

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.127.451+546.271.883

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИБОРИДА ТАНТАЛА

© 2024 г. А. А. Винокуров^а, Н. Н. Дремова^а, Г. В. Калинин^а, С. Е. Надхина^а,
С. П. Шилкин^{а,*}

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия
*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 03.02.2024 г.

Принята к публикации 10.11.2024 г.

В интервале температур 20–1000°C изучена морфология и фазовый состав продуктов окисления TaB₂ кислородом воздуха. В изотермических условиях при 450°, 500°, 550°, 600°C определены константы скорости окисления наночастиц TaB₂ с диаметром частиц ~70 нм (0.0006, 0.0027, 0.009, 0.015 сек⁻¹ соответственно). Оцененная из температурной зависимости констант скоростей кажущаяся энергия активации реакции окисления наночастиц TaB₂ составила 115 ± 6 кДж/моль.

Ключевые слова: наноразмерный диборид тантала, оксид тантала (V), оксид бора, константа скорости, кажущаяся энергия активации

DOI: 10.31857/S0044185624050091, EDN: MTNTJD

ВВЕДЕНИЕ

Диборид тантала (TaB₂) является типичным представителем материалов, пригодных для создания сверхвысокотемпературной керамики с температурой плавления выше 3000°C [1]. Диборид тантала в силу высоких значений температуры плавления, теплопроводности, твердости, прочности, а также высокой стойкостью к износу и окислению, коррозионной устойчивостью в кислых средах рассматривается как один из перспективных компонентов защитных покрытий для изделий, работающих в условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред, деформационных нагрузок и т. д. [2–8].

Поскольку наноструктурные материалы обладают уникальными физико-химическими, механическими и др. свойствами, недоступными их микрокристаллическим аналогам, то перевод боридных материалов, включая диборид тантала, в наноструктурное состояние обещает значительное расширение сферы

их применения и стимулирует исследования по изучению закономерностей поведения наноразмерных боридов в агрессивных средах [9]. В связи с этим исследования по изучению закономерностей поведения наночастиц TaB₂ в агрессивных средах приобретают особую актуальность.

Окисление компактного TaB₂ изучено давно и достаточно полно, например [10–12]. В то же время в литературе имеются крайне скудные сведения о количественных характеристиках процесса термического окисления наноразмерного диборида тантала. Так, в работе [13] для наночастиц TaB₂ диаметром ~40 нм оценена температура окисления в 600°C.

Целью настоящей работы является определение количественных параметров процесса термического окисления наноразмерного диборида тантала: константы скорости окисления при различных температурах, энергии активации реакции окисления и установление фазового состава и морфологии продуктов окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы

Наноразмерный TaB_2 был получен взаимодействием порошков Ta и B, взятых в соотношении 1:2, в ионном расплаве 50 мол. % NaCl – 50 мол. % KCl в реакторе-автоклаве из нержавеющей стали в атмосфере аргона при давлении 0.4 МПа и температуре 750°C по методике [14]. Для приготовления эвтектического расплава NaCl – KCl использовали хлориды натрия и калия квалификации “хч”.

Полученные наночастицы TaB_2 по результатам химического и рентгеновского энергодисперсионного (ЭДА) анализов имеют валовый состав $TaB_{1.99}O_{0.02}$, следов хлорид-ионов и водорода в них не обнаружено. По данным рентгенофазового анализа (РФА) полученные наночастицы диборида тантала кристаллизуются в гексагональной сингонии, пространственная группа $R\bar{6}/mmm$ (рис. 1а). Параметры элементарной ячейки полученного TaB_2 ($a = 0.3079$ нм, $c = 0.3243$ нм) близки к данным дифракционной базы ICDD (PDF-2, card 000-75-1047). Средний диаметр наночастиц TaB_2 , оцененный из результатов измерения удельной поверхности ($S_{уд} = 5$ м²/г), составляет ~96 нм, что существенно больше среднего диаметра частиц, оцененного по результатам электронной микроскопии (~70 нм). Это свидетельствует о заметной агломерации первичных наночастиц TaB_2 .

