

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

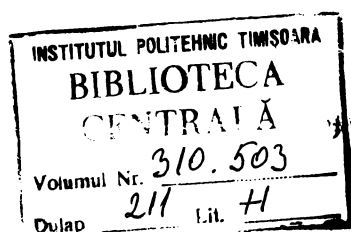
Ing. Marx Francisc

CONTRIBUTII LA CHIMIA SI TEHNOLOGIA  
CARBURILOR SI BORURILOR REFRACTARE.

Teză pentru obținerea titlului de doctor inginer.

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

CONDUCATOR ȘTIINȚIFIC,  
Prof. Dr. ing. Dumitru Bechiorescu

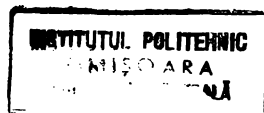


- 1975 -

BUPT

Tablă de materii.

	pag.
1. Cristalochimiea carburilor și borurilor elementelor tranziționale din grupele IV - VI	1
2. Metode de obținere a carburilor și borurilor refractare	9
2.1. Obținerea carburilor refractare	9
2.1.1. Generalități	9
2.1.2. Sinteza din elemente	10
2.1.3. Reacția dintre oxizi metalici și carbon	11
2.1.4. Descompunerea halogenurilor metalice	11
2.1.5. Electroliza unor săruri topite	12
2.1.6. Carburarea metalului sau oxidului metalic în faza gazoasă	12
2.2. Obținerea borurilor refractare	13
2.2.1. Generalități	13
2.2.2. Sinteza directă din elemente	14
2.2.3. Reducerea oxizilor metalici și a $B_2O_3$	15
2.2.4. Electroliza unor topituri	16
2.2.5. Depunere din faza de vapori	17
2.2.6. Reducerea halogenurilor de bor cu $H_2$ pe suprafețe metalice	19
3. Proprietăți tehnice ale carburilor și borurilor în sisteme unare - polinare	20
3.1. Fragilitatea carburilor și borurilor refractare	2
3.2. Stabilitatea termică a carburilor și borurilor	21
3.3. Rezistențele mecanice ale carburilor și borurilor	24
3.4. Rezistența la oxidare	26
4. Aplicații tehnice ale carburilor și borurilor refractare	28
4.1. Aplicațiile carburilor	28
4.2. Aplicațiile borurilor	30
4.2.1. Aplicații cerind rezistență la materiale topite	30
4.2.2. Aplicații bazate pe înalta conductibilitate electrică și termică	32
5. Studii privind obținerea carburilor refractare	31
5.1. Sinteze de carburi în jetul de plasmă	31
5.1.1. Aparatură	31
5.1.2. Materii prime	31
5.1.3. Modul de lucru	32
5.1.4. Rezultate și concluzii	34
5.1.4.1. Sinteza TiC	34
5.1.4.2. Sinteza Arc	35



5.1.4.3. Sinteza VC	36
5.1.4.4. Sinteza NbC	37
5.1.4.5. Sinteza TaC	38
5.1.4.6. Sinteza Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	40
5.1.4.7. Sinteza Mo <sub>2</sub> C	41
5.1.4.8. Sinteza HfC	41
5.1.4.9. Sinteza TiC	45
5.1.4.10. Sinteza Zr <sub>2</sub> C	47
5.1.4.11. Sinteza ThC <sub>2</sub>	49
5.2. Obținerea carburilor în condiții industriale	51
5.2.1. Obținerea TiC în cuptorul industrial	51
5.2.2. Obținerea ZrC în cuptorul industrial	53
5.2.3. Obținerea VC în cuptorul industrial	54
5.2.4. Obținerea WC în cuptorul industrial	55
5.3. Concluzii generale privind formarea carburilor refractare	56
6. Studii roentgenostructurale asupra carburilor preparate	59
7. Purificarea carburilor refractare de excesul de grafit	64
7.1. Separarea TiC din amestec pe baza aptitudinii la măcinare	64
7.2. Separarea TiC din amestec prin metoda lichidelor grele	66
7.3. Separarea amestecului de TiC și grafit pe baza diferenței între vitezele de sedimentare	67
7.4. Separarea amestecului de TiC și grafit pe baza proprietăților superficiale diferite	68
8. Comportarea termică a carburilor obținute	70
9. Studiul sinterizării TiC cu metale liante din triada fierului	75
10. Studii privind obținerea borurilor refractare	81
10.1. Sinteze efectuate la scară de laborator	81
10.1.1. Modul de lucru	82
10.1.2. Rezultate și concluzii	83
10.1.2.1. Sinteza TiB <sub>2</sub>	83
10.1.2.2. Sinteza ZrB <sub>2</sub>	85
10.1.2.3. Sinteza VB <sub>2</sub>	86
10.1.2.4. Sinteza NbB <sub>2</sub>	88
10.1.2.5. Sinteza TaB <sub>2</sub>	90
10.1.2.6. Sinteza CrB <sub>2</sub>	91
10.1.2.7. Sinteza CrB	93
10.1.2.8. Sinteza MoB	94

