

Влияние различных видов бора на процессы синтеза композиции TiN—TiB₂ методом реакционного электроразрядного спекания

А. С. Петухов, А. В. Рагуля, М. Херманн*, Я. Рател*

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: asp@ipms.kiev.ua
*Fraunhofer IKTS, Dresden, Germany

Коричневый порошок бора (Merck, Германия) имеет более высокое содержание магния и повышенную удельную поверхность по сравнению с черным порошком бора (г. Дзержинск, Россия), однако это не приводит к различиям в свойствах размолотых смесей. В черном порошке бор находится в аморфном состоянии, а В₂О₃ — в относительно крупнокристаллическом. Преобладание аморфной фазы и более высокая исходная чистота черного порошка бора обуславливают его повышенную реакционную способность. Борид титана TiB₂, синтезированный из черного бора, обладает более высокой проводимостью. Это вызывает увеличение скорости усадки при реакционном электроразрядном спекании и, таким образом, способствует получению повышенной плотности спеченных композитов TiN—TiB₂ и более высоких механических свойств.

Ключевые слова: *коричневый порошок бора, черный порошок бора, реакционное электроразрядное спекание, композит TiN—TiB₂.*

Технология режущих керамических материалов на основе бескислородных тугоплавких соединений является в последние годы важным направлением развития научного материаловедения. Перспективной с этой точки зрения считается керамическая композиция TiN—TiB₂. Поэтому важной является проблема свойств порошка бора как исходного реагента для получения TiB₂.

Известно, что бор имеет несколько кристаллических модификаций: α-ромбоэдрическая форма (плотность 2,45 г/см³) состоит из почти правильных икосаэдров В₁₂ в слегка деформированной кубической плотнейшей упаковке. Термодинамически наиболее устойчивая β-ромбоэдрическая модификация (плотность 2,35 г/см³) имеет структуру, содержащую 105 атомов бора в элементарной ячейке; основной структурный элемент можно описать как центральный икосаэдр В₁₂, окруженный определенным количеством икосаэдров, каждый из которых, в свою очередь, тоже находится в вершине большого икосаэдра. Известна α-тетрагональная полиморфная модификация бора, содержащая в элементарной ячейке 50 атомов бора; эта фаза не образуется в отсутствие углерода или азота и представляет собой в зависимости от способа получения В₅₀С₂ или В₅₀N [1].

Известны две аллотропные модификации бора — аморфный и кристаллический. Впервые эффективный способ получения аморфного бора разработал Муассан в 1892 г. [2]. Бор получали магнийтермическим восстановлением из борного ангидрида В₂О₃. Продукт восстановления известен как "аморфный" муассановский бор. Некоторые данные по

свойствам перечисленных модификаций противоречивы. Так, согласно работе [3], аморфный бор — коричневый порошок; кристаллический — серовато-черного цвета. По данным работы [4], аморфный бор — порошок бурого цвета. Обладает большей реакционной способностью, чем кристаллический бор. Кристаллический бор — вещество чёрного цвета. Согласно Некрасову Б. В., после обработки продуктов магнийтермической реакции восстановления бора соляной кислотой (для удаления MgO) остается элементарный бор в виде темно-бурого порошка [5]. Очень чистый бор бесцветен.

"Аморфный" муассановский бор после магнийтермического восстановления в значительной степени был загрязнен примесями. Главным образом низшими оксидами бора и боридом магния [2]. Этим, вероятно, можно объяснить коричневый цвет данного порошка. Известно, что при нагревании оксида бора с элементарным бором выше 1000 °С в парах присутствуют термически устойчивые линейные молекулы $O = B - B = O$. При быстром охлаждении паров ниже 300 °С может быть получен белый аморфный полимер состава $(B_2O_2)_n$, не имеющий определённой точки плавления и сильно реакционноспособный [6]. Магний в боре, полученном магнийтермическим методом, содержится в виде борида, который может быть удален сплавлением с избытком B_2O_3 . Для этой цели Муассан применял 50-кратный избыток B_2O_3 . При проведении реакции в инертной атмосфере синтезировали продукт с содержанием 99,2—99,6% бора. На рентгенограмме "аморфного" муассановского бора наряду с линиями поликристаллического бора имеются линии MgB_{12} , то есть наиболее термически стойкого борида магния. Этот борид полностью разлагается при температуре выше 1900 °С. Высокая экзотермичность реакции восстановления B_2O_3 магнием способствует образованию боридов магния (MgB_2 , MgB_6 , MgB_{12} и др.), подвергающихся впоследствии термическому распаду и взаимодействию с избытком B_2O_3 . Таким образом, порошок бора после магнийтермического восстановления загрязнен примесями (в основном низшими оксидами бора и боридами магния), чем, вероятно, и объясняется коричневый цвет порошка. Получить более чистый бор можно лишь в результате достаточно сложных дополнительных операций по удалению примесей. Наиболее чистые образцы как аморфного, так и кристаллического бора имеют черный цвет [2].

Интересными являются наработки и опыт российских ученых и технологов [7]. В России бор аморфный выпускается, в частности, по ТУ 2112-001-49534204-2003 [8] в виде порошка трех марок (А, Б и В), а также по ТУ 1-92-154-90 — марки Б-99А [9], характеристики которых представлены в табл. 1.

