the appearance of TaB₂ phase. mechanism of self-propagating mechanical synthesis is determined by the ability of a metal to form substitutional solid solutions by two boron atoms.

Keywords: borides, mechanical alloying, substitutional and interstitial solid solution

Вироби із кераміки отримані із тугоплавких боридів володіють високою хімічною стійкістю, що використовується в матеріалах функціонального призначення. Поєднання в боридих таких властивостей як висока твердість і пластичність робить такі матеріали перспективними в якості абразивних та ріжучих інструментів. Як правило бориди отримують при температурах вище 1300-1400°C [1]. Бориди займають серед сполук впровадження особливе місце. Це пояснюється тим, що на відміну від С, N, O, H атоми бору із-за більшого розміру можуть утворювати як тверді розчини впровадження так і зв'язки B-B[2,3]. Тільки в нижчих боридих спостерігаються ізольовані атоми бору, а при збільшенні їх концентрації вони утворюють ланцюжки, кільця. Ентальпії утворення боридів мають достатньо велике негативне значення, що вказує на те, що такі сполуки можуть бути отримані при низьких температурах. Ентальпія утворення боридів ванадію і танталу [4] представлені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Ентальпія утворення боридів

Борид	VB ₂	VB	TaB ₂	TaB
-ΔH _о (298,15K)кДж/моль	259	138	193	181

Метод механосинтезу дозволяє здійснити синтез таких сполук при порівняно низькій температурі. Постає питання які ж фази будуть утворюватися при низькій температурі механосинтезу і наскільки фазоутворення буде залежати від структури металу та від особливостей

проведення процесу механосинтезу. Щодо вивчення особливостей механосинтезу вище згаданих сполук автори цієї роботи не знайшли ніяких відомостей в літературі.

Метою роботи було вивчити особливості утворення боридних фаз при помелі суміші порошків ванадію і бору та танталу і бору з різним співвідношенням танталу та бору в планетарному млині АИР 015 М.

Згідно діаграм стану в системах Та-В і V-В утворюється велика кількість сполук. Для прикладу приведена на рис.1 діаграма стану V-В.

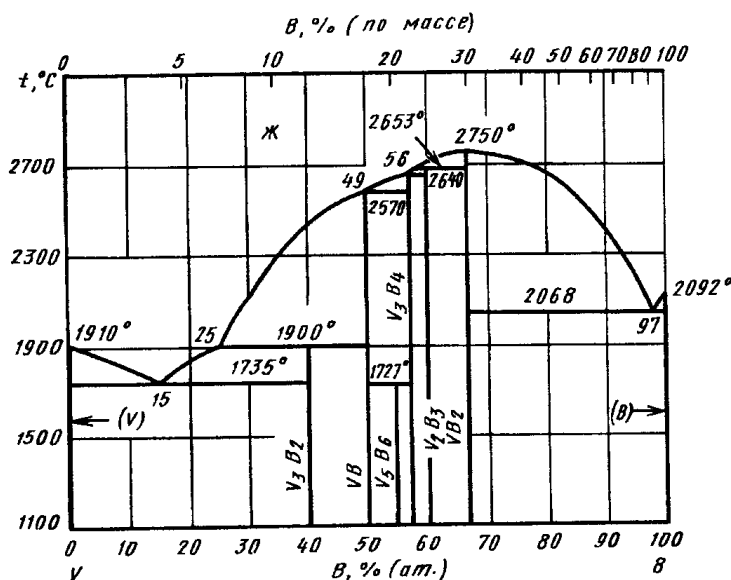


Рис. 1. - Діаграма стану V-В [5].

Тому що сполуки VB , VB_2 , а також TaB і TaB_2 можуть представляти практичний інтерес, для дослідження була вибрана порошкова суміш металу і бору із співвідношенням металу до бору, яке відповідає сполукам MeB і MeB_2 .

Матеріали і методика експерименту.

У роботі використовували порошок танталу марки ВЧ розміром 10-60 мкм, ванадію з розміром частинок 40-60 мкм та порошок аморфного бору марки Б-99, ТУ 1-92-15490 з питомою поверхнею 11,2 м²/г. Співвідношення металу до бору відповідає отриманню сполук MeB і MeB_2 . Помел проводили в середовищі аргону в планетарному млині АИР-015М, в якому можна досягти прискорення відцентрового поля до 45g при швидкості обертання водила 735 об/хв., і швидкості обертання барабанів 1840 об/хв. Атомна будова зразків досліджувалася рентгенографічно. Порошки знімалися на дифрактометрі ДРОН-3 (Cu-K α випромінювання, $\lambda=0,154051$ нм) з фокусуванням по Брегу-Брентано в режимі покрового сканування. Із аналізу розширень рентгенівських відображень оцінювалася величина областей когерентного розсіювання (ОКР) і мікроспотворення кристалічної решітки. Співвідношення мас сталевих шариків і порошку, що розмелюється складало 20:1.