10.1.2.9. Sinteza $W_2B_5$	96
10.1.2.10. Sinteza $UB_4$	97
10.2. Obținerea borurilor în condiții industriale	99
10.2.1. Obținerea borurilor în cuptorul electric de SiC	100
10.2.2. Obținerea borurilor în cuptorul electric de grafitare a electrozilor	103
10.2.2.1. Modul de lucru	103
10.2.2.2. Rezultate și concluzii	105
10.3. Concluzii generale privind formarea borurilor refractare	109
11. Studii roentgenostructurale asupra borurilor obținute	111
12. Comportarea termică a borurilor obținute	115
13. Concluzii generale.	128.

i

v

—

## I. CRISTALOCHEMIA CARBURILOR ȘI BORURILOR ELEMENTELOR TRANZIȚIONALE DIN GRUPELE IV-VI.

Carburile și borurile elementelor tranziționale sînt considerate, de regulă, ca făcînd parte din categoria compușilor interstițiali, alături de hidruri, nitruri și unele siliciuri.

Tratarea unitară a acestor compuși este justificată de o serie de proprietăți esențiale comune cum ar fi conductibilitatea electrică prin transport de electroni și egală cu a metalelor, duritate ridicată, luciu metalic, etc. Aceste caracteristici, care dirijează de altfel și utilizările lor principale, au determinat pe mulți autori să le încadreze într-o categorie de materiale tehnice aparte - "metale" dure sau materiale dure.

Din punct de vedere structural, carburile și borurile (precum și compușii corespunzători ai celorlalți metaloizi, elementelor tranziționale din grupele IV-VI prezintă unele caracteristici comune printre care cea mai importantă este relativa independență a tipului structural de stoechiometrie, în limite destul de largi. De asemeni compușii unui anumit metaloid cu diferite metale corespunzînd aceleiași stoechiometriei (spre ex. carburile  $MeC$  unde  $Me$  poate fi: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, respectiv compușii binari ai unui anumit metal (cum ar fi monoxidii, nitrurile și carburile de formulă  $MeX$  ai titanului, vanadiului, zirconului, etc.) prezintă relații avansate de înrudire cristalochimică, de la izotipie la izomorfism, cu miscibilitate parțială sau totală în formarea unor cristale mixte. [33]

după Hägg [16], formarea compușilor interstițiali este condiționată din punct de vedere structural de raza atomului nemetalic în sensul că raportul razelor celor două specii atomice trebuie să fie mai mic de 0,59. Respectarea acestei condiții permite realizarea unei structuri de tip "normal" în care atomii metalici sînt în contact unul cu altul, iar atomii nemetalici se plasează în interstițiile aranjamentului precedent. Dispoziția atomilor metalici este de obicei compactă cu  $n.c=12$  (hexagonal sau cubic, respectiv cu  $n.c=8$  (cub cu interior centrat sau hexagonal simplu cu  $c/a=1$ ). În funcție de dimensiunea relativă a atomului nemetalic față de atomii metalului gazdă se ocupă interstițiile tetraedrice sau octaedrice uneori trigonal-prismatice, corespunzînd unei coordonate a metaloidului de 4 respectiv 6.