Бор аморфный марок А, Б и В представляет собой смесь бора элементарного аморфной модификации, боридов магния (преимущественно додекаборида магния) и небольшого количества фазы бора кристаллического β -ромбоэдрической модификации [7]. Морфология частиц аморфного бора, исследованная при помощи электронного микроскопа, представляет собой сложный набор конгломератов размером 0,1—40 мкм. Минимальный размер частиц, составляющих основу полиборида магния, достигает 10 нм. Бор марки В имеет старое название — полиборид магния вследствие повышенного содержания MgB_{12} . Полиборид магния в определенных условиях способен разлагаться на реакционно-активный бор аморфный и магний.

Т а б л и ц а 1. Свойства аморфного бора производства России

Марка порошка бора	Химическая формула	Цвет	Содержание элементов, % (мас.)						Дисперсность, мкм
			В _{общ} , не менее	элементарный бор, не менее	Mg, не более	Cl, не более	Fe, не более	влага, не более	
ТУ 2112-001-49534204-2003 [8] А	В	Коричневый	94,0	92,5	3,0	—	0,7	0,3	Не более 20
Б	В	Коричневый	90,0	88,5	6,0	—	—	0,3	Не более 20
В	Mg _m B _n	Черный	85,0	—	13,0	—	0,3	0,3	Не более 20
Б-99А ТУ 1-92-154-90 [9]	В	Черный	99,5	99,5	—	0,05	—	—	Не менее 0,16

Как следует из табл. 1, увеличение содержания Mg до 13,0% (мас.) приводит к изменению цвета порошка с коричневого на черный. Поэтому коричневый цвет данного порошка определяется, прежде всего, наличием субоксидов бора, а не присутствием магния, что лишь частично подтверждает выводы авторов работы [2]. Наличие повышенного содержания Mg в порошках марок А, Б и В свидетельствует о магнийтермическом способе его получения. Порошок марки Б-99А более чистый и более дисперсный. Значительное остаточное содержание хлора указывает на то, что порошок марки Б-99А получен восстановлением BCl₃ водородом [6].

Бор кристаллический в России получают в виде устойчивой β-ромбоэдрической модификации. Свойства мелко- и поликристаллического бора, согласно ТУ 113-12-11.106-88 России [10], представлены в табл. 2. Значительное содержание магния (до 0,5—1,2% (мас.)) в порошке кристаллического бора свидетельствует о том, что порошок получен термическим разложением магнийтермического бора в вакууме при температуре выше 1900 °С. Дальнейший размол, по всей вероятности, приводил к повышению содержания железа (до 0,3—4,0% (мас.)).

Дальнейшее усовершенствование технологии получения кристаллического бора β-ромбоэдрической модификации высокотемпературной обработкой аморфного магнийтермического бора в вакууме осуществлено в работе [11]. В качестве сырья для исследования и разработки опытно-промышленной технологии выбран самый дешевый и недефицитный

Т а б л и ц а 2. Свойства кристаллического бора производства России [10]

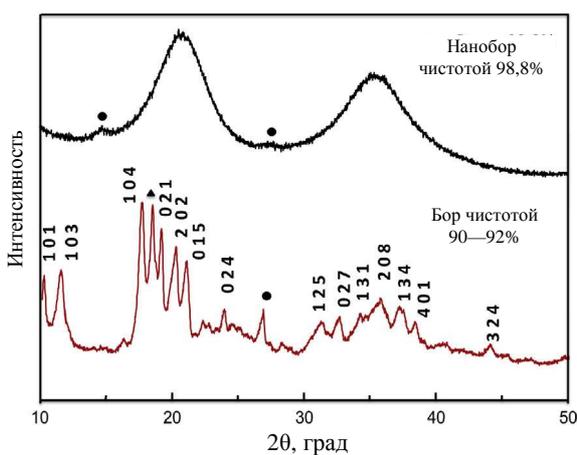
Бор	Химическая формула	Внешний вид	Содержание элементов, % (мас.)			Дисперсность, мкм
			В _{общ} , не менее	Mg, не более	Fe, не более	
Мелкокристаллический	В	Серый порошок	88,0	1,2	4,0	Не более 100,0
Поликристаллический	В	Порошок	94,5	0,5	0,3	63,0—300,0

борсодержащий материал — магнийтермический бор с содержанием 85,0—95,0% (мас.) В.

В работе [12] исследовали избирательную адсорбционно-десорбционную способность и реакционную химическую активность высокодисперсных порошков коричневого и черного бора, применяемых для синтеза боридов титана, по отношению к окисляющим газам составляющим (O_2 , парам H_2O , N_2). Для коричневого бора содержание магния и кислорода составляло 1,5 и 6,92% (мас.), для черного — 0,003 и 2,43% (мас.) соответственно. Гравиметрические исследования показали наличие адсорбата на коричневом боре до 10% (мас.), а на черном — до 5,1% (мас.). Установлена более высокая скорость окисления и, соответственно, более высокая скорость адсорбции на поверхности порошка черного бора по сравнению с коричневым на воздухе, что свидетельствует о его повышенной реакционной химической активности.

Важным является вопрос влияния свойств исходного порошка бора на свойства синтезированных боридов. Как известно, MgB_2 и TiB_2 имеют гексагональную кристаллическую решетку типа AlB_2 [2]. Поэтому научные результаты для MgB_2 в значительной степени могут быть справедливы и для TiB_2 . В работе [13] исследовали сверхпроводящие свойства синтезированных образцов MgB_2 в зависимости от структуры и чистоты исходных порошков бора. Образцы MgB_2 получали традиционным твердофазным реакционным спеканием порошка Mg (99,8%, 325 меш) с двумя различными видами аморфного порошка бора Pavezum (Турция) чистотой 98,8 и 91,9% с размерами частиц 300 и 800 нм соответственно. На рис. 1 представлены дифрактограммы исследованных видов аморфного порошка бора Pavezum. Выраженные рефлексы наблюдаются для аморфного бора чистотой 91,9%, они соответствуют кристаллической ромбоэдрической β -фазе бора, а также B_2O_3 и неизвестной фазе. Два широких пика выражены для образца бора чистотой 98,8% на углах около $2\theta = 21$ и 36° , указывая на высокую аморфность частиц данного порошка.