Результати досліджень .

1. Система V-В, співвідношення ванадію до бору 1:1.

На рис.2 показано як змінюються рентгенівські дифрактограми для суміші порошків ванадію і бору в співвідношенні 1:1, розмеленої протягом різного часу.

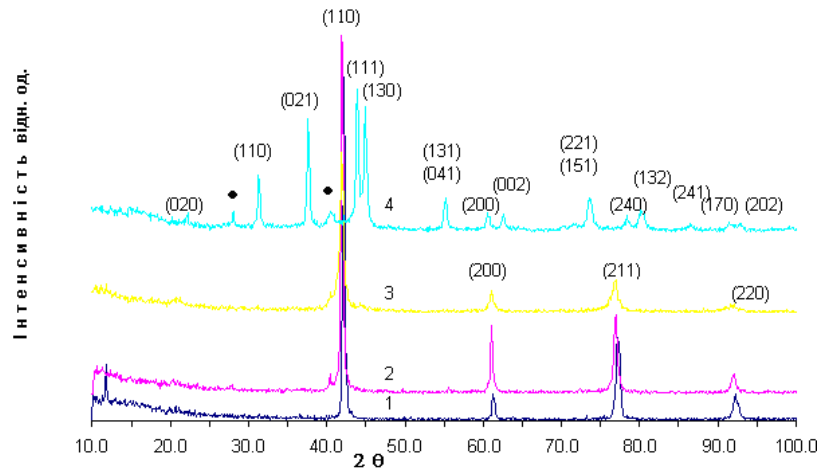


Рис. 2. - Рентгенівські дифрактограми суміші порошків V+V помелених протягом: 1–0 хв., 2–5 хв, 3–15 хв., 4–20 хв. (□ - оксиди ванадію).

Як видно із цього рисунка протягом 5 хвилин помелу дифракційні лінії зміщуються в бік менших кутів, що вказує на утворення твердих розчинів. Проте лінії ванадію досить інтенсивні, і тільки після 15 хвилин помелу помітне розширення дифракційних ліній, що вказує на утворення мікроступорень. Різка зміна дифракційної картини спостерігається після 20 хвилин помелу, що видно із рисунка 2 (крива 4). Рентгенівські лінії вказують на утворення фази з ромбічною структурою VB.

2. Система V-B, співвідношення ванадію до бору 1:2.

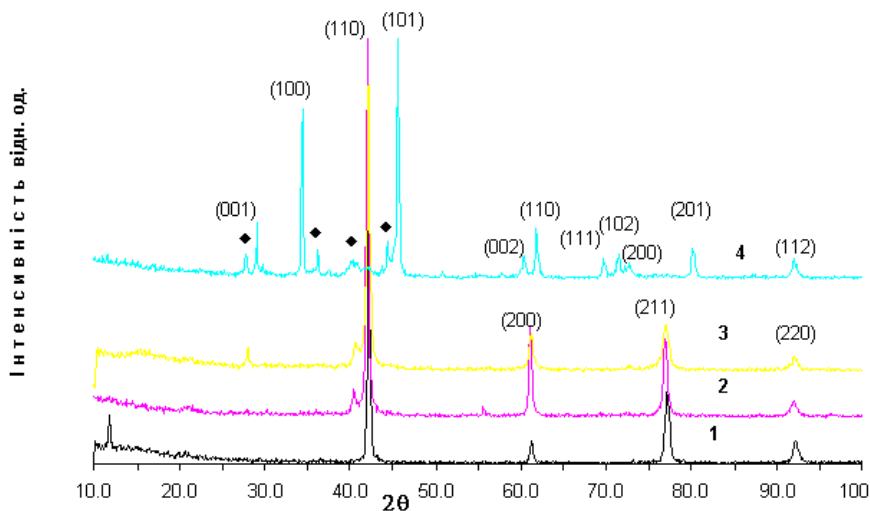


Рис. 3. - Рентгенівські дифрактограми суміші порошків V+2B помелених протягом: 1–0 хв., 2–5 хв, 3–10 хв., 4–15 хв. (□ - оксиди ванадію)