Rolul hotărîtor al factorului geometric în determinarea tipului structural al unui compus interstițial este ilustrat și de faptul că într-un anumit sistem binar Me-X, metaloidul își menține coordinața indiferent de raportul de combinare Me/X cu alte cuvinte procentul atomic maxim al metaloidului este determinat de numărul golurilor de un anumit tip, generate de 1 atom metalic. Întrucît numărul golurilor octaedrice sau trigonal prismatice într-o rețea este egal cu numărul atomilor rețelei rezultă pentru sistemele binare în care raportul razelor atomice impune o coordinață egală cu 6 a metaloidului, cu un procent atomic de maxim 50% a atomilor nemetalici (MeX). În mod analog numărul golurilor corespunzînd cifrei de coordinație 4 fiind dublu față de numărul atomilor rețelei, rezultă pentru sistemele Me-X în care dimensiunea relativă a atomilor impune această coordinață, un conținut minim de 33% atomice a metalului (MeX<sub>2</sub>).

Este evident că poate să existe, în schimb, un deficit de atomi nemetalici adică apariția unui anumit tip structural nu este condiționată de ocuparea tuturor golurilor echivalente menționate mai sus.

Ținînd cont de cele arătate mai sus, sînt de așteptat un număr limitat de tipuri structurale care să corespundă compușilor interstițiali. Acestea în cazul coordinației 4 a elementului nemetalic sînt: tipul fluorinei pentru compușii MeX<sub>2</sub>, tipul blendei respectiv wurtzitei pentru compușii MeX (în funcție de aranjamentul cubic sau hexagonal compact al atomilor metalici, și un tip structural particular provenit dintr-o rețea cubică centrată intern, cunoscut doar pentru TaH. [20])

Completarea golurilor cu n.c.=6 duce la apariția a 3 tipuri structurale: tipul NaCl provenit din aranjamentul cubic compact al atomilor metalici, tipul MoC corespunzător unei rețele metalice hexagonal compacte și tipul BC cu o rețea hexagonală simplă a metalului gazdă.

Uneori creșterea conținutului de metal în limite largi față de raportul de combinare 1:1 lasă nemodificat tipul structural. Acesta este cazul MoC unde structura este invariantă chiar dacă se atinge un conținut de metal corespunzător Mo<sub>2</sub>C. Întrucît acesta din urmă este mai stabilă, unii autori nici nu iau în considerare existența compusului MoC în sistemul Mo-C.

În mod frecvent însă creșterea conținutului de metal peste o anumită limită determină o modificare a tipului struc-



tural prin reorganizarea atomilor metalici după o altă rețea, dar cu păstrarea nemodificată a coordinației metaloidului, spre ex.  $TaC$  este izotip cu  $NaCl$ , în timp ce  $Ta_2C$  cu  $LaC$  ( $Mo_2C$ ).

Compușii interstițiali corespunzând structurilor descrise mai sus aparțin tipului "normal" în care coexistă legăturile metal-metal respectiv metal-metaloid. Desigur nu este exclusă formarea unor structuri în care să existe legături metaloid-metaloid, atomii nemetalici formând grupări finite plasate în interstițiile rețelei metalice sau grupări indefinite mono, bi-, sau tridimensionale. [31]

Dintre carburile cercetate, în această ultimă categorie se încadrează  $ThC_2$  și  $UC_2$ , a căror structură se caracterizează printr-un aranjament cubic compact al atomilor metalici, iar grupările liniare  $C_2$  sînt plasate în interstițiile octaedrice, orientate paralel cu o muchie ( $UC_2$ ) sau paralel cu o față de cub și dispuse alternativ după două direcții perpendiculare ( $ThC_2$ ). În ambele cazuri rețeaua cubică este deformată, devenind tetraedrică cu  $c/a > 1$  pentru  $UC_2$  și  $c/a < 1$  pentru  $ThC_2$ . Spre deosebire de acești compuși în  $Cr_3C_2$  atomii de C sînt plasați în interstiții trigonal-prismatice formate de atomii de Cr, formînd lanțuri indefinite, paralele cu axa c cristalografică. [39]