Отжиг смеси Mg + B при $800^\circ C$ в течение 1 ч в атмосфере Ag приводит к появлению на дифрактограммах образцов, кроме рефлексов MgB_2 , рефлексов MgO, MgB_4 для образцов с исходным бором чистотой 98,8%, а также рефлексов MgO, MgB_4 и MgB_{12} для образцов с исходным бором чистотой 91,9%. Причем с уменьшением чистоты порошка интенсивность



рефлексов MgO, MgB_4 растет, что свидетельствует о магнийтермическом способе получения данных порошков. Более высокая

Рис. 1. Дифрактограммы аморфного нанопорошка бора чистотой 98,8% и аморфного порошка бора чистотой 91,9% [13]: рефлексы с индексами — β - $B_{2}O_{3}$; ● — $V_{2}O_{5}$; ▲ — неизвестная кристаллическая фаза.

критическая температура сверхпроводимости $T_c = 38,4$ К получена для образца MgB_2 , который приготовлен с использованием бора чистотой 98,8%. Увеличение T_c указывает на более высокую кристалличность или на пониженный уровень дефектности кристаллической решетки. Улучшение кристалличности, по всей вероятности, сопровождается более высокой степенью связности зерен MgB_2 . Критическая плотность тока этого образца, полученная при измерении намагниченности ($T = 5$ К и $B = 2 T_H$), составляет $J_c = 5,4 \cdot 10^5$ А·см⁻², что почти в 2 раза выше критической плотности тока образца с использованием бора чистотой 91,9%. Это обусловлено различной морфологией дефектов кристаллической решетки MgB_2 , определяющейся свойствами исходного бора. Таким образом, уровень дефектности кристаллической решетки, морфология дефектов решетки, а также, возможно, электрические свойства MgB_2 определяются составом, структурой и дисперсностью исходного порошка бора.

В связи с этим интересно изучить влияние дисперсности и морфологии исходного бора на процесс синтеза TiB_2 . Как правило, шихту для синтеза получают в результате размолла. При этом создаются благоприятные условия для взаимодействия между компонентами смеси. Система Ti—В имеет довольно высокую адиабатическую температуру горения $T_{ад}$, равную 3193 К [14], что выше температуры плавления титана (1941 К), бора (2473 К) и равно температуре плавления TiB_2 , поэтому при $T_0 = T_{комн}$ синтез должен проходить в режиме жидкофазного горения. При этом химическое взаимодействие в системе титан—бор нельзя считать полностью жидкофазным и безгазовым, поскольку в зонах горения и прогрева образуются пары субоксидов бора B_2O_2 из-за наличия в исходном порошке бора растворенного адсорбированного кислорода и примесей B_2O_3 (подобно системе молибден—бор [15]), влияющих на формирование реакционной поверхности и кинетику массопереноса реагентов. Известно, что при тепловой обработке смеси В и B_2O_3 при $T = 1503$ К образуется пар, состоящий из B_2O_2 и BO [16]. Уменьшение размеров частиц реагирующих порошков позволяет интенсифицировать массоперенос от одного компонента к другому. При этом изменяется морфология порошка, увеличивается реакционная поверхность, а также и количество дефектов структуры. Это приводит к возрастанию средней величины поглощенной энергии и реакционной способности. Все это снижает активационные барьеры при прохождении химических реакций.

Цель данной работы — исследовать влияние различных видов бора, используемых в качестве исходного составляющего для реакционного электроразрядного спекания (РЭРС), на свойства спеченной композиции $TiN—TiB_2$ с содержанием 50% (мас.) TiB_2 .

Методика эксперимента и исходные материалы

Использовали коричневый бор (Merck, Германия) со средним размером частиц 330 нм и черный бор (г. Дзержинск, Россия) марки Б-99А ТУ 1-92-154-90 [9] со средним размером частиц 550 нм. Шихту для спекания готовили высокоэнергетическим механическим размоллом, который является одним из способов активации химических реакций в смеси твердых реагентов [15]. Размол производили в течение 2,5 мин со скоростью 1500 об/мин в планетарно-центробежной мельнице Активатор-2SL

Т а б л и ц а 3. Химический состав исходных порошков и размолотых смесей

Порошок	Содержание элементов, % (мас.)						
	O	Fe	Mg	N	B, не менее	$S_{уд.}$, м ² /Г	$d_{ср.}$, м ² /Г
TiH _x (Вирс, Запорожье)	0,12	0,08	—	—	—	—	—
Коричневый бор (Merck, Германия)	0,96	0,03	0,26	0,1	98,6	7,7	332
Черный бор (Дзержинск, Россия)	1,5	< 0,01	< 0,01	0,2	97,7	4,9	553
BN (Израиль)	1,22	0,45	—	—	—	7,6	337
50TBN (M)*	0,88	1,2	—	—	—	2,8	658
50TBN (F)*	1,00	1,4	—	—	—	2,8	658

* Состав порошковых смесей TiH_x + BN + B (74,5TiH₂ + 18,7BN + 6,8B (% (мас.)), полученных в результате размола, соответствует содержанию 50% (мас.) TiB₂ в конечном композите. M — бор (Merck, Германия), F — бор (Дзержинск, Россия).

