

УДК 541.123.:546.21'831'832

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$

© 2009 г. С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, С. В. Вихман

Санкт-Петербургский технологический институт

(Технический университет)

Поступила в редакцию 19.05.2008 г.

Построен политермический разрез $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ тройной системы La--B--W , описываемый эвтектической диаграммой состояния с $T_{\text{эвт}} = 2220^\circ\text{C}$ и составом мол. 30% LaB_6 и мол. 70% W_2B_5 . Дана информация о системах с участием LaB_6 , перспективных для создания гетерофазных керамик.

ВВЕДЕНИЕ

Бориды РЗЭ обладают важным комплексом свойств (тугоплавкость $\approx 3000\text{K}$, твердость $\approx 26\text{ ГПа}$, металлическая проводимость, способность поглощать тепловые нейтроны), в котором следует выделить такой параметр, как термоэмиссионная активность при сравнительно низкой работе выхода (например, для LaB_6 $\phi = 2.7\text{ эВ}$). Отмеченные выше характеристики позволяют считать целесообразным создание материалов различного назначения на основе LaB_6 . В первую очередь, учитывая естественные ограничения в варьировании свойств однофазных материалов, следует ориентироваться на композиционные материалы, получаемые, в частности, методами керамической технологии.

Анализ известных систем, в которых реализуются LnB_6 и представляющие интерес сосуществующие с LnB_6 тугоплавкие вещества иной химической породы, показал, что с LnB_6 сосуществует ограниченное число соединений. В первую очередь, это тугоплавкие бориды $\text{M}^{\text{IV--VI}}\text{B}_2$, B_4C , SiC . Ранее было изучено строение политермических разрезов $\text{LaB}_6\text{--M}^{\text{d}}\text{B}_2$ [1], $\text{B}_4\text{C--M}^{\text{d}}\text{B}_2$ [2], $\text{SiC--M}^{\text{d}}\text{B}_2$ [3], а также разрезов $\text{LaB}_6\text{--B}_4\text{C}$ [4], $\text{LaB}_6\text{--SiC}$ [5] в соответствующих тройных и четверных системах. С учетом информации о строении эвтектической системы $\text{B}_4\text{C--SiC}$ можно констатировать, что существует большой массив систем $\text{LaB}_6\text{--B}_4\text{C--SiC}$, $\text{LaB}_6\text{--B}_4\text{C--M}^{\text{d}}\text{B}_2$, $\text{LaB}_6\text{--SiC--M}^{\text{d}}\text{B}_2$, $\text{LaB}_6\text{--B}_4\text{C--SiC--M}^{\text{d}}\text{B}_2$ для создания керамик с разнообразным регулируемым комплексом структурно-чувствительных свойств. Важно отметить, что все указанные системы являются эвтектическими; это обеспечивает как ряд технологических преимуществ при создании (спекании) керамик – моделей эвтектик [6], так и специфику в проявлении свойств, в частности характерное для эвтектических систем снижение работы выхода электронов [7].

В настоящей работе изучено строение политермического разреза $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$; борид вольфрама представляет интерес как объект для получения конструкционной керамики в силу его сосуществования с B_4C [8] и SiC [9] и описания соответствующих

систем эвтектическими диаграммами состояния. В [10, 11] также показано, что W_2B_5 сосуществует с $\text{M}^{\text{d}}\text{B}_2$ и системы $\text{W}_2\text{B}_5\text{--M}^{\text{d}}\text{B}_2$ также описываются эвтектическими диаграммами состояния.

**МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ
ЭКСПЕРИМЕНТА**

Экспериментальная часть проводилась с использованием LaB_6 квалификации “ч”, производства Донецкого завода химреактивов; W_2B_5 синтезировали из высокочистого порошка вольфрама и аморфного бора при 1850°C в среде аргона квалификации “ч.” с последующим рентгенографическим анализом. Использовали препараты, демонстрирующие отсутствие примесных линий на дифрактограммах (рис. 1) и справочные данные параметров элементарной ячейки ($a = b = 0.2983\text{ нм}$; $c = 1.3872\text{ нм}$). В шлифе расплавленного W_2B_5 (дуговая плавка) отсутствовали примеси элементарного бора.