Tabela 1.1. grupează carburile elementelor studiate după criteriile dezvoltate mai sus. Notăția tipului structural (a modului de împachetare, este dată după Hagg. Conform acestei notații cifra de coordinare se indică printr-un număr urmat de litera a sau b, indicînd împachetarea cubică respectiv hexagonală a atomilor metalici. Formula se completează cu încă o cifră care indică coordinația metaloidului. Astfel 12a, 6 semnifică împachetarea cubică compactă a atomilor metalici cu metaloidul plasat în interstiții octaedrice, iar 8b, 6 împachetare hexagonală simplă a atomilor metalici cu metaloidul plasat în interstițiile trigonal-prismatice.

Comparînd carburile interstițiale de tip "normal" cu cele care nu respectă criteriile structurale caracteristice acestora se constată că apariția grupărilor finite (ca urmare a unei raze excesiv de mici a metaloidului în comparație cu metalul ce face ca interstițiile să cuprindă o grupare  $C_2$ , sau a grupărilor indefinite (lanțurile de atomi de C în  $Cr_3C_2$ , determinat de raza mică a atomului de Cr ce permite realizarea contactelor carbon-carbon, duce la micșorarea stabilității rețeld

și în consecință a refractarității și durității. Spre deosebire, "materialelor" dure pe bază de boruri, le sînt caracteristice legăturile bor-bor, compuși interstițiali de tipul "normal" fiind o excepție.

Tabela I.1. Structura reticulară a carburilor metalelor tranziționale din grupele IV-VI. [5] [36]

Metale	$R_B/R_{Me}$	$Me_2C$		$MeC$		$MeC_2$	
		Impachetare.	Grup spațial	Impachetare.	Grup spațial	Impachetare.	Grup spațial
Ti	0,53	-	-	12a,6	Fm $\bar{3}m$	-	-
Zr	0,48	-	-	12a,6	"-	-	-
Hf	0,49	-	-	12a,6	"-	-	-
Th	0,43	-	-	12a,6	"-	12a,4	$\beta$ -Fm $\bar{3}m$ $\alpha$ -MONO-clinic
V	0,57	12b,6	P $\bar{3}m1$	12a,6	"-	-	-
Nb	0,53	12b,6	"-	12a,6	"-	-	-
Ta	0,53	12b,6	"-	12a,6	"-	-	-
Cr*	0,57	-	-	-	-	-	-
Mo*	0,56	12b,6	P $\bar{3}m1$	12b,6 (12a,6)	P $\bar{6}m2$	-	-
W	0,55	12b,6	"-	8b,6	P $\bar{6}m2$	-	-
U*	0,48	-	-	12a,6	Fm $\bar{3}m$	12a,4	$\beta$ -Fm $\bar{3}m$ $\alpha$ -I4/mmm

Cr\*: Fazele cromului nu aparțin tipului normal. Au fost identificate  $Cr_2C_6$ (Pbnm),  $Cr_7C_3$ (P $\bar{3}m1$ ) și  $Cr_3C_2$ (Pbnm).

Mo\*: mai prezintă o fază  $Mo_3C_2$  cu două modifiții polimorfice cubic și hexagonal.

U\*: mai prezintă o fază  $U_2C_3$ (I $\bar{4}3d$ ).

Apariția legăturilor bor-bor poate fi explicată pe baze pur geometrice, ținînd cont că raza atomului de bor este mult mai mare decît raza celorlalți metaloizi din perioada II-a și astfel raportul  $R_B/R_{Me}$  depășește valoarea 0,59 pentru metalele tranziționale cu excepția Zr și Hf a căror monoboruri sînt întradevăr de tip NaCl (la ZrB varietatea de temperatură ridicată, în rest borurile interstițiale anlogice tipului normal corespund doar raporturilor de combinare  $Me/B \geq 2$ ).

Spre deosebire de carburi, formarea legăturii bor-bor duce la creșterea stabilității, durității și refractarității borurilor, ceea ce denotă evident că această legătură este de o tărie remarcabilă. Tăria ridicată a acestei legături se manifestă din punct de vedere structural prin dependența organizării reticulare de conținutul în bor și în independența de natura metalului (cu excepția celor două boruri de tip normal ai Hf și Zr).