с соотношением шары : смесь = 10 : 1. Результаты химического анализа исходных порошков и размолотых смесей представлены в табл. 3. Дифрактограммы исходных порошков бора представлены на рис. 2 и 3.

Размолотые смеси подвергали РЭРС (давление — 50 МПа, скорость нагрева — 100 К/мин, температура — 1650—1750 °С, время выдержки — 0,5 и 5 мин, вакуум — 10—100 Па).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как следует из табл. 3, порошок коричневого бора имеет более высокое содержание магния и повышенную удельную поверхность по сравнению с порошком черного бора, однако это не приводит к различиям в свойствах размолотых смесей. Рентгенофазовый анализ коричневого порошка бора (рис. 2) показал наличие следующих фаз: $V_{ромб.о.с.} + V_{тетр.сл.} + MgB_6O_{10} \cdot 5H_2O_{о.сл.}$. Обнаружены также неидентифицированные рефлексы, в том числе очень сильные и сильные. Рассматриваемая дифрактограмма значительно совпадает с дифрактограммой аморфного порошка бора чистотой 91,9% [13] (рис. 1), который также имеет в своем составе повышенное содержание Mg и неидентифицированную кристаллическую фазу. Соединение $MgB_6O_{10} \cdot 5H_2O$, по всей вероятности, образовалось в результате реакции окисления во влажном воздухе



Присутствие магния в виде полиборидов отмечено в работе [7]. В результате реакции (1) наличие 0,26% (мас.) магния может привести к образованию 4,36% (об.) $MgB_6O_{10} \cdot 5H_2O$. Как уже указывалось, в работе [12] коричневый порошок бора также имел высокое содержание Mg, что могло быть причиной низкой реакционной химической активности данного порошка. В нашем случае наличие сложного соединения $MgB_6O_{10} \cdot 5H_2O$ в исходной порошковой смеси может приводить к понижению скорости образования TiB₂.

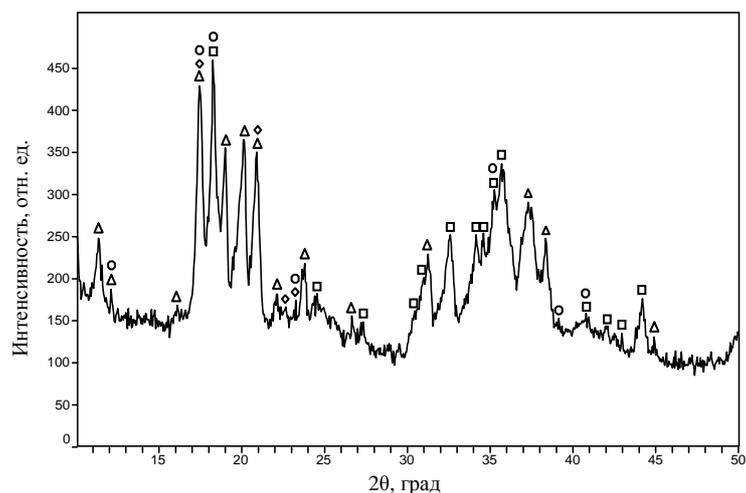


Рис. 2. Дифрактограмма коричневого порошка В (Merck, Германия): Δ — $V_{\text{ромб.}}$; \diamond — $V_{\text{тетр.}}$; \square — неидентифицированная фаза; \circ — $MgB_6O_{10} \cdot 5H_2O_{\text{о.сл.}}$. Фазовый состав: $V_{\text{ромб.о.сл.}}$ + $V_{\text{тетр.сл.}}$ + $MgB_6O_{10} \cdot 5H_2O_{\text{о.сл.}}$ + неидентифицированные рефлексы кристаллической фазы В, в том числе очень сильные и сильные.

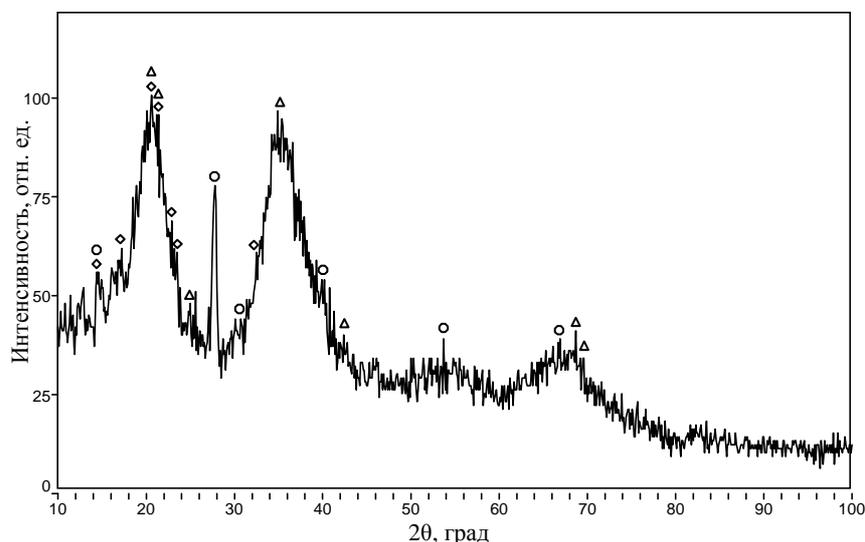


Рис. 3. Дифрактограмма черного порошка В (Дзержинск, Россия): \diamond — $V_{\text{тетр.}}$; Δ — $V_{\text{ромб.}}$; \circ — $V_2O_3_{\text{куб.}}$. Фазовый состав: $V_{\text{тетр.о.сл.}}$ + $V_{\text{ромб.с.}}$ + $V_2O_3_{\text{куб.с.}}$.

