

Ю. А. Соколовская, В. И. Мостовой

*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара***УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ КАРБИДА БОРА**

Для вивчення стабільності карбиду бору застосовували рентгеноструктурний аналіз. Дослідження проводили на зразках з порошків технічного карбиду бору після нагріву в трьох середовищах. За результатами рентгеноструктурного аналізу запропонована циклічна стабільність карбиду бору. Натрій в порошок карбиду бору може з'явитися як домішка і, окислюючись, утворювати в ньому пероксид натрію. Флуорид натрію може бути присутнім в середовищі або у вихідній сировині під час отримання карбиду бору. В результаті порівняння зміни енергії Гіббса для оксиду бору, вуглецю, пероксиду натрію і оксиду динатрію в кристалічному стані з відомими вуглецевотермічній та магнієтермічній реакціями визначено, що більш термодинамічно вигідна магнієтермічна реакція. Показано, що якщо оксид бору, вуглець, пероксид натрію та оксид динатрію в газовому стані, то більш термодинамічно вигідною реакцією буде реакція в присутності оксиду бору, діоксиду бору, оксиду динатрію і монооксиду вуглецю. Порівнюючи результати термодинамічних розрахунків, показано, що у всіх середовищах нагріву порошків карбиду бору основна реакція – йде за наявності оксиду бору і чадного газу.

Ключові слова: стабільність, рентгеноструктурний аналіз, карбід бору, зміна енергії Гіббса.

Для изучения стабильности карбида бора применяли рентгеноструктурный анализ. В качестве анализируемых образцов изучались порошки технического карбида бора после нагрева в трех средах. По результатам рентгеноструктурного анализа предложена циклическая стабильность карбида бора. Натрий в порошок карбида бора может появиться как примесь и, окисляясь, образовывать в нем пероксид натрия. Фторид натрия может присутствовать в среде или в исходном сырье во время получения карбида бора. В результате сравнения изменения энергии Гиббса для оксида бора, углерода, пероксида натрия и оксида динатрия в кристаллическом состоянии с известными углетермической и магниетермической реакциями определено, что более термодинамически выгодна магниетермическая реакция. Показано, что если оксид бора, углерод, пероксид натрия и оксид динатрия в газовом состоянии, то более термодинамически выгодная реакцией будет реакция в присутствии оксида бора, диоксида бора, оксида динатрия и монооксида углерода. Сравнивая результаты термодинамических расчетов, показано, что во всех средах нагрева порошков карбида бора основная реакция – идущая при наличии оксида бора и угарного газа.

Ключевые слова: стабильность, рентгеноструктурный анализ, карбид бора, изменение энергии Гиббса.

To study the stability of boron carbide used X-ray analysis. As the analyzed samples were studied powders of technical boron carbide after heating in three media. As a result of X-ray analysis suggested the cyclic stability of boron carbide. Sodium boron carbide powder may appear as an impurity, and oxidized to form sodium peroxide in it. Sodium fluoride may be present in the medium or in raw materials during the preparation of boron carbide. The comparison of the Gibbs energy change for oxide of boron, carbon, hydrogen peroxide and sodium oxide disodium in a crystalline state with the known thermal coal and magnesium thermal reactions is determined that a thermodynamically favorable reaction of magnesium heat. It is shown that if the oxide of boron, carbon, sodium peroxide and disodium oxide in the gaseous state, the more thermodynamically favorable reaction is the reaction in the presence of boron oxide, boron dioxide, disodium oxide and carbon monoxide. Comparing the results of thermodynamic calculations, it was found that in all environments heating powders of boron carbide base reaction - walking in the presence of boron oxide and carbon monoxide.

Key words: stability, X-ray analysis, boron carbide, the change of the Gibbs energy.

Введение

В XXI веке условия стабильности карбида бора слабо исследуются. XX век отличился тем, что было уделено внимание исследованиям окисления карбида

бора. В книге Т. Я. Косолаповой по карбидам 1968 года [1] отмечается, что карбид бора окисляется с 600 °С, причем содержание в нем свободного углерода значительно снижает его стойкость к окислению. В работе Г.В. Самсонова и Г.А. Меерсона [2] установлено, что зернистость карбида бора слабо влияет на скорость окисления. Также в [2] замечено, что окисление смеси карбида бора со свободным углеродом идет более активно, чем окисление самого карбида.