Astfel pentru valori ale raportului de combinare  $\frac{B}{Me} = 1$ , atomii de bor se găsesc dispuși sub formă de lanțuri, pentru compuși cu  $\frac{B}{Me}$  cuprins între 1 și 2 sub formă de lanțuri duble, diborurile ( $\frac{B}{Me} = 2$ ) se caracterizează prin dispunerea atomilor de B sub formă de rețele plane, iar compușii și mai bogăți în bor ( $MeB_4$ ,  $Me_2B_6$ ,  $MeB_{12}$ ) prezintă un schelet tridimensional al acestora.

Tabela 1.2. indică simetria reticulară a borurilor mai importante formate de metalele tranzitionale din grupele IV-VI precum și ai Th și U.

Tabela 1.2. Structura reticulară a borurilor metalelor tranzitionale din grupele IV-VI. [38] [32]

	Me <sub>2</sub> B	MeB	Me <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	Me <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	MeB <sub>2</sub>	MeB <sub>4</sub>	MeB <sub>6</sub>	MeB <sub>12</sub>
Ti	-	Fm3m	-	P6/mmc	P6/mmc	-	-	-
Zr	-	Fm3m	-	-	-	-	-	Fm3m
Hf	-	Fm3m	-	-	-	-	-	-
Th	-	-	-	-	-	P4/mbm	Fm3m	-
V	≠	Cmcm	mmm	-	-	-	-	-
Nb	I4/mcm <sup>≠</sup>	-	-	-	-	-	-	-
Ta	I4/mcm <sup>≠</sup>	-	-	-	-	-	-	-
Cr	I4/mcm <sup>≠</sup>	-	-	-	-	-	-	-
Mo	I4/mcm	α-I4/amd β-cmcm	-	-	-	P4/mbm	-	-
W	I4/mcm <sup>≠</sup>	α-I4/amd β-cmcm	-	P6/mmc	-	-	-	-
U	-	Fm3m	-	-	-	-	-	Fm3m

<sup>≠</sup>V Nb și Ta mai prezintă o fază cu raportul Me:B > 1: Me<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-P4/mbm

<sup>≠</sup>Cr mai prezintă două faze cu raportul Cr:B > 1 și anume Cr<sub>4</sub>B (Fddd) și Cr<sub>3</sub>B<sub>3</sub> I4/mcm.

<sup>≠</sup>W mai prezintă o fază cu W:B > 1 - W<sub>4</sub>B hexagonală.

Urmărindu-se proprietățile fizice ale carburilor și borurilor (fig.1.1.) discutate mai sus, se constată o dependență pronunțată a acestora de poziția elementului metalic în sistemul periodic. Astfel refractaritatea scade într-o perioadă și crește în grupă o dată cu creșterea numărului de ordine.

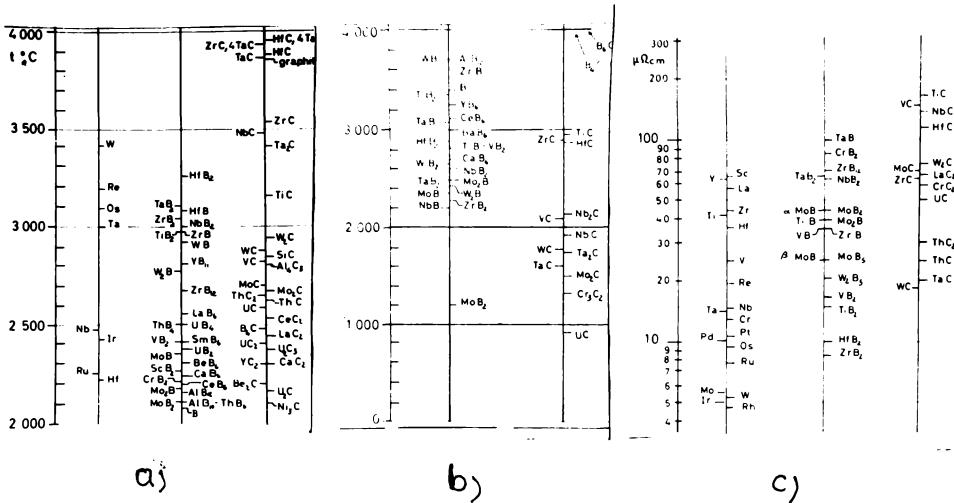


Fig.1.1. Proprietăți fizice la carburi, boruri și metale.  
a) Temperaturi de topire; b) Durități; c) Resistivități. [28]