Рентгенофазовый анализ черного порошка бора (рис. 3) показал наличие следующих фаз: $V_{\text{тетр.о.сл.}}$ + $V_{\text{ромб.с.}}$ + $V_2O_3_{\text{куб.с.}}$. При этом бор находится в аморфном состоянии, а V_2O_3 — в относительно крупнокристаллическом. Данная дифрактограмма практически совпадает с дифрактограммой нанопорошка бора чистотой 98,8% [13] на рис. 1. Аморфное состояние бора может являться причиной повышенной реакционной способности порошка.

На рис. 4 представлены результаты электронного микроскопического исследования данных порошков. Коричневый бор имеет очень неоднородную структуру с крупными (~1 мкм) кристаллическими частицами,

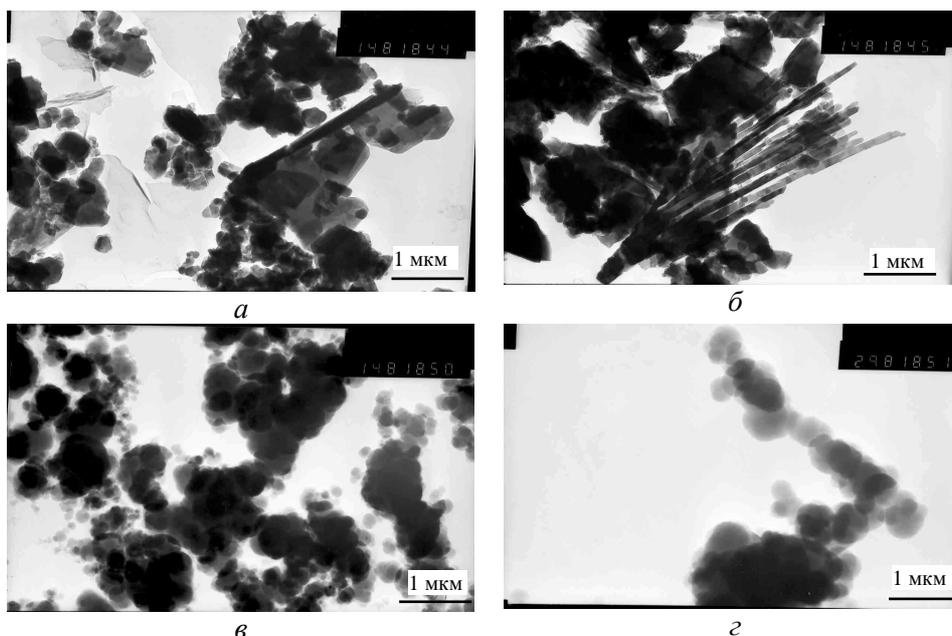


Рис. 4. Микроструктуры коричневого (Merck, Германия) (*а*, *б*) и черного (Дзержинск, Россия) (*в*, *г*) порошков бора.

размер основной массы частиц составляет до 0,5 мкм, имеют место крупные (~10 мкм) удлиненные ленточные образования (рис. 4, *б*). Черный порошок бора обладает достаточно однородной аморфной структурой со средним размером частиц до 200—300 нм (рис. 4, *в*, *г*).

На рис. 5 представлены графики изменения параметров синтеза композитов 50ТВN (М) и 50ТВN (F) в ходе спекания при температуре 1700 °С и времени выдержки 5 мин. Графики являются типовыми для всех спеченных образцов. Пики на кривой временной зависимости величины вакуума в интервале температур ~920—960 °С при использовании коричневого бора вызваны восстановлением атомарным водородом метастабильного аморфного полимера $(B_2O_2)_n$ [6] (рис. 5, *а*). Окисление Ti оксидом бора B_2O_3 (рис. 6, *а*, [17]), а также испарение B_2O_3 в вакууме (рис. 6, *б*, [18]) приводит, по всей вероятности, к размытию пика кривой скорости усадки в интервале ~1150—1240 °С (рис. 5, *б*) при использовании черного бора. Необходимо также отметить факт интенсивного испарения BN в процессе РЭРС, что может оказать влияние на конечный состав синтезированных композитов (рис. 6, *в*, [2, 17]).