Для того чтобы получить более стабильный и прочный карбид бора необходимо регулировать количество углерода в нем [3]. Регулировать его количество в системе В–С можно, используя углеродный потенциал – отношение CO к CO_2 в среде [4;5]. Как показано в [6], размещение в икосаэдре B_{12} карбида бора от одного до трех атомов углерода способствует его стабильности, а если в структуре икосаэдра содержится 4 атома углерода – такой карбид бора нестабилен. При нагревании карбида B_{13}C_2 происходит перераспределение углерода в структуре карбида бора, в результате этого образуется карбид бора $\text{B}_{12}\text{C}_3(\text{B}_4\text{C})$ и выделяется бор [7].

Имеются некоторые спорные моменты относительно фаз в фазовой диаграмме В–С. Обзор литературы в [8] содержит две точки зрения насчет фаз карбида бора: 1 – высокое содержание бора вызывает образование твердого раствора бора в карбиде бора (Клэрка и Херда) и 2 – в карбиде бора растворяется углерод (Г.А. Меерсона и Г.В. Самсонова). Действие графита на карбид бора, включающее также подтверждение образования высокоуглеродистого карбида бора B_nC_m , не исследовано до сих пор [9].

Имеются случаи, где необходимо сохранить стабильность карбида бора (например, его применение в атомной энергетике). В литературе есть два пути восстановления карбида бора, применяемые для его синтеза – магнийтермический и углетермический [8; 10]. Если участвуют в восстановлении образующиеся CO , B_2O_3 , то их точка пересечения – температура синтеза карбида бора с выделением кислорода равна 3650 К (3377 °С), что видно на рис. 1. Для получения чаще применяют прессование в инертной среде, что значительно снижает температуру синтеза карбида бора.

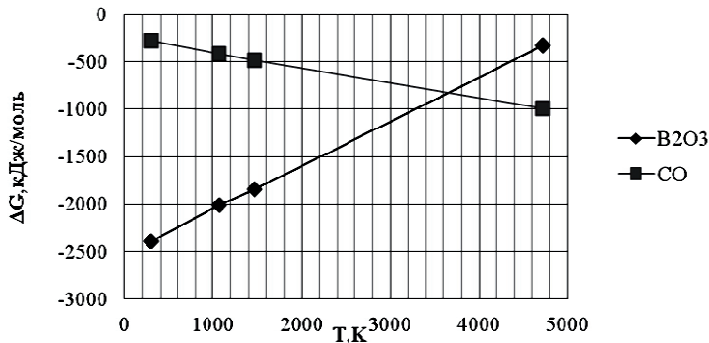


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T , показывающая возможность синтеза карбида бора из оксидов бора и углерода

Цель работы – исследование путей восстановления карбида бора в средах с низким содержанием кислорода.

Методика проведения исследований

Для изучения стабильности использовались порошки технического карбида бора. Нагрев порошков карбида бора осуществлялся в среде 1 (содержащей CO ,

B_2O_3 , Na_2O_2) до 1073 К и в среде 2 (содержащей CO , B_2O_3) до 1473 К в течение 20 минут. Нагрев порошка карбида бора также велся до 1073 К в среде 3 (содержащей CO , B_2O_3 , O_2) в течение 1 ч. 10 мин.

Фазовый состав анализировали с помощью рентгеноструктурного анализа в $Fe_{K\alpha}$ и $Cu_{K\alpha}$ монохроматизированных излучениях (установка ДРОН-3).

Методика расчета изменения энергии Гиббса совпадает с методикой расчета изменения энергии Гиббса в [11], однако температуры выбраны температуры 298, 1073, 1473, 2723 К:

1. Из справочника по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ [12] берем для веществ, входящих в реакции их энтальпию образования при 0К – $D_f H^0(0)$ и их приведенную энергию Гиббса $D_f G^0(T)$.

2. Находим для реакций $D_f H^0(0)$, $D_f G^0(T)$.

3. Зная $D_f G^0(T)$, $D_f H^0(0)$, находим изменение энергии Гиббса для реакции $D_r G(T) = D_r H^0(0) - T \cdot D_r G^0(T)$, при этом T – температура в К.