Як видно із цього рисунка 3 протягом 5 хвилин помелу дифракційні лінії зміщуються в бік менших кутів, що вказує на утворення твердих розчинів як і в попередньому випадку. Лінії ванадію досить інтенсивні, після 10 хвилин помелу помітне деяке розширення дифракційних ліній, що вказує на утворення мікроступорень. Різка зміна дифракційної картини спостерігається після 15 хвилин помелу, що видно із рисунка 3 (крива 4). Рентгенівські лінії вказують на утворення фази VB₂ з гексагональною структурою типу A1B₂

3. Система Ta-B. Суміш порошків танталу і бору у співвідношенні Ta:B=1:1

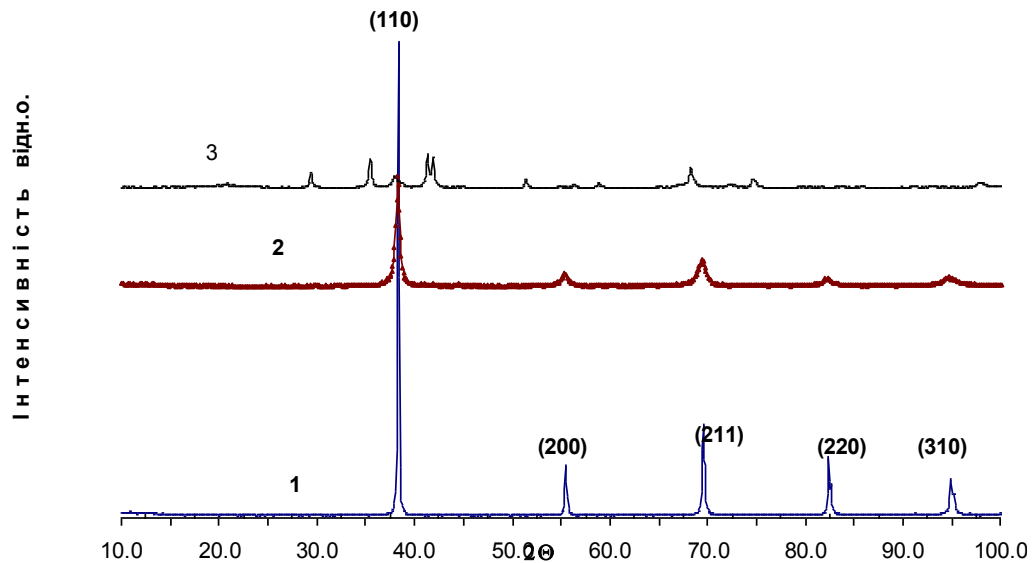


Рис. 4. - Рентгенівські дифрактограми суміші порошків Ta+B, співвідношення Ta:B=1:1, розмелених протягом : 1- 0 хв., 2- 5 хв, 3-10хв

Як видно із цього рисунка подрібнення протягом 5 хвилин призводить до утворення дефектної і спотвореної структури, що видно по значному зменшенню інтенсивності рентгенівських ліній і їх спотворенню. Після 10 хвилин помелу порошок танталу перетворився в сполуку TaB з залишками танталу, лінія (110) якого зміщена в бік менших кутів. Зміщення лінії (110) в бік менших кутів свідчить про збільшення параметру кристалічної решітки, що можливо при утворенні твердого розчину впровадження бору в танталі. На рисунку 5 ця крива представлена у збільшеному вигляді. Залишки твердого розчину впровадження в отриманій суміші можуть свідчити про існування паралельних механізмів формування боридних фаз, які з одного боку приводять до скачко-подібного перетворення оцк фази в ромбоєдричну TaB, а з іншого боку сприяють утворенню твердих розчинів впровадження бору в танталі.