На рис. 7 представлены зависимости относительной плотности и механических свойств от температуры спекания композитов TiN—TiB₂ при содержании 50% (мас.) TiB₂. Как видно на рис. 7, *а*, при использовании коричневого бора спекание композитов в течение 0,5 мин приводит к получению относительно низкой плотности. Увеличение времени спекания до 5 мин значительно повышает плотность. При температуре 1700 °С увеличение времени спекания с 0,5 до 5 мин значительно повышает плотность спеченных образцов с 98,4 до 99,5%. Применение черного бора уже после 0,5 мин спекания при температуре 1750 °С позволяет добиться относительной плотности 99,5%, которая не изменяется с увеличением времени спекания до 5 мин. В целом

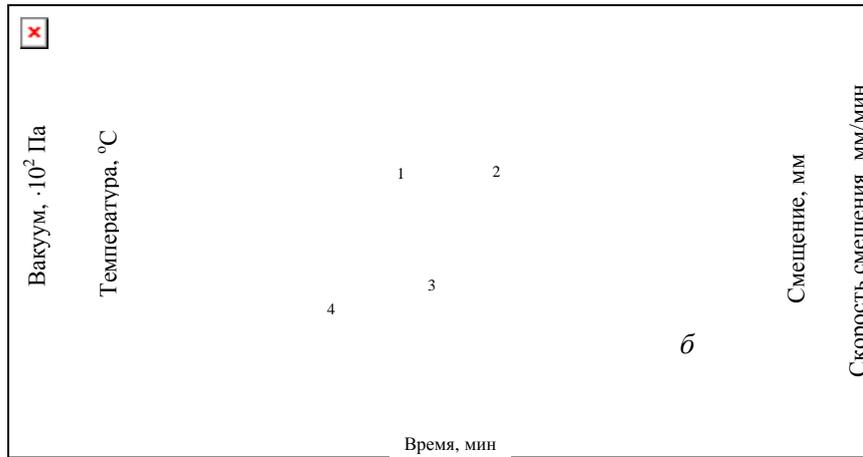
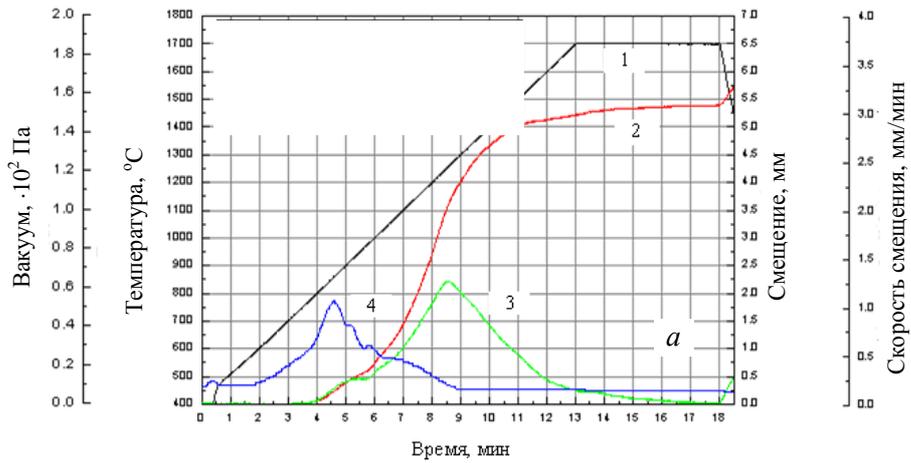


Рис. 5. Изменение параметров синтеза композитов 50TBN (М) (а) и 50TBN (F) (б) в ходе спекания (1700 °С, время выдержки — 5 мин): 1 — температура; 2 — смещение; 3 — скорость смещения; 4 — вакуум.

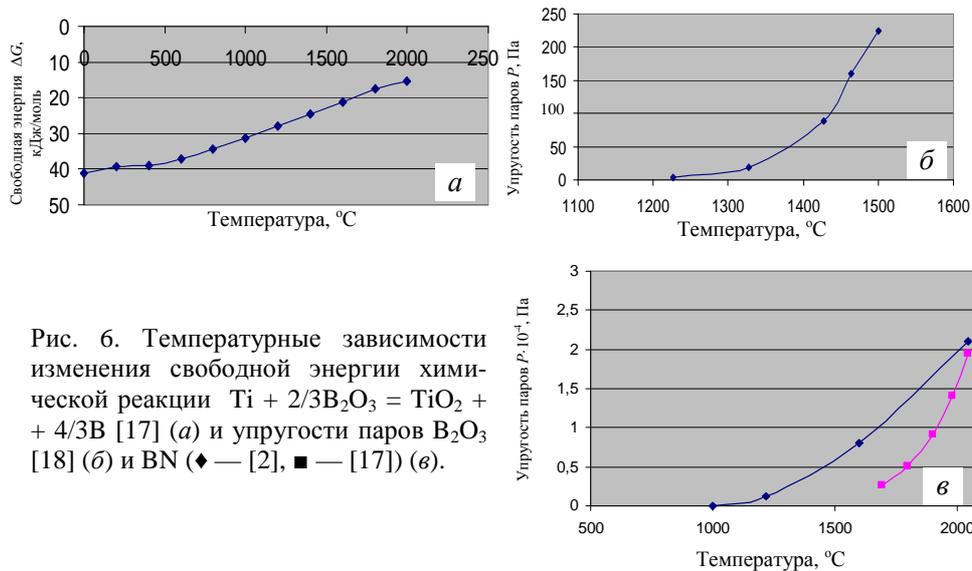


Рис. 6. Температурные зависимости изменения свободной энергии химической реакции $Ti + 2/3V_2O_3 = TiO_2 + 4/3V$ [17] (а) и упругости паров V_2O_3 [18] (б) и VN (♦ — [2], ■ — [17]) (в).