Во всех вычислениях все вещества имеют 1 моль концентрации. Если $D_r G(T) > 0$ – реакция идет в обратном направлении (реакция распада), если $D_r G(T) < 0$ – реакция идет в прямом направлении (реакция образования), а если $D_r G(T) = 0$ – левая и правая части реакции находятся в равновесии.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Фазовый состав порошков, содержащих B_4C после нагрева

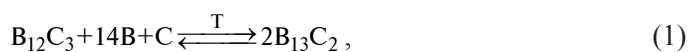
№ п/п	Условия нагрева	Фазы
1	Среда 1	B_4C , $B_{13}C_2$ (26-0233), C (графит), C (чаоит), B (бор), Fe_3O_4 , B_2O_3 , $Fe_{2.12}B_{103.36}$, $Na_2B_8O_{13}(B_2O_3)_2$, NaO_3
2	Среда 2	B_4C , C (графит), $B_{13}C_2$ (33-0225), C (графит – 2 R), B_2O_3 , $Fe_3B_4O_7$, $B_{13}O_2$, B – (следы)
3	Среда 3	$B_{13}C_2$ (26-0233), $B_{13}C_2$ (33-0225), B, C (алмаз), Fe_3O_4 , FeB, Fe_2B , следы C_8 (призма) и C (43-1104), B_2O_3 , $B_{13}O_2$

Как видно из табл. 1, при нагреве в среде 1 порошка, содержащего карбид бора (табл. 1, п. 1), наблюдается появление оксидов натрия, железа, окиси бора, а также боратов, причем углерод обнаружен в виде графита и чаоита. Можно сказать, что среда содержит в качестве основного газа монооксид углерода.

При нагреве в среде 2 порошка, содержащего карбид бора (табл. 1, п. 2), наблюдается появление высокобористой окиси бора, и, FeB_4O_7 углерод обнаружен в виде графита и графита – 2R. Причем, нагрев среды 1 дает по сравнению нагревом среды 2 карбид бора B_4C такой же структуры, однако карбид бора $B_{13}C_2$ – разный, во втором случае также обнаружены следы бора. Исходя из этого, можно сказать, что в данной среде также основной газ – угарный.

При анализе нагретого порошка, содержащего карбид бора, из среды 3 (табл. 1, п. 3), обнаружены 2 разные структуры $B_{13}C_2$, оксид железа, бориды железа, а также большое количество углерода в виде алмаза, призмана и алмазоподобной структуры с запрещенной симметрией (43 – 1104 согласно кодам ASTM), окиси бора B_2O_3 , $B_{13}O_2$. Основным фактором в данной среде является действие кислорода на порошок карбид бора.

По результатам рентгеноструктурного анализа предложена циклическая стабильность карбида бора, имеющая 2 реакции из [7]:



Реакция (1) отвечает появлению высокобористого карбида бора B_{13}C_2 , а (2) – его распаду. Для данных реакций была рассчитана термодинамика реакций в виде изменения энергии Гиббса, результаты приведены на рис. 2 с учетом бора и углерода в кристаллическом состоянии.

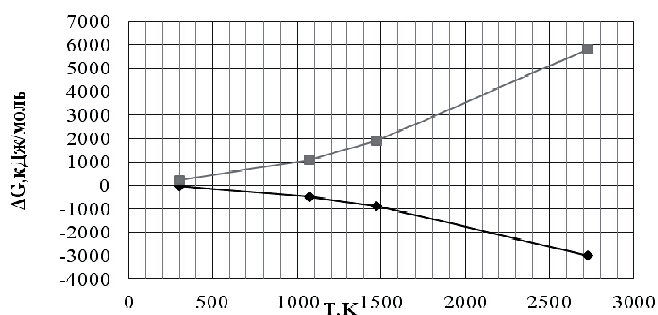


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T для реакции (1) – 1, реакции (2) – 2. Учитывается кристаллическое состояние бора и углерода

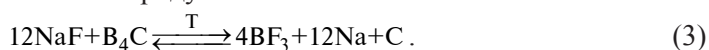
На рис. 2 перегиб при 1500 К (1227 °С) вероятен благодаря метастабильности эвтектики между карбидом бора B_{12}C_3 и углеродом при низких температурах [10].

Реакции (1, 2) образуют цикл восстановления карбида бора, состоящий из точно установленных фаз карбида бора – B_{12}C_3 (B_4C), B_{13}C_2 . При этом B_{13}C_2 образуется самопроизвольно при растворении в карбиде бора B_{12}C_3 бора и углерода, а при нагревании распадается на B_{12}C_3 , бор и углерод (1). B_{12}C_3 можно восстанавливать, если нагревать B_{13}C_2 , а B_{13}C_2 появляется при охлаждении нагретого карбида бора B_{12}C_3 вместе с бором (2). Данные реакции также идут в среде, содержащей кислород и в инертной среде. Такой цикл восстановления не противоречит [8; 10], но при этом восстановление происходит не полностью: образовавшийся остаток из аморфных бора и углерода ухудшает качества карбида бора.