Este de asemenea de remarcat o variație mult mai mare a temperaturii de topire în cazul carburilor (diferența între valorile extreme 2000°) decât în cel al borurilor (diferență de numai 1200°).

Intrucât refractaritatea metalelor crește în interiorul unei perioade în sens invers celui arătat mai sus, rezultă că nu este posibil să se explice tăria legăturilor chimice din structura materialelor dure prin ipoteza unor legături predominante metal-metal. Aceasta cu atât mai mult cu cât temperaturile de topire a unor compuși depășesc pe cele ale metalelor, pe când în alte cazuri sînt inferioare acestora. (Spre exemplu:  $T_{TiC}=3413$ ,  $T_{TiB_2}=3173$ ,  $T_{Ti}=1933$ ,  $T_{WC}=3143$ ,  $T_{WB_2}=3573$ ,  $T_{W}=3653$ ).

Dispersia mai mică a refractarității borurilor isostructurale se poate explica relativ simplu prin apariția legăturilor

bor-bor de tărâie ridicată. Diferențele în comportarea termică, care sînt însoțite și de diferențe în duritatea și fragilitatea materialelor dure necesită luarea în considerare a legăturilor metal-metaloid.

Conform teoriei corpului solid, fragilitatea respectiv plasticitatea sînt o funcție a gradului de delocalizare a electronilor de valență. Creșterea gradului de delocalizare determină o accentuare a proprietăților metalice (plasticității), dimpotrivă localizarea strictă duce după sine creșterea durității și fragilității, ca efect al rigidizării legăturilor.

Pentru interpretarea naturii legăturilor din rețeaua materialelor dure s-au propus mai multe modele. Întrucît tehnicile difractometrice nu au permis stabilirea cu precizie a repartiției densității de electroni, metodele folosite se bazează pe metode indirecte: calcularea densității electronice în funcție de simetria și energia potențială a rețelei și confruntarea rezultatelor cu proprietățile magnetice și electrice a materialelor dure.

Dintre diferitele ipoteze asupra naturii legăturilor, rezultatele cele mai bune s-au obținut prin modelul conform căruia legătura predominantă în rețeaua materialelor dure este o covalență metal-metaloid formată prin interacțiune donor-acceptor între atomii metalici și cei nemetalici, rolul de donor avîndu-l rețeaua metalică. [14]

O variantă deosebit de intuitivă a acestui model, explică formarea legăturilor covalente prin stabilizarea configurației  $sp^3$  a metaloidului, adică deplasarea spre stînga a echilibrului  $sp^3 \rightleftharpoons sp^2+p$  pe scocoteala electronilor nelocalizați ai partenerului metalic. În acest fel tărâia legăturilor va depinde de capacitatea de donor a metalului care la rîndul ei se exprimă prin gradul de delocalizare a electronilor. Cu cît crește tendința de localizare a electronilor metalului în configurații  $d^5$  stabile, cu atît scade capacitatea sa de donor și în consecință proporția statistică a atomilor de carbon cu configurația  $sp^3$ . Astfel apare normal ca de-a lungul perioadelor refractaritatea metalelor (condiționată de apariția legăturilor Me-Me localizate) și a materialelor dure să varieze în sens invers și de asemeni ca mărirea relativă a refractarității să fie mai pronunțată în perioada IV.

Pentru a ilustra aplicabilitatea acestui model la interpretarea proprietăților materialelor dure, prezentăm în cele

ce urmează influența compoziției în domeniul de omogenitate a TiC respectiv NbC asupra durității și fragilității.