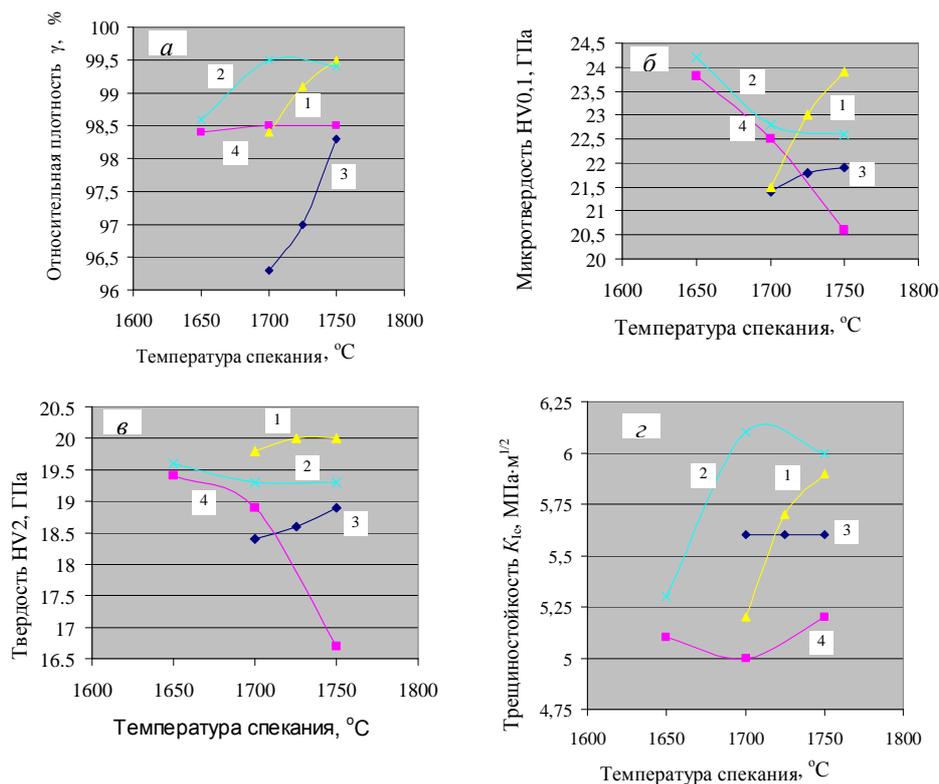


Рис. 7. Зависимости относительной плотности (а), микротвердости (б), твердости (в) и трещиностойкости (г) композита 50% TiB₂-TiN от температуры спекания: 1 — выдержка при спекании 0,5 мин, бор F; 2 — 5 мин, бор F; 3 — 0,5 мин, бор M; 4 — 5 мин, бор M.

применение черного бора дает более высокие значения относительной плотности по сравнению с коричневым бором, что обусловлено, как уже упоминалось повышенной реакционной способностью порошка аморфного черного бора. При этом TiB₂, синтезированный из черного бора, обладает более высокой проводимостью [13] и поэтому способствует более интенсивному РЭС.

Свойства исходного бора в значительной мере определяют и микротвердость спеченной керамики (рис. 7, б). Увеличение температуры спекания в интервале 1700—1750 °C при выдержке 0,5 мин приводит к повышению микротвердости, причем при использовании черного бора к более значительному по сравнению с коричневым бором. Это вызвано ростом влияния активного черного бора на процесс спекания при увеличении температуры. После спекания в течение 0,5 мин образуется мелкозернистая структура, а быстрое охлаждение вызывает возникновение остаточных термических напряжений тем более высоких, чем выше температура спекания. Остаточные термические напряжения являются одним из источников повышенной микротвердости. Поэтому образцы, спеченные при более высокой температуре и коротком времени спекания (0,5 мин), имеют более высокую микротвердость. Зависимости твердости композитов 50% TiB₂-TiN от температуры спекания (рис. 7, в) имеют практически те же особенности, что и в случае микротвердости (рис. 7, б).

Однако на данные зависимости может влиять повышенная нагрузка ($P = 19,6$ Н), в результате которой часть приложенной энергии затрачивается не на деформацию поверхностного слоя материала, а на образование и развитие трещин. Как и в случае с относительной плотностью, использование черного бора способствует получению более высоких микротвердости и твердости по сравнению с использованием коричневого бора, что обусловлено более высокими значениями относительной плотности.

Зависимости трещиностойкости исследуемых композитов от температуры спекания носят в основном немонотонный и неоднозначный характер (рис. 7, з). Однако можно утверждать, что спеченные композиции имеют достаточно высокую трещиностойкость ($K_{Ic} = 5,0—6,1$ МПа·м^{1/2}), при этом трещиностойкость композиций, полученных из черного бора (5,2—6,1 МПа·м^{1/2}), как правило, выше, чем композиций, полученных из коричневого бора (5,0—5,6 МПа·м^{1/2}). Это можно объяснить более плотной и совершенной структурой образцов, спеченных с применением более активного аморфного черного бора. Как уже упоминалось, в работе [12] также установлена повышенная реакционная химическая активность черного бора. Очевидно, по этой же причине в нашем случае использование черного бора приводит к увеличению скорости образования TiB₂ и более полному прохождению реакции.

Выводы

Порошок коричневого бора имеет более высокое содержание магния и повышенную удельную поверхность по сравнению с порошком черного бора, однако это не приводит к различиям в свойствах размолотых смесей. Наличие сложного соединения MgB₆O₁₀·5H₂O в исходной порошковой смеси на основе коричневого бора может вызывать понижение скорости образования TiB₂. В черном порошке бор находится в аморфном состоянии, а B₂O₃ — в относительно крупнокристаллическом.

Коричневый бор имеет очень неоднородную структуру с крупными (~1 мкм) кристаллическими частицами, основная масса частиц имеет размер до 0,5 мкм, присутствуют крупные (~10 мкм) удлиненные ленточные образования. У черного порошка бора достаточно однородная аморфная структура со средним размером частиц до 200—300 нм.

