

УДК 66.091.3

Получение диборида циркония безвакуумным электродуговым методомА.А. Кузнецова, У.С. Комкина, Ю.З. Васильева

Научный руководитель: д.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aak264@tpu.ru

Production of zirconium diboride by non-vacuum electric arc-discharge methodA.A. Kuznetsova, U.S. Komkina, Yu.Z. Vassilyeva

Scientific Supervisor: Dr. A.Ya. Pak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aak264@tpu.ru

Abstract. *This paper presents the results of the synthesis of zirconium diboride ZrB_2 DC arc discharge plasma in the open-air atmosphere. The synthesis is carried out due to the screening effect of carbon monoxide formed at the beginning of the synthesis. Metallic Zr and amorphous B powders were used as precursors. The phase composition of the synthesized powder was studied and the parameters of the crystal lattice of the synthesis product were determined.*

Key words: *diboride, electric arc synthesis, non-vacuum method, X-ray diffractometry.*

Введение

В последние годы значительно возрос интерес к ультравысокотемпературной керамике, особенно в связи с развитием космических технологий и поиском материалов, способных выдерживать экстремальные условия [1]. Диборид циркония ZrB_2 является одним из ключевых материалов в области ультравысокотемпературных керамических материалов. Это связано с его выдающимися свойствами, такими как высокая температура плавления, термическая стабильность, способность выдерживать температуры до 3250 °С, стойкость к окислению при высоких температурах и высокая механическая прочность [2, 3]. Эти свойства делают ZrB_2 идеальным материалом для использования в экстремальных условиях, таких как космические корабли и ракетные двигатели. Кроме того, ZrB_2 обладает высокой термической проводностью, что делает его идеальным материалом для тепловых защитных систем. Также он используется в качестве материала для тормозных систем в автомобильной промышленности, компонентов для ракетных двигателей и сопел, режущих инструментов и абразивных материалов, и электродов для сварки и электроразрядной обработки [2–4]. Существуют различные методы синтеза ZrB_2 , включая: механохимический синтез [5], синтез с использованием химического осаждения из паровой фазы [6], боротермическое восстановление оксидов [7], получение с использованием искрового плазменного спекания [8]. Перечисленные методы характеризуются высокими энергетическими затратами на процесс синтеза ZrB_2 и малой производительностью, что заметно сказывается на стоимости готового продукта. В связи с этим предлагается использование безвакуумного электродугового метода, позволяющего обеспечить синтез ультратугоплавких боридов [9, 10]. Реализация процесса синтеза в открытой воздушной среде с использованием плазмы дугового разряда постоянного тока позволит значительно снизить энергозатраты, за счет отсутствия необходимости создания и поддержания вакуума и использования инертной среды, что значительно повысит энергоэффективность процесса получения ZrB_2 и снизит стоимость готового продукта [11, 12].

Целью данной работы является получение диборида циркония из порошков металлического циркония и аморфного бора безвакуумным электродуговым методом и изучение фазового состава и параметров кристаллической решетки продукта синтеза.

Экспериментальная часть

Синтез диборида циркония проводился на электродуговом реакторе с вертикальным расположением электродов, описанном в ранее опубликованной работе [9]. Анод выполнен в форме стержня диаметром 8 мм и длиной 100 мм, катод в виде тигля в тигле с внутренним диаметром малого тигля 20 мм и внутренним диаметром большего 30 мм. В качестве исходного сырья был взят коммерческий порошок Zr чистотой не хуже 99.9 % со средним размером частиц до 10 мкм и аморфный черный бор чистотой не хуже 99 %. Смесь циркония и бора гомогенизировалась в планетарной мельнице Retsh PM100 в течение 30 минут. В ходе эксперимента разряд инициировался, внутри полого катода, выполненного в форме тигля, при силе тока 200 А и длительности поддержания дугового разряда 60 с. Рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре (Shimadzu XRD 7000s, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

Результаты

В результате синтеза согласно данным рентгеновской дифрактометрии получен однофазный порошок диборида циркония ZrB_2 с гексагональной решеткой типа AlB_2 . На рисунке 1 представлена типичная картина рентгеновской дифракции. Дифракционные максимумы, идентифицированные на картине рентгеновской дифракции, соответствуют эталонным дифракционным максимумам фазы ZrB_2 из карточки в базе PDF4+ 75-1050. Получены значения параметров кристаллической решетки, равные: $a - 3,1700 \text{ \AA}$, $c - 3,5330 \text{ \AA}$ и $c/a - 1,1145$, соответствующие эталонным значениям фазы ZrB_2 из карточки в базе PDF4+ 75-1050: $a - 3,1700 \text{ \AA}$, $c - 3,5300 \text{ \AA}$ и $c/a - 1,1136$.