Методы исследования

РФА исходного диборида тантала и продуктов его термического окисления кислородом воздуха проводили на дифрактометре АДП-2 с использованием монохроматического $CuK\alpha$ – излучения в интервале углов 2θ 20° ÷ 110°.

Термические исследования выполняли методом синхронного термического анализа на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx, сопряженным с квадрупольным масс – спектрометром QMS 403 C Aeolos при линейном нагреве образца (навеска 12–15 мг) со скоростью 10 град/мин в потоке воздуха в интервале температур от 20 до 1000°C. Контроль за составом воздуха, используемого для окисления наночастиц TaB_2 , осуществляли на масс-спектрометре МИ-1201В.

Электронно-микроскопические исследования (СЭМ) и ЭДА проводили на комплексе приборов, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA

x-sight. Электронно-микроскопические изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует. ЭДА осуществляли при ускоряющем напряжении 8 кВ.

ИК спектры неполного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне от 500 до 4000 см⁻¹ получены с использованием спектрометра Vertex 70V, оборудованного приставкой для съемки спектров отражения.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на спектрометре фирмы Specs с анализатором. Спектры возбуждали излучением $Mg K_{\alpha}$ ($h\nu = 1253.6$ эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра составлял $4 \cdot 10^{-7}$ Па. Мощность источника составляла 225 Вт.

Удельную поверхность наночастиц TaB_2 находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме $1.33 \cdot 10^{-3}$ Па при 100°C и рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной $19.5 \cdot 10^{-20}$ м² [15].

Содержание бора, тантала и хлора определяли по стандартным аналитическим методикам, а также с помощью ЭДА. Содержание водорода, азота и кислорода определяли на CHNS/O – элементарном анализаторе Vario EL cube Elementar.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изотермическое окисление образцов TaB_2 при температурах 450° – 650°C проводили в трубчатом кварцевом реакторе, нагреваемом электропечью. Образцы (навеска ~200 мг) помещали в кварцевую чашечку, подвешенную на кварцевой пружине. Изменение массы образца фиксировали с помощью дифференциально-трансформаторного датчика чувствительностью 1 В/грамм. Для записи изменения массы во времени использовали АЦП ZET220 и программный пакет ZetLab. Частота регистрации составляла 1 Гц. Температуру поддерживали с помощью терморегулятора ПТ200 с точностью $\pm 2^\circ C$, датчиком служила ХА термopapa. При записи изотерм образец первоначально нагревали до температуры опыта в потоке аргона, а затем переключали поток с аргона на воздух. Скорость потока воздуха через реактор составляла 50 мл/мин. Степень превращения рассчитывали исходя из реакции окисления TaB_2 :