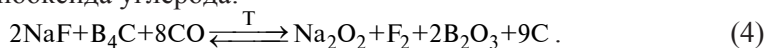
Мы предлагаем третий путь восстановления карбида бора – низшими окислами.

При промышленном производстве карбида бора возможен натриетермический способ его получения, основанный на восстановлении металлов углеродом, при котором постоянно образуется окись углерода CO в среде, частично образуются карбиды данных металлов, и загрязняется полученный металл свободным углеродом [5]. Натриетермический способ получения карбида бора есть фактически углетермический с натрием в качестве катализатора, при его производстве исходное сырье или среда может содержать фторид натрия, а также различные примеси металлов. Если полученный порошок карбида бора содержал в качестве примеси натрий, то при его окислении кроме оксидов бора и углерода образуются также оксиды натрия.

Если среда содержит фторид натрия, а также при наличии его в порошке карбида бора, то возможны реакции появления фторидов F_2 , BF_3 в продуктах разложения карбида бора как побочных продуктов:



При участии монооксида углерода:



На рис. 3 и 4 приведены результаты термодинамических расчетов.

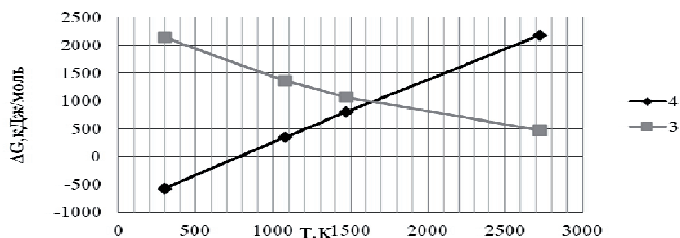


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T для реакций (3) – 3 и (4) – 4, фторид натрия, натрий и углерод в кристаллическом состоянии

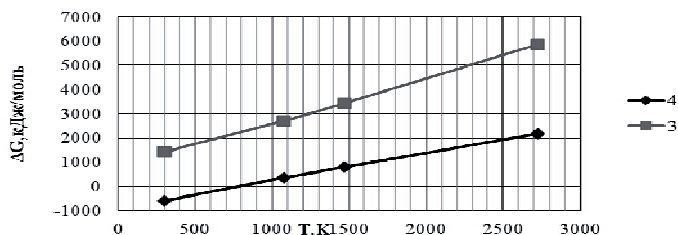
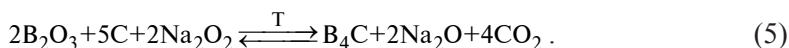


Рис. 4. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T для реакций (3) – 3 и (4) – 4, фторид натрия, натрий и углерод в газовом состоянии

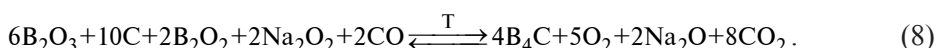
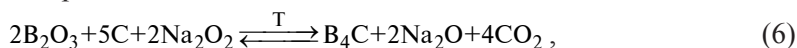
Для появления трифторида бора реакцией (3) в качестве побочного продукта с учетом фторида натрия, натрия и углерода в кристаллических состояниях требуются нагрев или проведение реакции в инертной среде, а с учетом тех же веществ, но в газовом состоянии – охлаждение или наличие инертной среды (рис.3 – 4, линия 3). Для появления фтора в качестве побочного продукта реакцией (4) в обоих случаях температура ниже 800 К (527 °С) (рис. 3 – 4, линия 4), причем после 800 К происходит обратная реакция – реакция образования фторида натрия, карбида бора и выделения углекислого газа. Вероятно, при применении инертной среды реакция (4) реализуется полностью.

Можно сравнить, какая реакция является основной для восстановления карбида бора из реакций с участием окислов. Для определения вопроса о том, какая реакция будет основной, была проанализированы термодинамически реакции, когда оксид бора, углерод, пероксид натрия и оксид динатрия в кристаллическом и газовом состояниях.