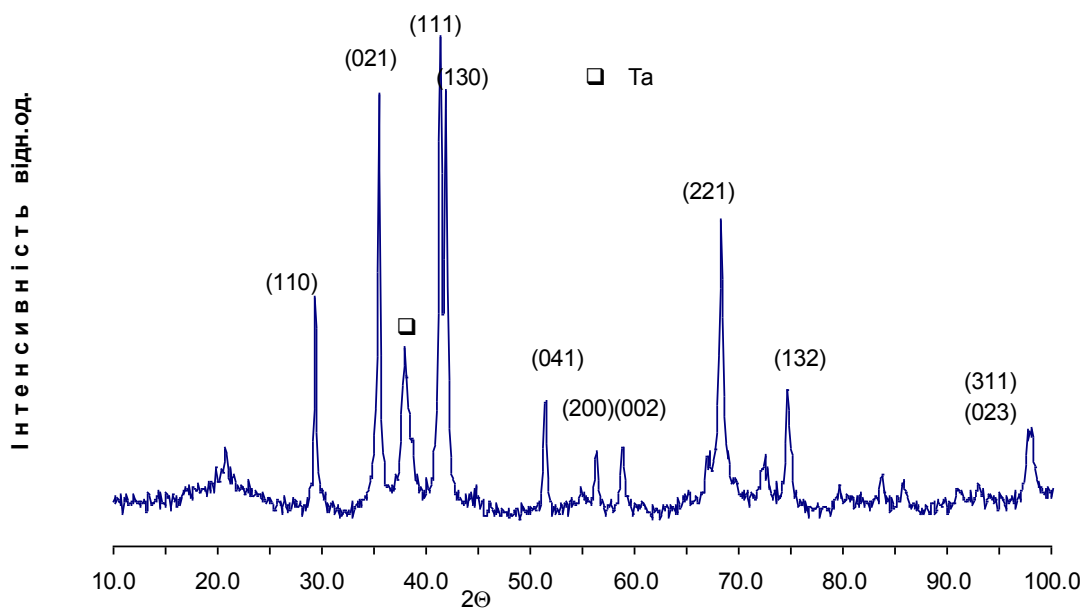


Рис. 5. - Рентгенівська дифрактограми суміші порошків Ta+B розмелених протягом - 10 хв.; (□- Ta)

4. Система Та-В. Суміш порошків танталу і бору у співвідношенні Та:В=1:2

На рис.5 представлені дифрактограми для суміші порошків танталу і бору залежно від часу помелу для складу, який відповідає сполуці TaB_2 .

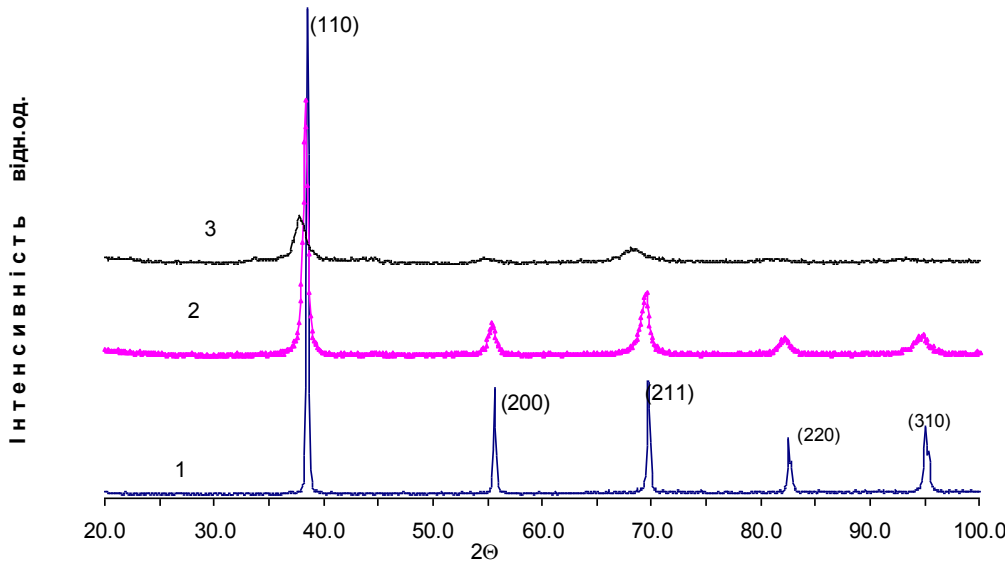


Рис. 6. - Рентгенівські дифрактограми суміші порошків Та+2В розмелених протягом : 1- 0 хв., 2- 5 хв., 3-15 хв