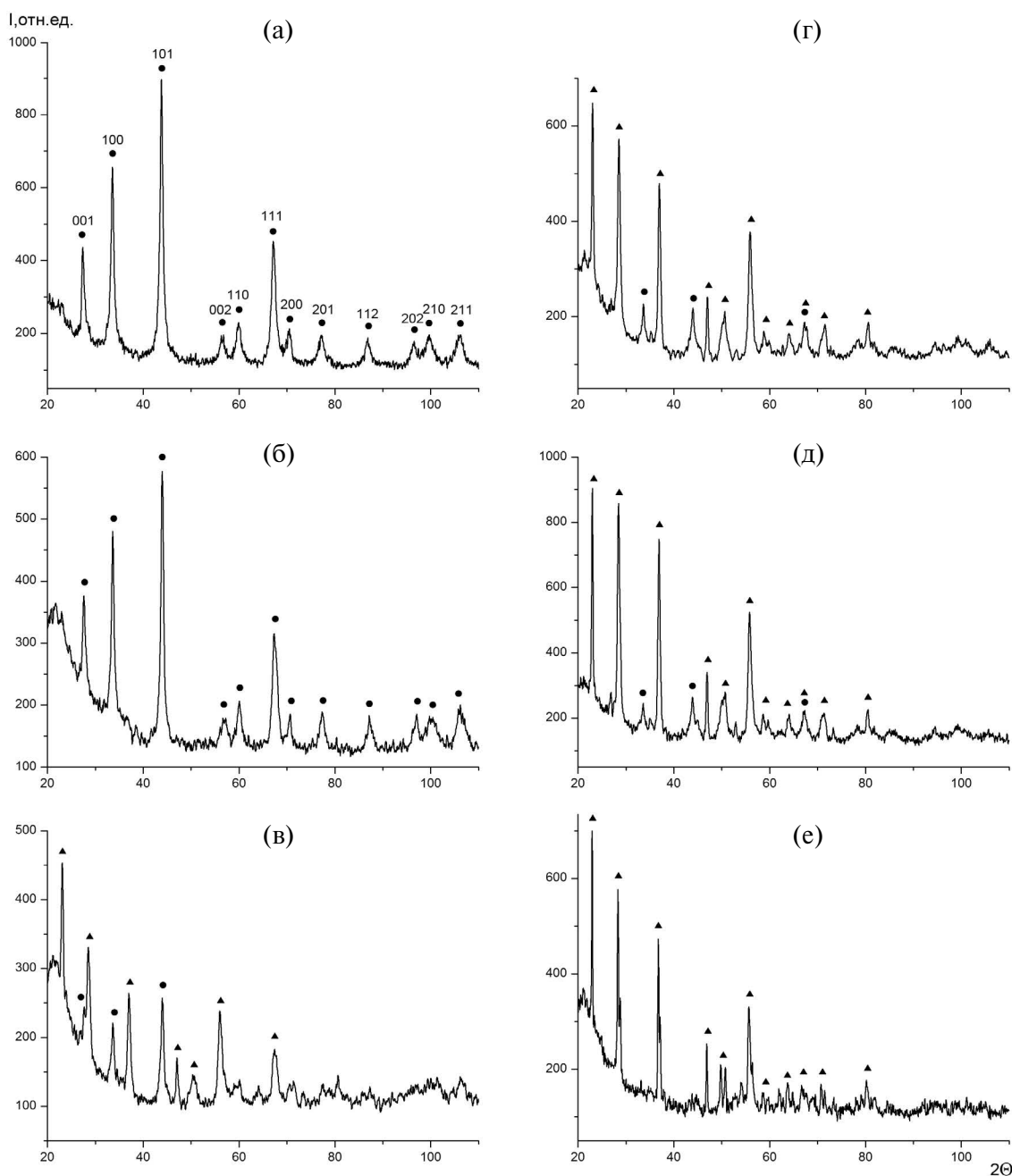
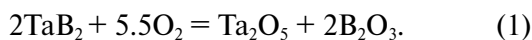


Рис. 1. Дифрактограммы исходных наночастиц TaB_2 диаметром ~ 70 нм (а) и продуктов их окисления кислородом воздуха в изотермическом режиме при температурах 500° (б), 550° (в), 600° (г), 650° (д) и 1000°C (е). Символы обозначают TaB_2 и Ta_2O_5 соответственно



Изотермическое окисление образцов TaB_2 при температуре 1000°C проводили в камерной электропечи сопротивления СНОЛ – 6/12. Время выдержки при заданной температуре составляло 60 мин. Погрешность измерения температуры не превышала $\pm 5^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В интервале температур $623\text{--}1173$ К реакция (1) характеризуется высокой термодинамической вероятностью протекания с образованием пентаоксида тантала и оксида бора в конденсированном состоянии (табл. 1.). Термодинамические данные для TaB_2 взяты

Таблица 1. Температурные зависимости изменения энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала реакции (1)

Т, К	ΔH , кДж/моль	ΔS Дж/моль • К	ΔG , кДж/моль
623	–4117	–946	–3528
673	–4100	–942	–3467
723	–4083	–938	–3405
773	–4015	–864	–3347
823	–3995	–858	–3289
873	–3975	–852	–3232
923	–3955	–846	–3174
973	–3935	–841	–3117
1023	–3915	–836	–3060
1073	–3895	–832	–3003
1123	–3875	–827	–2946
1173	–3854	–823	–2889

из работы [16], данные остальных веществ – из справочника NIST Chemistry Webbook [17]. Реакция (1) является экзотермической. Расчеты изменения энергии Гиббса говорят о том, что реакция (1) в данном температурном интервале энергетически выгодна. Термодинамические

расчеты состояния системы с исходным мольным составом $Ta = 1$, $B = 2$, $O = 5.5$ в температурном интервале 400°C – 1000°C и атмосферном давлении в программе АСТРА-4 [18, 19] показали, что практически единственными равновесными продуктами в конденсированной фазе являются B_2O_3 и Ta_2O_5 . Равновесные концентрации низших оксидов бора и тантала, а также кислорода, пренебрежимо малы.