Порошки LaB_6 и W_2B_5 подвергались дополнительно измельчению в вибромельнице шарами из диборида титана, твердость которого (34.5 ГПа) существенно превосходит таковую у измельчаемых порошков, что гарантирует практическое отсутствие “намола” вещества мелющих тел. Из порошков дисперсностью 2.5–7.0 мкм были подготовлены виброперемешиванием смеси во всем концентрационном диапазоне (таблица). Из смесей прессовали опытные образцы в виде призм, на которых после спекания определяли $t_{\text{пл}}$. Спекание образцов всех составов осуществляли при 1900°C в аргоне с выдержкой 2 ч. РФА спеканных образцов подтвердил их двухфазность и практическую неизменность параметров элементарной ячейки каждой из фаз; последнее свидетельствует о практическом отсутствии взаимной растворимости компонентов системы. Плавление осуществляли двумя способами – прямым пропусканием тока через образец и косвенным нагревом в графитовых трубчатых нагревателях. Температуру появления жидкой фазы определяли по изменению свечения в специально подго-

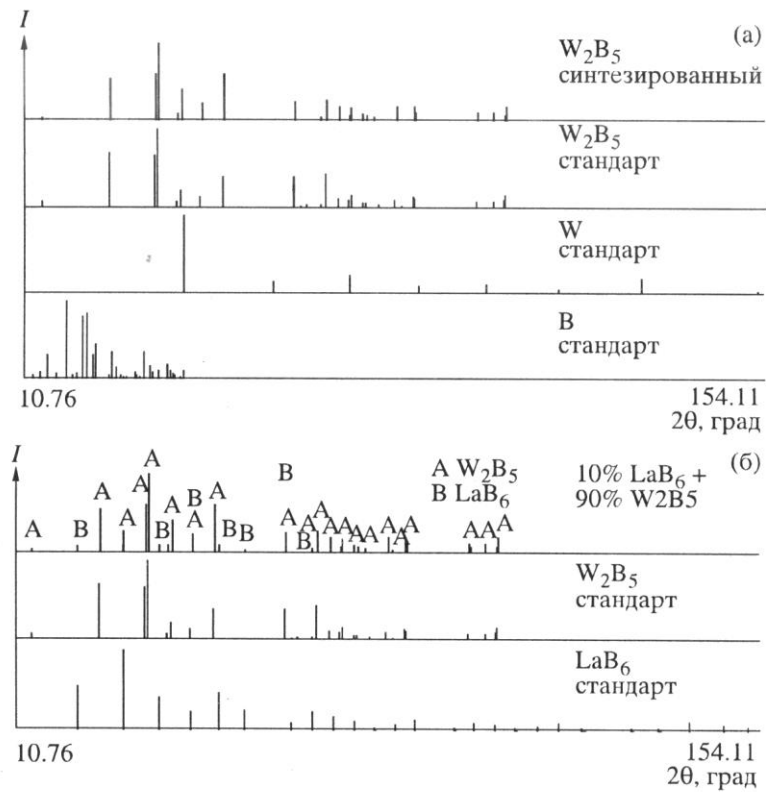


Рис. 1. Схемы дифрактограмм сплавов системы $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$: синтезированного из элементов W_2B_5 (а) и сплава № 11 (б).

товленном отверстии в образцах при нагреве прямым пропусканием тока. При использовании этой методики все сплавы претерпевали разрыв в центре образца при определенном соотношении ТВ : Ж; этот момент фиксировался как температуру разрыва (t_p).

При косвенном нагреве через отверстие в нагревателе фиксировали температуру каплеобразования, которую принимали за точку, лежащую на линии ликвидуса (t_l). Излучение в отмеченных отверстиях принимали за излучение абсолютно черного тела, а фиксированные микропирометром ЛМП

Температура разрыва, температура ликвидуса и некоторые свойства сплавов системы $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$

№ образца	W_2B_5 , мол. %	t_p , °C	t_l , °C	Параметры элементарной ячейки, нм		Микротвердость, ГПа	
				LaB_6	W_2B_5	LaB_6	W_2B_5
1	10	2570	2680	$a = 0.4156$		26.5	
2	30	2440	2650				
3	35	2410	2590				
4	40	2340	2560				
5	50	2300	2500	$a = 0.4156$	$a = b = 0.2982, c = 1.3872$		
6	55	2270	2450				
7	60	2240	2310				
8	70	2220	2220			22.5*	
9	75	2230	2250				
10	80	2240	2280				
11	90	2250	2320		$a = b = 0.2982, c = 1.3872$		23.5

* Для эвтектического сплава.