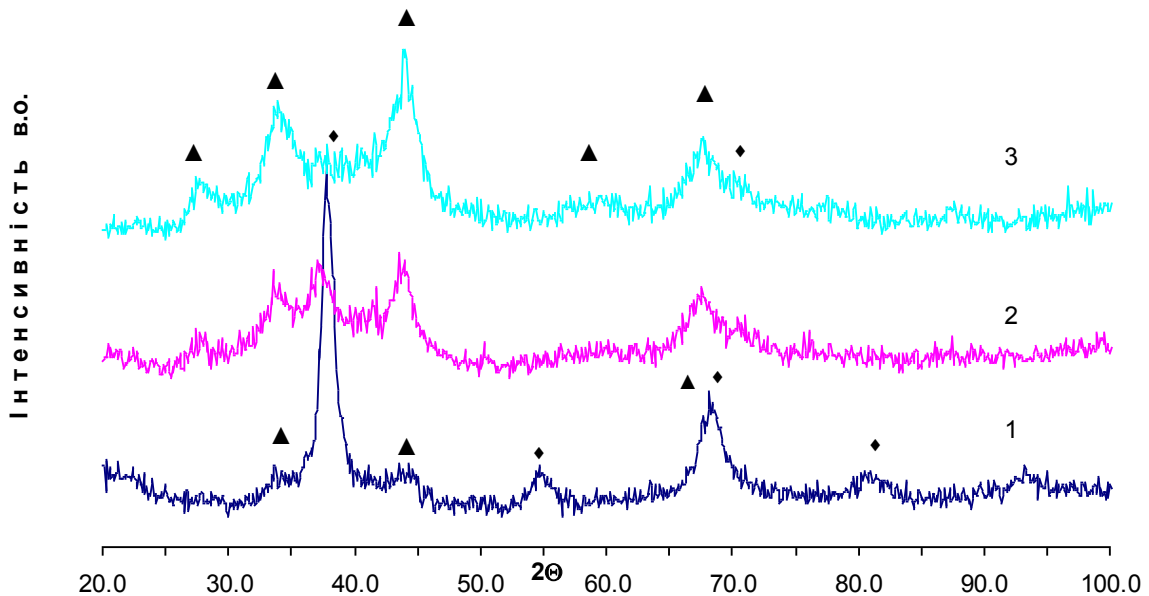


Рис. 7. - Рентгенівські дифрактограми суміші порошків Та+В, співвідношення Та:В=1:2, розмелених протягом: 1-15 хв., 2-30 хв, 3-40 хв., 4-50 хв(□-Та,▲-ТаВ₂)

Як видно з рисунка 6 за 5 хв. помелу танталу і бору спостерігається зсув ліній у бік менших кутів, що вказує на збільшення параметра кристалічної решітки (від $a=0.3302\text{нм}$ до $a=0.3315\text{нм}$), тобто утворюється твердий розчин впровадження з області когерентного розсіювання (ОКР) $D = 28.91\text{нм}$; і спотвореннями $\varepsilon = 0.004578$. При інтенсивному помелі танталу з бором спостерігається також деформація кристалічної решітки танталу, на що вказує розширення рентгенографічних рефлексів і зменшення інтенсивності площин віддзеркалення під впливом ударних навантажень і зсувних деформації під час помелу

На рис. 7. представлені рентгенограми суміші порошоків танталу і бору розмелених в планетарному млині протягом 15, 30, 50 хвилин. Помел суміші порошоків танталу і бору протягом 15 хв. супроводжується збільшенням спотворень ОЦК решітки до $\varepsilon = 0.02394$ без істотної зміни розміру частинок. Також на цьому етапі обробки з'являються лінії, відповідні дибориду танталу, що узгоджується з роботою [3], де вказано, що при підвищенні концентрації твердого розчину решітка металу розчинника зазнає перетворень (т.з. концентраційний поліморфізм). Збільшення часу помелу до 30, 50 хв. приводить відповідно до збільшення інтенсивності ліній, відповідних дибориду танталу.

Виходячи з вище сказаного ми зробили припущення, що під час подрібнення танталу і бору внаслідок значної деформації металу а також із-за утворення дефектів пакування формуються одночасно як тверді розчини впровадження бору в металі так і тверді розчини заміщення танталу бором. Якщо утворення твердих розчинів впровадження супроводжується збільшенням параметру кристалічної решітки, то утворення твердих розчинів заміщення супроводжується зменшенням параметру кристалічної решітки. Тому для порошкової суміші танталу і бору до 50 ат.%бор, а саме, для суміші Ta+B після помелу не спостерігається зміна параметру кристалічної решітки. Збільшення кількості бору до 66ат.% для синтезу сполуки TaB₂ збільшує ймовірність заповнення тетраедричних порождин решітки танталу, що призводить до порушення рівноваги між твердими розчинами заміщення і впровадження, яка встановилася в кристалічній решітці танталу. Тому за 5 хвилин подрібнення такої суміші спостерігається збільшення параметру кристалічної решітки.