На рис. 2 приведены результаты термического анализа реакции окисления кислородом воздуха наночастиц TaB_2 в политермическом режиме при линейном нагреве от 20°C до 1000°C . Начало окисления наночастиц TaB_2 зафиксировано при температуре 464°C . За температуру начала окисления TaB_2 была принята температура, при которой масса образца увеличивалась на 0.1%. На кривой ДТА наблюдаются два экзотермического эффекта при 602° и 655°C , связанных с образованием оксидов тантала и бора по реакции (1). По данным РФА и СЭМ в продуктах окисления TaB_2 при температуре 500°C фаз Ta_2O_5 и B_2O_3 не обнаружено (рис. 1 б, рис. 4 б), хотя прирост массы образцов заметен (рис. 2, рис. 5). При окислении образцов TaB_2 при 550° , 600° , 650°C обнаружены только пентаоксид тантала и непрореагировавший диборид тантала (рис. 1 в, г, д; рис. 4 в, г, д). При полном окислении TaB_2 по реакции (1) расчетное увеличение массы образцов должно составлять 43.44%.

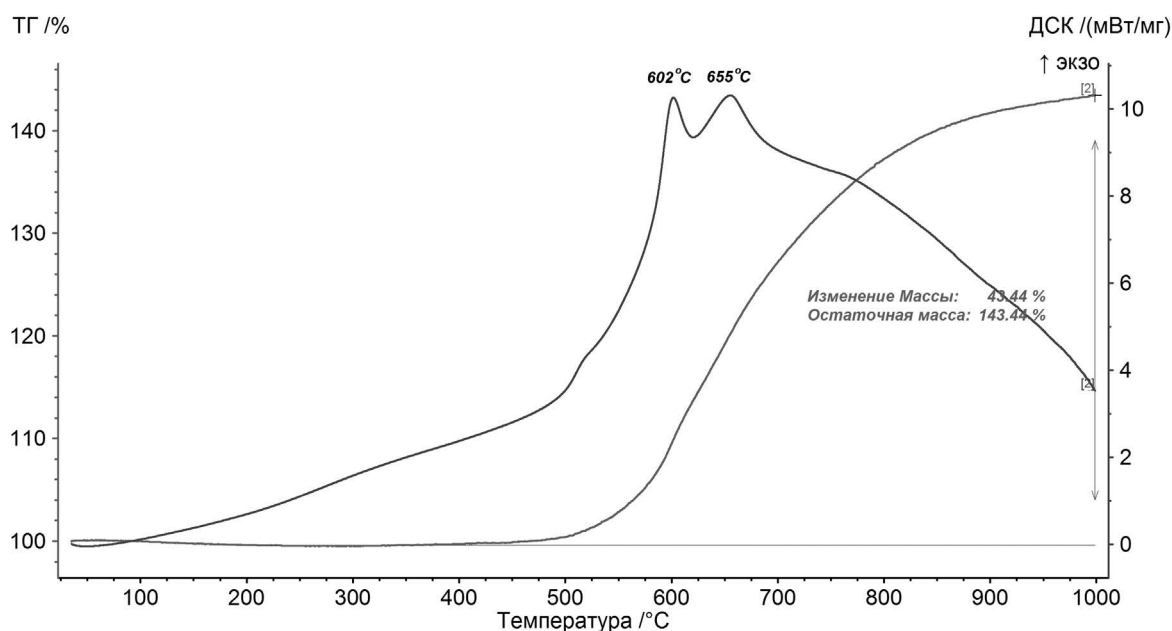


Рис. 2. Результаты термического анализа окисления кислородом воздуха наночастиц TaB_2 диаметром ~ 70 нм в политермическом режиме от 20° до 1000°C .