Вид используемого бора обуславливает процессы восстановления атомарным водородом метастабильного аморфного полимера (B₂O₂)_n, окисления титана оксидом бора B₂O₃, а также испарения B₂O₃ в вакууме.

Преобладание аморфной фазы и более высокая чистота исходного черного порошка бора приводят к его повышенной реакционной способности. Борид титана TiB₂, синтезированный из черного бора, обладает более высокой проводимостью. Это вызывает увеличение скорости усадки при РЭС и, таким образом, способствует получению повышенной плотности спеченных композитов TiN—TiB₂ и более высоких механических свойств.

1. Гринвуд Н. Химия элементов / Н. Гринвуд, А. Эрншо. — Т. 1. — М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008. — С. 139—144
2. Самсонов Г. В. Бор, его соединения и сплавы / Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко. — Киев, 1961. — С. 39—43, 52, 211.

3. Хомченко Г. П. Неорганическая химия: (Учеб. для с.-х. вузов) / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович. — М. : Высш. школа, 1987. — 308 с.
4. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: (Учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и спец. "Химия"). — М. : Высш. школа, 1997. — 524 с.
5. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 2. — М. : Химия, 1973. — С. 6.
6. Химическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. И. Л. Кнунянца, Н. С. Зефирова, Н. Н. Кулова и др. — М. : Сов. энциклопедия, 1988. — С. 575, 577, 578.
7. Нечепуренко А. С. Бескислородные соединения бора — материалы нового поколения // Флагману передовой науки и производства 70 лет: Сб. науч. тр. — Екатеринбург : УНИХИМ, 1999. — Вып. 71. — С. 40—58.
8. ТУ 2112-001-49534204-2003 России. Бор аморфный. Технические условия.
9. ТУ 1-92-154-90 марки Б-99А России. Бор аморфный. Технические условия.
10. ТУ 113-12-11.106-88 России. Бор кристаллический (спеченный). Технические условия.
11. Нечепуренко А. С. Физико-химические процессы формирования структуры борсодержащих соединений: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Пермь, 2000. — 33 с.
12. Зенков В. С. Кинетические особенности взаимодействия различных видов бора с газовой фазой / В. С. Зенков, А. С. Петухов // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 2005.
13. Safran S. The role of various boron precursor on superconducting properties of MgB₂/Fe / [S. Safran, E. Kılıcarıslan, A. Kılıc, A. Gencer] // Cryogenics. — 2014. — 63. — P. 133—137.
14. Макино А. Химия синтеза сжиганием / [А. Макино, О. Одавара, Ё. Миямото и др.]. — М. : Мир, 1998. — 247 с.
15. Еремина Е. Н. Получение композиционного материала МоВ методом силового СВС-компактирования с применением предварительного механического активирования исходной смеси Мо—10% В / [Е. Н. Еремина, В. В. Курбаткина, Е. А. Левашов и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — 13. — С. 197—204.
16. Макаров А. В. Ионизация и фрагментация молекул В₂О₂ и ВО при электронном ударе / [А. В. Макаров, Н. В. Багаратьян, С. Г. Збежнева и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Химия. — 2000. — 41, № 4.
17. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: (Справ.) / Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.
18. Физико-химические свойства окислов: (Справ.) / Под ред. Г. В. Самсонова. — М. : Металлургия, 1969. — 456 с.

Вплив різних видів бору на процеси синтезу композиції TiN—TiB₂ методом реакційного електророзрядного спікання

О. С. Петухов, А. В. Рагуля, М. Херман, Я. Рател

Коричневий порошок бору (Merck, Німеччина) має більш високий вміст магнію і підвищену питому поверхню в порівнянні з чорним порошком бору (м. Держинськ, Росія), проте це не призводить до відмінностей у властивостях розмолотих сумішей. У чорному порошку бор знаходиться в аморфному стані, а В₂О₃ — у відносно крупнокристалічному. Переважання аморфної фази і більш висока початкова чистота чорного порошку бору призводить до його підвищеної реакційної здатності. Диборид титану, синтезований з чорного бору, має більш високу провідність. Це викликає збільшення швидкості усадки при реакційному

електророзрядному спіканні і, таким чином, отримання підвищеної щільності спечених композитів TiN—TiB₂ і більш високих механічних властивостей.

Ключові слова: коричневий порошок бору, чорний порошок бору, реакційне електророзрядне спікання, композит TiN—TiB₂.

Influence of different types of the boron on the processes of TiN—TiB₂ composition synthesis by the method of reactionary electric discharge sintering

O. Petukhov, A. Ragulya, M. Herrmann, J. Rathel

The brown boron powder of (Merck, Germany) had higher content of magnesium and enhanced specific surface as compared to the black boron powder (Dzerzhinsk, Russia), however it have resulted in distinctions in properties of the ground mixtures. The boron was in the amorphous state, and B₂O₃ was in relatively coarse-crystalline state in black powder. Predominance of amorphous phase and higher initial purity of black powder of the boron resulted in its enhanced reactivity. Titanium diboride synthesized from the black boron possessed higher conductivity. It caused the shrinkage-rate increase at reactionary electric discharge sintering and, thus, obtaining of enhanced density of the sintered TiN—TiB₂ composites and higher mechanical properties.

Keywords: the brown boron powder, the black boron powder, reactionary electric discharge sintering, TiN—TiB₂ composite.