Se poate considera că în carburile metalelor tranziționale, dirijarea legăturilor este dată în primul rând de către legăturile Me-C, a căror formare are loc prin stabilizarea configurației  $sp^3$  a atomilor de carbon pe socoteala electronilor nelocalizați ai partenerului.

Ti și Zr prezintă un grad avansat de delocalizare a electronilor, care se leagă cu carbonul, determinând o proporție statistică ridicată a atomilor în configurația  $sp^3$ . Cea mai ridicată proporție statistică a atomilor de carbon în configurația  $sp^3$  se întâlnește la carbura de titan stoechiometrică, ceea ce condiționează înalta ei duritate și fragilitate.

Cu scăderea conținutului de C, în cadrul domeniului de omogenitate a carburilor de Ti și Zr scade și proporția statistică a atomilor de C cu configurația  $sp^3$ ; aceasta conduce la coborîrea durității și fragilității, o dată cu apariția unei oarecare plasticități, cu atât mai mult cu cât la micșorarea conținutului de C, o parte din cei în ce mai mare de electroni nelocalizați a Ti și Zr rămân în stare liberă. În schimb, capacitatea de donori a Nb este insuficientă pentru a stabili pe deplin configurația  $sp^3$  a C în compoziții stoechiometrice. Cu scăderea conținutului de C, proporția atomilor de carbon aflați în configurația  $sp^3$  se mărește, ceea ce conduce la scăderea plasticității și creșterea durității.

Astfel, micșorarea concentrației configurației  $sp^3$  a atomilor de C și prezența electronilor nelocalizați în rețea, condiționează creșterea proprietăților plastice ale carburilor metalelor tranziționale din grupele IV-V ale sistemului periodic în cadrul domeniului lor de omogenitate.

## 2. METODE DE OBTINERE A CARBURILOR SI BORURILOR REFRACTARE.

### 2.1. Obținerea carburilor refractare.

#### 2.1.1. Generalități: [ 9 ]

Sinteza carburilor metalice implică probleme dificile, inerente cristalochimiei lor. Cele mai multe carburi ale metalelor tranziționale există ca faze omogene într-un anumit domeniu de compoziție, iar unele nu sînt termodinamic stabile la compoziții stoechiometrice. Mărită solubilității ridicate pentru oxigen și azot, aceste elemente impurifică deseori compuşii, conducînd la conținuturi de carbon substoechiometrice.

Principalele tehnici de sinteză a carburilor refractare sînt prezentate succint în tabela 2.1. Pentru fiecare tip de sinteză se indică o reacție globală specifică.

Tabela 2.1. Metode de obținere a carburilor metalelor tranziționale.

<u>M e t o d a</u>	<u>R e a c ț i a t i p i c ă</u>
Combinare directă a elementelor în stare solidă sau lichidă.	$W+C \xrightarrow{1400-1600^{\circ}C} WC$
Reacția între oxid și carbon	$TiO_2+C \xrightarrow{1900-2250^{\circ}C} TiC$
Descompunerea unor halogenuri sau carbonili.	$SiCl_4+C_6H_5CH_3+H_2 \xrightarrow{1300-2400^{\circ}C} SiC$
Electroliza unor săruri topite.	$Na_2O \cdot B_2O_3 + Na_2CO_3 + LiF + MoO_3 \xrightarrow{750-800^{\circ}C} Mo_2C$
Carburare în fază gazoasă a metalului sau oxidului.	$Ta+C_xH_y+H_2 \xrightarrow{1300-2900^{\circ}C} TaC$

Evoluția exactă a reacțiilor este însă rareori cunoscută în detalii, ea fiind puternic influențată de temperatură, concentrație și alți factori. Deși reacțiile globale se clasifică în mod uzual ca mai sus, sau în reacții solid-solid și solid-lichid, prezența fazei de vapori este deseori discutabilă pentru explicarea unor viteze mari de reacție. Procedeele de importanță economică actuală sînt cele de carburare directă în fază solidă a metalelor și carburarea oxizilor, însă unele din celelalte metode conduc la produși de înaltă puritate și în consecință prezintă interes pentru cercetări și aplicații speciale.