В политермическом и изотермическом режимах при нагревании образцов до 1000°C изменение массы образцов составляло именно это значение (рис. 2), а по данным РФА в продуктах окисления обнаружен только Ta_2O_5 (рис. 1 е; рис. 4 е). Образующаяся по реакции (1) фаза B_2O_3 , вероятно, является рентгеноаморфной.

На рис. 3 представлен РФЭ – спектр уровня B_{1s} продуктов окисления наночастиц TaB_2 после изотермической обработки при температуре 1000°C . Положение пика B_{1s} (194.2 эВ) указывает на присутствие в продуктах окисления борного ангидрида или борной кислоты [20, 21]. ИК–спектр продуктов окисления наночастиц TaB_2 практически идентичен спектру борного ангидрида [22] и в нем отсутствуют колебания, характерные для H_3BO_3 (3200 , 1450 и 1196 см^{-1}) [23], что указывает на присутствие в продуктах окисления борного ангидрида B_2O_3 .

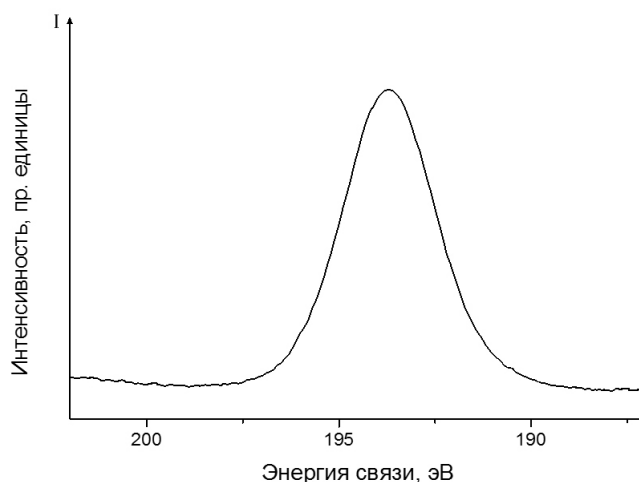


Рис. 3. РФЭС уровня B_{1s} продуктов окисления кислородом воздуха наночастиц TaB_2 диаметром $\sim 70\text{ нм}$, подвергнутых изотермическому отжигу при 1000°C .