Если оксид бора, углерод, пероксид натрия и оксид динатрия в кристаллическом состоянии:



А если оксид бора, углерод, пероксид натрия и оксид динатрия в газовом состоянии, то возможны реакции:



Сравним реакции (5 – 8) с углетермической и магниетермической реакциями образования карбида бора [8]:

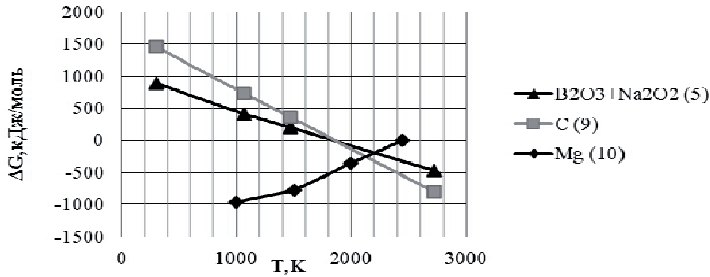
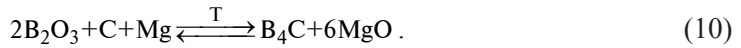
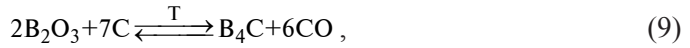


Рис. 5. Сравнение изменения энергии Гиббса ΔG для реакций (5, 9, 10)

На рис. 5 видно, что разложившийся карбид бора может восстанавливаться выше 1850 К (1577 °С) – реакцией углестермической (9), при наличии оксида натрия, оксида бора и углерода (5). Выше 1850 К (1577 °С) реакция с участием оксида натрия, оксида бора и углерода будет основной. В случаях наличия магния основная реакция – магнийтермическая реакция (10).

Более выгодная будет реакция магнийтермическая (10). Реакция углестермическая (9) и реакция при наличии оксидов натрия и бора, углерода (5) будут выгодными для восстановления карбида бора, если в среде образуется монооксид углерода и или в инертной среде.

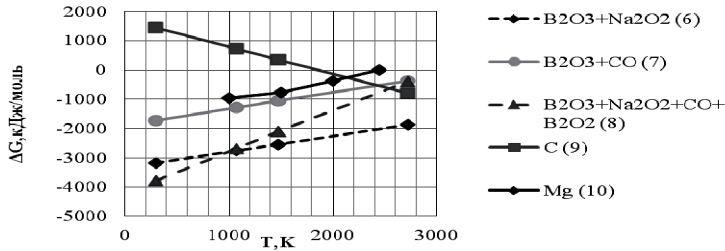


Рис. 6. Сравнение изменения энергии Гиббса ΔG для реакций (6 – 10)

На рис. 6 следует отметить, что все реакции при участии низших окислов (6–8) более выгодные, чем магнийтермическая и углестермическая реакции (9 – 10). Реакции при участии низших окислов (6 – 8) будут восстанавливать карбид бора, а более термодинамически выгодной будет реакция при участии оксида бора, диоксида дибора, оксида динатрия и монооксида углерода (8).

Сравнивая результаты рентгеноструктурного анализа и термодинамически рассчитанные реакции (5 – 8), можно отметить, что:

1. В среде 1 (табл.1, п.1) идут реакции при участии пероксида натрия и оксида бора (6), оксида бора и угарного газа (7).

2. В среде 2 (табл.1, п.2), если нет оксида натрия, то основная реакция – реакция при участии оксида бора и углерода (7).

3. В среде 3 (табл.1, п.3) основная реакция (7), требующая наличие оксидов бора и углерода.

В среде 1 возможно протекание реакции при наличии низших окислов (8), так как по результатам рентгеноструктурного фазового анализа имеется много боратов. Реакция (7) в среде 3 будет не полностью идти – при высоких температурах угарный газ CO разлагается на оксид углерода CO₂ и углерод [4]. В [13] показано,

что модифицированные углеродные нанотрубки карбоксильной группой замедляют процесс разрушения полимера, так как происходит процесс восстановления полимера при образовании угарного газа. Наши исследования тройной диаграммы [11] подтвердили наличие стабильной области сосуществования низших окислов и карбида бора. Обычно получают карбид бора прессованием, однако если произошли его частичный распад, окисление, есть условия, когда он восстанавливается, то стабилизация карбида бора также возможна при наличии низших окислов – B_2O_3 , B_2O_2 , Na_2O_2 , CO смеси окислов $Na_2O_2 + CO + B_2O_2$.