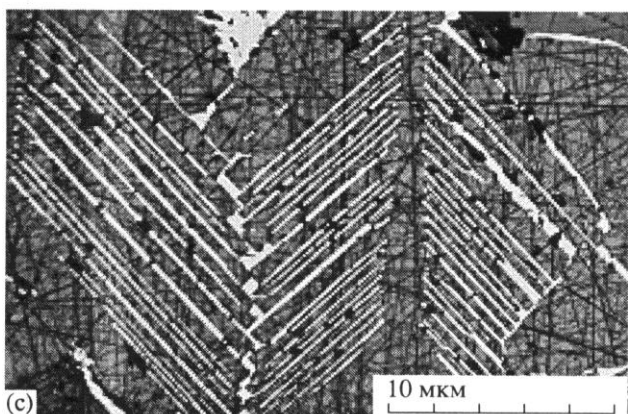
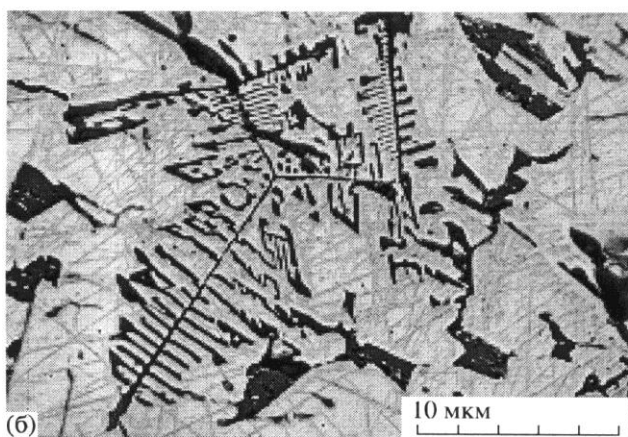
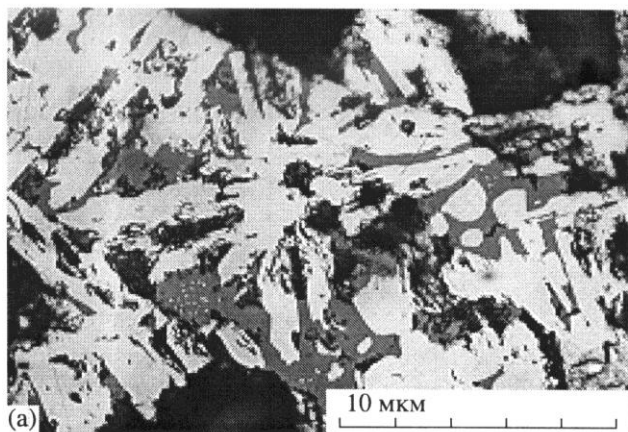


Рис. 2. Структура сплавов после плавления и кристаллизации:

- а – 30 мол. % LaB_6 и 70 мол. % W_2B_5 ,
- б – 10 мол. % LaB_6 и 90 мол. % W_2B_5
- в – 60 мол. % LaB_6 и 40 мол. % W_2B_5

014 значения (метод Пирани-Альтертума) – за истинные температуры.

Помимо рентгенофазового анализа и определения концентрационной зависимости t_p и точек на линии ликвидуса проведен металлографический ана-

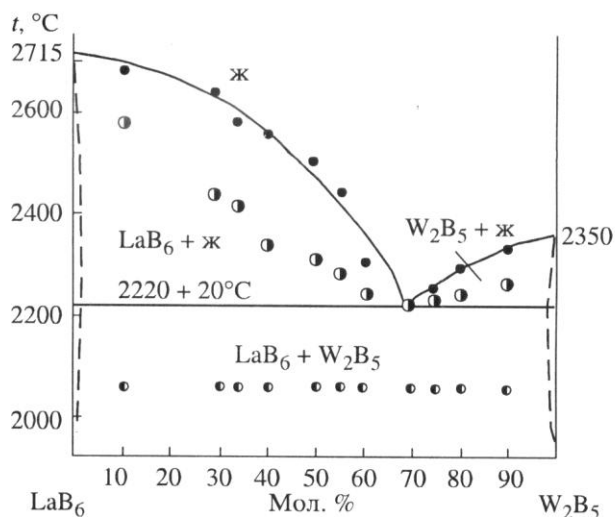


Рис. 3. Политермический разрез $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ тройной системы La-B-W .

лиз образцов, прошедших плавление и отжиг. Хотя $t_p < t_l$, характерным для зависимости этих параметров является наличие минимума у состава № 8 (таблица) и практическое совпадение значений t_p и t_l . Анализ структуры сплавов позволяет констатировать, что система $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ эвтектическая и сплаву с минимальным значением $t_l = 2220^\circ\text{C}$ соответствует типично эвтектическая структура (рис. 2). Следовательно, политермический разрез $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ описывается эвтектической диаграммой состояния (рис. 3) с температурой эвтектики $t_{эвт} = 2220 \pm 30^\circ\text{C}$ и составом эвтектики мол. 30% LaB_6 и 70% мол. % W_2B_5 .