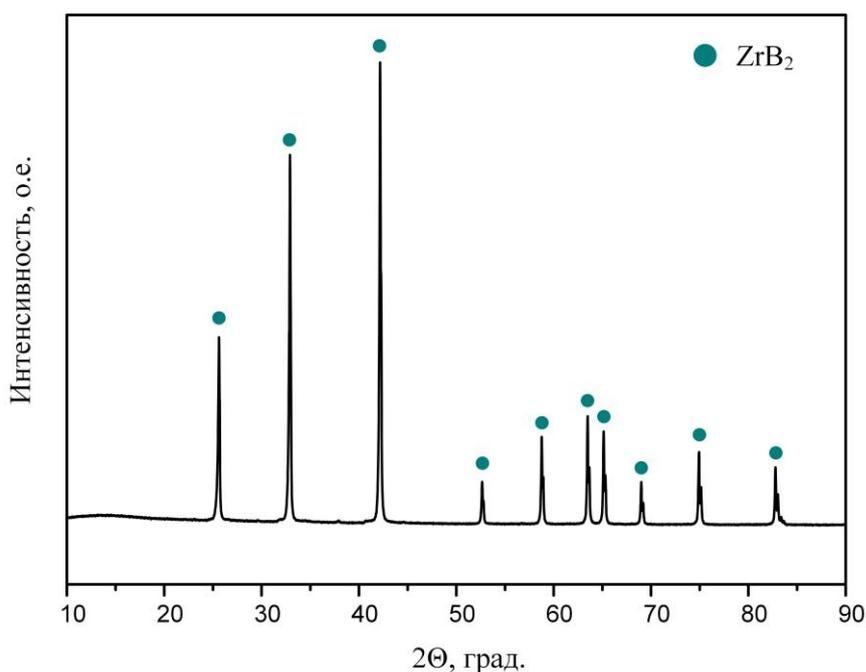


Рис. 1. Типичная картина рентгеновской дифракции синтезированного продукта

Заключение

В ходе проведенных экспериментальных исследований доказана возможность синтеза диборида циркония ZrB_2 из порошков металлического циркония и аморфного бора безвакуумным электродуговым методом. Был проведен рентгенофазовый анализ и получены значения параметров кристаллической решетки, подтверждающие синтез фазы ZrB_2 , согласующиеся с данными из базы PDF4+.

Благодарности: в работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2023-0011).

Список литературы

1. Wuchina E. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // Journal of the Royal Society Interface. – 2007. – № 16. – P. 30.
2. Zhang X. Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations // Computational Materials Science. – 2008. – № 44. – P. 411.
3. Кравченко С.Е., Торбов В.И., Шилкин С.П. Наноразмерный диборид циркония: синтез, свойства // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 4. – С. 506–509.
4. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications // Nanomaterials in Extreme Environment. – 2016. – Vol. 230. – P. 118.
5. Андриевский Р.А. Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния: синтез, свойства, размерные эффекты и стабильность // Успехи химии. – 2015. – № 84. – С. 540–554.
6. Berthon S., Male G. Synthèse du Diborure de Zirconium par CVD a basse Temperature et Basse Pression. Caracterisation des Depots // Annales de Chimie. – 1995. – Vol. 20, № 1. – P. 13–24.
7. Millet P., Hwang T. Preparation of TiB_2 and ZrB_2 Influence of a Mechano-Chemical Treatment on the Borothermic Reduction of Titania and Zirconia, Journal of Materials Science. – 1996. – № 31. – P. 351–355.
8. Brahma R.G., Amartya M., Bikramjit B., Sravan K.T., Review on ultra-high temperature boride ceramics // Progress in Materials Science. – 2020. – № 111. – P. 100651.
9. Li N. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism // Carbon. – 2020. – № 48. – P. 1580–1585.
10. Berkman J. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere // Diamond & Related Materials. – 2015. – № 55. – P. 12–15.
11. Pak A.Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – № 93. – P. 105343.
12. Gumovskaya A., Pak A., Yankovsky S., Nassyrbaev A., Nikitin D., Komkina U. Vacuum-free electric arc synthesis of titanium carbide using plant waste-derived carbon // New Journal of Chemistry. – 2023. – № 47. – P. 17963–17969.