Заключение

В итоге можно перечислить следующие выводы:

1. Для синтеза карбида бора из угарного газа и оксида бора термодинамически вычисленная температура синтеза равна 3650 К (3377 °С). Прессование в инертной среде более выгодно.

2. Цикл стабильности карбида бора с участием фаз карбида бора $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$ термодинамически возможен и подтверждается результатами рентгеноструктурного фазового анализа.

3. Натрий может присутствовать в качестве примеси в порошке карбида бора и, окисляясь образовывать пероксид натрия в порошке. Фторид натрия может быть в среде во время получения карбида бора или в исходном сырье.

4. Если оксид бора, углерод, пероксид натрия и оксид динатрия в кристаллическом состоянии (5), то реакция при их участии более выгодна, когда в среде образуется монооксид углерода или в инертной среде. Более термодинамически выгодная реакция – магнийтермическая.

5. Если оксид бора, углерод, пероксид натрия и оксид динатрия в газовом состоянии, то реакции при их участии (6 – 8) термодинамически выгодные. Более термодинамически выгодная реакция – реакция в присутствии оксида бора, диоксида бора, оксида динатрия и монооксида углерода (8).

6. Сравнив термодинамически рассчитанные реакции (5 – 8) и результаты рентгеноструктурного анализа получено, что во всех средах, содержащих порошок карбида бора основная реакция – в присутствии оксида бора и угарного газа (7).

7. В среде 1 возможна также реакция (6), реакция (8) идет в данной среде, так как по результатам рентгеноструктурного фазового анализа имеется много боратов. Реакция (7) в среде 3 будет не полностью идти из-за того, что при высоких температурах угарный газ CO разлагается.

Библиографические ссылки

1. Косолапова Т. Я. Карбиды / Т. Я. Косолапова. – М., 1968. – 300 с.
2. Меерсон Г. А. Определение содержания свободного углерода в карбиде бора / Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов // Заводская лаборатория. – 1950. – С. 1423 – 1428.
3. Назарчук Т. Н. К вопросу о окисляемости карбида бора / Т. Н. Назарчук, Л. Н. Механошина // Порошковая металлургия. – 1964. – № 2. – С. 46 – 50.
4. Тылкин М. А. Справочник термиста ремонтной службы / М. А. Тылкин. – М., 1981. – 648 с.
5. Раковский В. С. Основы производства твердых сплавов / В. С. Раковский, Г. В. Самсонов, И. И. Ольхов. – М., 1960. – 232 с.
6. Коновалихин С. В. Оценка верхнего предела концентрации углерода в кристаллах карбида бора / С. В. Коновалихин, В.И. Понамарев // Журн. физич. химии. – 2010. – Т. 84, № 8. – С. 1586 – 1590.
7. Жданов Г.С. К вопросу о растворимости бора и углерода в карбиде бора $B_{12}C_3$ (B_4C) / Г.С. Жданов, Г.А. Меерсон, Н.Н. Журавлев, Г.В. Самсонов // Журн. неорганич. химии. – 1954. – Т. XXVIII. – Вып. 6. – С. 1076 – 1082.

8. **Кислый П. С.** Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Бондарук, Б. Л. Грабчук. – К., 1988. – 216 с.
9. К вопросу о свойствах и фазовом составе сплавов бора с углеродом / Н. Н. Журавлев, Г. Н. Макаренко, Г. В. Самсонов, В. С. Синельникова, Г. Г. Цебуля // Известия Академии наук СССР, ОТН, Metallургия и топливо. – 1961. – № 1. – С. 133 – 141.
10. **Кипарисов С. С.** Современное состояние производства карбида бора и его применение / С. С. Кипарисов, Б. Д. Гуревич. – М., 1968. – 68 с.
11. **Соколовская Ю. А.** О Тройной диаграмме В-С-О / Ю. А. Соколовская, В. И. Мостовой, И. М. Спиридонова // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. – 2012. – Вып. 64. – С. 417 – 422.
12. **Глушко В. П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ / В. П. Глушко. – М., 1978–1982. – Т. 1-4. – 3700 с.
13. **Решетняк В. В.** Квантово-химическое исследование влияния углеродных нанотрубок на структуру композитов на основе ПЭТФ / В. В. Решетняк, В. Е. Ваганов, Е. В. Нефедова // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. – 2012. – Вып. 64. – С. 383 – 387.

Надійшла до редколегії 13.07.12.