Можно утверждать, что рентгенографически не фиксируется возможная взаимная растворимость компонентов – часовая термообработка при $t \approx t_{эвт}$ сплавов с преимущественным содержанием одного из компонентов (90 мол. % LaB_6 , 10 мол. % W_2B_5 и 10 мол. % LaB_6 , 90 мол. % W_2B_5) не привела к изменению параметров элементарной ячейки основных фаз.

Значения микротвердости основных фазовых составляющих практически не отличаются от справочных. Для систем $\text{LaB}_6\text{-M}^d\text{B}_2$ устанавливается линейная зависимость между содержанием боридов в эвтектике и $t_{пл} \text{M}^d\text{B}_2$. На эту зависимость хорошо укладываются данные изучаемой системы $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ (рис. 4).

Таким образом, появляется массив пятикомпонентных эвтектических систем $\text{LaB}_6\text{-B}_4\text{C-SiC-M}^d\text{B}_2\text{-W}_2\text{B}_5$, перспективных для создания керамик с наноразмерными фазовыми составляющими, если учесть существенное торможение рекристаллизационных процессов в гетерофазных эвтектических системах (экранирующий эффект, удлинение диффузионного пути и др. [6]).

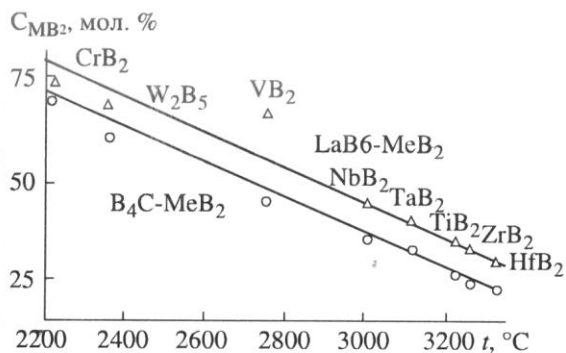


Рис. 4. Взаимосвязь содержания тугоплавких боридов в эвтектиках систем $\text{LaB}_6\text{-M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ (W_2B_5) с температурой плавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Политермический разрез $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ тройной системы La-B-W описывается эвтектической диаграммой состояния с $t_{\text{эвт}} = 2220 \pm 30^\circ\text{C}$ и составом эвтектики 30 мол. % LaB_6 и 70 мол. % W_2B_5 . Установлено, что для систем $\text{LaB}_6\text{-тугоплавкие бориды}$ между содержанием боридов в эвтектике и их $t_{\text{пл}}$ имеется линейная зависимость. Установлен ряд многокомпонентных эвтектических систем с участием LaB_6 , перспективных для создания большой группы композиционных керамических материалов различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орданьян С.С. Закономерности взаимодействия в системах $\text{LaB}_6\text{-M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ // Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 2. С. 235–238.

2. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системе $\text{W}_4\text{C-M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ // Огнеупоры. 1993. № 5. С. 15–17.
3. Орданьян С.С. Закономерности взаимодействия в системах $\text{SiC-Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 11. С. 2439–2444.
4. Орданьян С.С., Юрченко О.В., Вихман С.В. Политермический разрез $\text{W}_4\text{C-LaB}_6$ тройной системы La-B-C // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 2. С. 338–340.
5. Орданьян С.С., Юрченко О.В., Вихман С.В. Взаимодействие в системе SiC-LaB_6 // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 1–4.
6. Орданьян С.С., Унрод В.И. Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели – спеченные композиции // Новые огнеупоры. 2005. № 7. С. 42–48.
7. Костерова Н.В., Орданьян С.С., Нешпор В.С., Островский Е.К. Термоэмиссионные свойства керметов эвтектического состава в системах $\text{Me}^{\text{IV}}\text{-(C,B)-(Mo, Re, W)}$ // Порошковая металлургия. 1980. № 1. С. 81–87.
8. Орданьян С.С., Болдин А.А., Прилуцкий Э.В. Взаимодействие в системе $\text{W}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$ // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 12. С. 2042–2044.
9. Орданьян С.С., Вихман С.В., Кузнецов М.Н. Строение политермического разреза $\text{SiC-W}_2\text{B}_5$ системы B-C-Si-W // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 12. С. 2–4.
10. Орданьян С.С., Болдин А.А., Вихман С.В., Прилуцкий Э.В. Взаимодействие в системе $\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$ // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 12. С. 2044–2046.
11. Орданьян С.С., Болдин А.А., Суворов С.С., Смирнов В.В. Диаграмма состояния системы $\text{W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$ // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 3. С. 290–292.