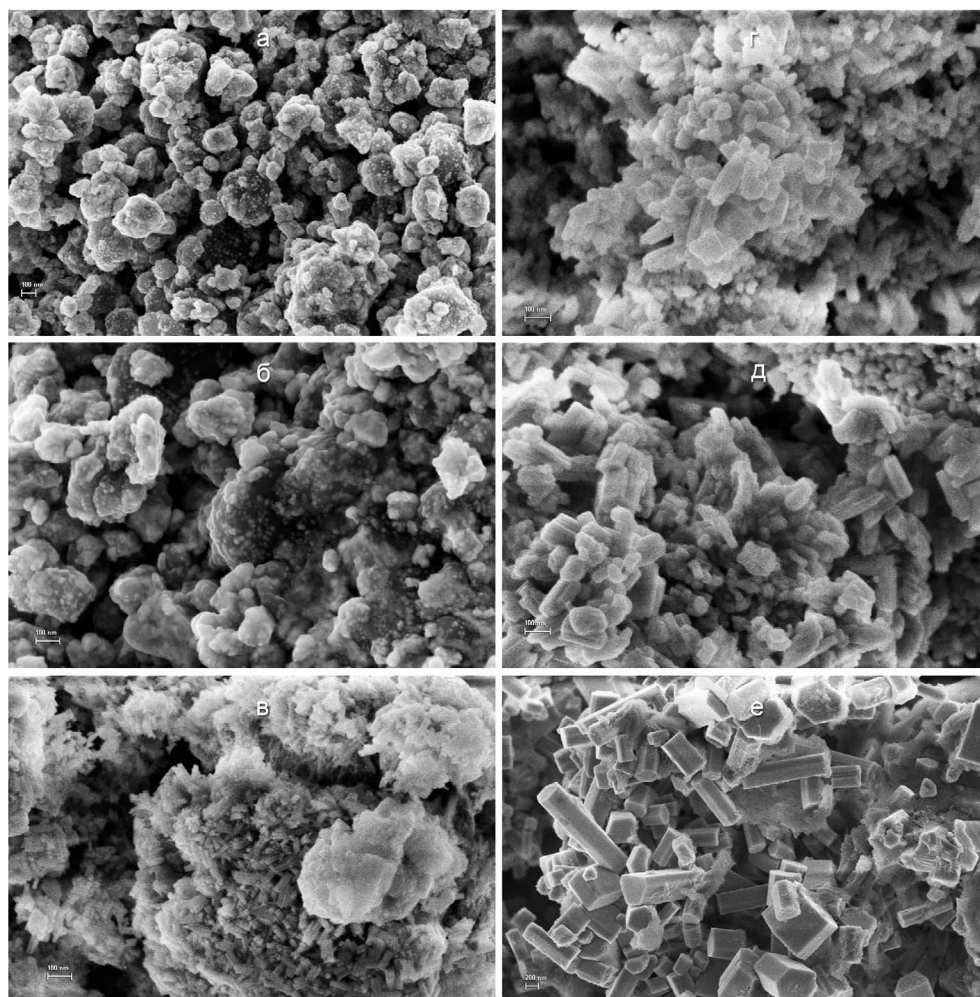


Рис. 4. Электронные микрофотографии исходных наночастиц TaB_2 диаметром $\sim 70\text{ нм}$ (а) и продуктов их окисления кислородом воздуха в изотермическом режиме при температурах 500°C (б), 550°C (в), 600°C (г), 650°C (д) и 1000°C (е).

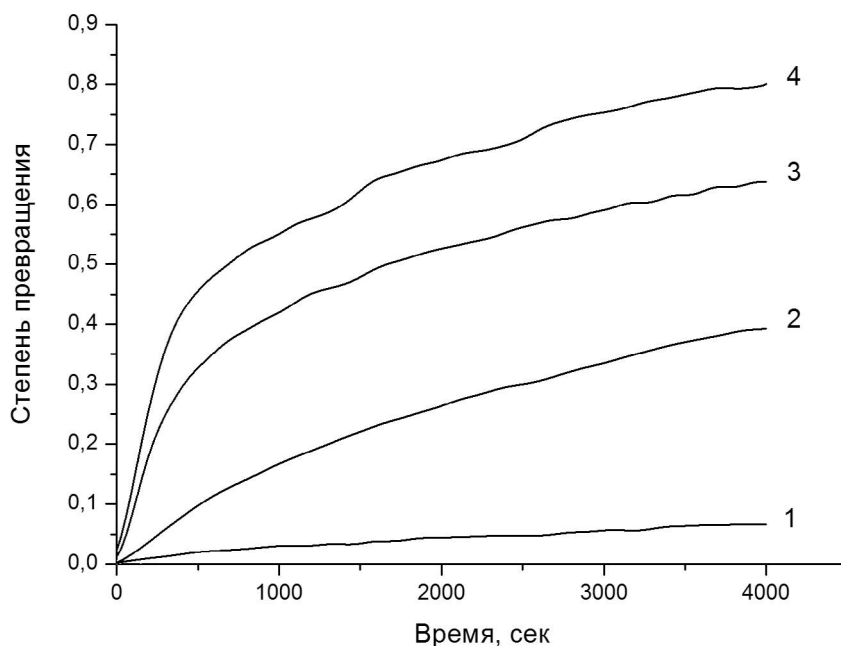


Рис. 5. Зависимость степени превращения в реакции (1) от времени окисления наночастиц TaB_2 диаметром ~ 70 нм при температурах 450°C (1), 500°C (2), 550°C (3), 600°C (4).

По данным РФА, ЭДА и химического анализа, в продуктах окисления наночастиц TaB_2 , вплоть до 1000°C азотсодержащих производных тантала и бора не обнаружено.