Обговорення результатів

Моделювання процесу утворення твердих розчинів бору в танталі, яке зроблено в роботі [6] дозволило зробити припущення що утворення твердих розчинів заміщення при інтенсивній обробці металу і бору в планетарному млині проходить за рахунок заміщення атомів металу двома атомами бору. Можливість утворювати тверді розчини заміщення двома атомами бору обумовлювалась співмірністю атомного об'єму металу з двома атомними об'ємами бору.

Беручи до уваги атомні об'єми ванадію, танталу та бору можна підрахувати, що тверді розчини заміщення ванадію двома атомами бору призводять до деякого збільшення параметру кристалічної решітки, в той же час заміщення двома атомами бору атома танталу призводить до зменшення параметру кристалічної решітки танталу. Правило Хега dV/dm_e не більше 0,59 для утворення твердих розчинів впровадження дотримується для танталу, тому поряд з утворенням твердих розчинів заміщення в системі Ta-B спостерігаються і тверді розчини впровадження. Для системи ванадій-бор співвідношення $dV/dm_e = 0,63$ тому правило Хега не виконується і в цій системі можливе утворення тільки твердих розчинів заміщення.

При концентрації бору в порошковій суміші 50ат% спостерігається стрибкоподібне утворення як фази TaB так і фази VB, що обумовлено мінімальною стабільністю твердого розчину заміщення при такій концентрації бору.

Наявність заміщених двома атомами бору вузлів в оцк гратці металу полегшує можливість подальшої трансформації твердого розчину в бориди MeB та MeB₂, за допомогою кооперативних механізмів під дією внутрішніх напружень. Це обумовлено тим, що прообраз ланцюгової та кільцевої структури бору в боридних формується, ще у твердому розчині.

Коли доля атомів бору під час обробки суміші (Ta:B- 1:2) збільшується вони впряджуються в тетраедричні пори (одночасно заміщують атоми танталу). Це призводить до зростання параметру гратки і до більшої концентрації впроваджених атомів бору в решітку танталу. При критичній концентрації бору в тетрапорах решітка розчинника зазнає перетворень в результаті чого утворюється нова фаза TaB₂, а прообраз кільцевої структури утворився уже в твердому розчині.

Висновки

При помелі в планетарному млині суміші порошоків бору і металів п'ятої групи ванадію чи танталу формування боридних фаз в значній мірі визначається співвідношенням розмірів атомів металу та бору. У випадку утворення твердих розчинів заміщення атома металу двома атомами бору процес утворення боридів проходить стрибкоподібно, тому що прообраз ланцюгової та кільцевої структури бору формується ще у твердому розчині. При утворенні комбінованого твердого розчину заміщення і впровадження, як у випадку системи Ta-B, формування фази TaB чи TaB₂ залежить від концентрації бору в порошковій суміші. Коли атомів бору при помелі мало (співвідношення Ta:B 1:1) переважає механізм утворення твердих розчинів заміщення, із збільшенням долі атомів бору (співвідношення Ta:B 1:2) бор впроваджується в тетраедричні

пори, що приводить до зростання параметру ґратки твердого розчину. Обидва механізми, як впровадження так і заміщення, призводять до зменшення енергії розчину, яка набуває мінімального значення при концентрації бору, яка відповідає стехіометрії TaB, що приводить до стрибкоподібного перетворення твердого розчину заміщення у фазу TaB. Впровадження бору в тетраедричні порожнини сприяє утворенню пересиченого твердого розчину впровадження, який поступово розпадається з утворенням фази TaB₂.

Література

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия, 1991. 368ст.
2. Х.Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения., «Мир», Москва, выпуск1, 1971, 423ст.
3. Р.А.Андриевский, Я.С.Уманский. Фазы внедрения., «Наука», Москва, 1977, 239ст.
4. Г.К. Моисеев (1), А.Л. Ивановский. Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл—бор. Известия Челябинского научного центра, вып. 3 (29), 2005, 5-9ст.
5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем . Справочник, Москва, Машиностроение, 1996г, том 1,942 ст.
6. Савяк М.П., Мельник А.Б., М.А. Васильківська, В.І.Івченко, Тимофеева І.І., Уварова
Особливості механосинтезу боридів танталу та моделювання процесу утворення твердих розчинів бору в танталі. Порошкова металургія (у друці).

Рецензенти:

Іванова Інна Іванівна, к.т.н., ст.н.с., Інституту проблем матеріалознавства НАНУ;
Сульженко Валерій Костянтинович, к.т.н., ст.н.с., Інституту металофізики НАНУ.

Стаття надійшла до редакції 29.04.2017