На рис. 4 приведены электронные микрофотографии продуктов окисления наночастиц TaB_2 с размером частиц ~ 70 нм в изотермических условиях при 500 (б), 550 (в), 600 (г), 650 (д) и 1000°C (е) после выдержки при указанных температурах в течение 90 минут. По сравнению с исходным состоянием (рис. 4а) заметно явное изменение морфологии и размера наночастиц, что является результатом протекания реакции (1). На рис. 5 представлены кинетические кривые окисления наночастиц TaB_2 с размером частиц ~ 70 нм в изотермических условиях при температурах 450°, 500°, 550° и 600°C. Кинетические кривые описываются уравнением Аврами–Ерофеева:

$$[-\ln(1 - a)]^{1/n} = kt,$$

где a — степень превращения, k — константа скорости, t — время. Величина n составила $1/2$, что характерно для гетерогенных процессов “газ — твердое тело”. Кинетические кривые характеризуются явно выраженной нелинейностью — после резкого изменения массы в начальный период времени в дальнейшем

наблюдается “торможение” реакции окисления наночастиц TaB_2 . Константы скорости реакции окисления наночастиц диборида тантала в температурном интервале 450°–600°C определяли по наклону начальных участков кинетических кривых в координатах $-\ln(1-a) - t^{1/2}$ (табл. 2). Кажущаяся энергия активации, найденная из температурной зависимости констант скоростей, оказалась равна 115 ± 6 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен термодинамический анализ реакции окисления TaB_2 кислородом воздуха в интервале температур 450°–1000°C. В этом интервале температур определена морфология

Таблица 2. Константы скорости реакции окисления наночастиц TaB_2 диаметром ~ 70 нм кислородом воздуха при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$K, \text{сек}^{-1}$
600	0.015
550	0.009
500	0.0027
450	0.0006

и фазовый состав продуктов окисления наноразмерного диборида тантала с диаметром частиц ~70 нм. При 450°, 500°, 550°, 600°C определены константы скорости окисления наночастиц TaB₂ (0.0006, 0.0027, 0.009, 0.015 сек⁻¹ соответственно). Оцененная из температурной зависимости констант скоростей кажущаяся энергия активации реакции окисления наночастиц TaB₂ составила 115 ± 6 кДж/моль.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер 124013000) с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silvestroni L., Guiccianni S., Melandri C. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 97.
2. *Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.* // *Высокотемпературные бориды*. Челябинск: Металлургия. 1991. С. 368.
3. *Motojima S., Sugiyama K.* // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 2859.
4. *Yeh C. L., Huang Y. S.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 2593.
5. *Musa C., Orrü R., Licheri R. et al.* // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 3080.
6. *Carenco S., Portehault D., Boissiere C. et al.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7981.
7. *Прохоров А.М., Лякишев Н.П., Бурханов Г.С., Дементьев В.А.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1365.
8. *Кугай Л.Н., Назарчук Т.Н.* // Порошковая металлургия. 1971. № 3. С. 51.
9. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* // Nanomaterials in Extreme Environments. Fundamentals and Applications. Heidelberg: Springer. 2016. P.107.
10. *Войтович Р.Ф., Пугач Э.А.* // Порошковая металлургия. 1975. № 3. С.70.
11. *Лавренко В.А., Глебов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 10. С. 2449.
12. *Nowotny H., Benesovsky F., Kieffer R.* // Z. Metallkunde. 1959. V. 50. № 7. С. 417.
13. *Ma J., Du Y.A.* // Chemistry Letters. 2008. V. 37. № 5. P. 510.
14. *Винокуров А.А., Ковалев Д.Ю., Нугматуллина Г.Р. и др.* // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 6. С. 597.
15. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии // Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. М.: Изд. МГУ. 1973. 447 с.
16. *Болгар А.С., Блиндер А.В.* // Порошковая металлургия. 1989. № 2. С. 62.
17. *Donald R., Burgess Jr.* // Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
18. *Синярев Г.Б., Васолин Н.А., Трусов Б.Г. и др.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. / М.: Наука, 1982. 263 с.
19. *Трусов Б.Г.* Дисс. докт. техн. наук. М.: МГТУ. 1984. 292 с.
20. *Joyner D.J. and Hercules D.M.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 2. P. 1095.
21. *Ong C.W., Huang H., Zheng B. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 7. P. 3527.
22. *Сидоров Т.А., Соболев Н.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 4. № 1. С. 9.
23. *Bethell D.E. and Sheppard N.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 9.