2.1.2. Sinteza din elemente. [ 11 ]

La formarea carburilor prin combinarea directă a elementelor în stare solidă, carbonul difuzează în rețeaua metalului. În domeniul temperaturilor de 1500-1900°C această difuzie ascultă de o lege exponențială, redată prin următoarea ecuație:

$$D.(C_1-C_2) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

În această expresie:

D = coeficient de difuzie;

(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) = diferența de concentrație a carbonului, corespunzător limitelor domeniului de existență a carburii;

Q = energia de activare.

În tabela 2.2. sînt cuprinși coeficienții de difuzie și energiile de activare la formarea principalelor carburi a metalelor tranziționale. În unele cazuri s-a folosit NH<sub>4</sub>Cl ca activator al difuziei.

Tabela 2.2. Parametrii difuziei carbonului în metale la formarea carburilor refractare.

Faza	Temperatura °C	Dependența de temperatură a coeficientului de difuzie D	Energia de activare (cal/mol)
TiC	800-1400	$2,44 \cdot 10^3 \exp(-8750/T)$	17500
ZrC	1000-1600	$4,52 \cdot 10^3 \exp(-8950/T)$	17900
VC	-	$4,70 \cdot 10^3 \exp(-13650/T)$	27300
Nb <sub>2</sub> C	-	$3,14 \cdot 10^4 \exp(-9450/T)$	18900
NbC	1000-1200	$1,94 \cdot 10^6 \exp(-8250/T)$	16500
Ta <sub>2</sub> C	1000-1800	$1,98 \cdot 10^4 \exp(-9560/T)$	19300
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	1200-1400	-	26100
Mo <sub>2</sub> C	1200-2000	$2,26 \cdot 10^6 \exp(-16700/T)$	33400
W <sub>2</sub> C	1400-1900	$1,82 \cdot 10^6 \exp(-10750/T)$	39500

O atmosferă de hidrogen pur și uscat nu produce o decarburare la temperaturile de lucru. Hidrogenul umed provoacă o creștere a reactivității. Astfel de ex. s-a determinat pentru VC o energie de activare a reacției de formare de 58,1 kcal/mol în prezența H<sub>2</sub> uscat și de 34,8 kcal/mol în prezența H<sub>2</sub> umed.

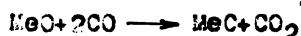
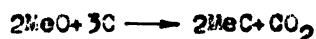
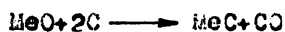
În trecut, reacția dintre elemente s-a efectuat la temperaturi relativ joase (cca. 1500°C pentru VC) din cauza problemelor legate de materialele de construcții pentru crousete sau reactoare. Mai recent s-a aplicat cu succes la prepararea carburilor topirea amestecului de reactanți în arc electric sub vid sau



în arc de plasmă de argon. [48] La temperatura jetului de plasmă, reacțiile în fază lichidă și gazoasă decurg cu o viteză incomensurabilă, iar dacă condițiile de amestecare a componentelor sînt de așa natură încît se atinge echilibrul termic, atunci și echilibrul chimic va fi realizat aproape instantaneu. Cele mai bune rezultate s-au obținut la folosirea unor generatoare de plasmă cu funcționare în regim transferat. Amestecul reactiv s-a încălzit rapid și randamentul de transformare a fost foarte ridicat. S-a preparat pe această cale  $Mo_2C$  și  $WC$  cu rezultate încurajatoare.

### 2.1.3. Reacția dintre oxizi metalici și carbon. [45]

Oxizii metalelor tranziționale se pot reduce cu carbon, la temperaturi mai joase decît temperaturile lor de topire. Reacțiile de bază sînt următoarele:



Temperaturile de reacție în fază solidă se situează între  $1500-2500^\circ C$ . Atmosfera inertă se asigură de obicei prin heliu sau argon. Încălzirea amestecului de oxid și carbon se realizează în cuptoare electrice cu tuburi de grafit sau cu arc. Cantitatea de C în producția de reacție este de regulă mai mică decît cea teoretică. Din această cauză se lucrează cu un exces de carbon de cca. 30%. În cazul reacției  $UO_2$  cu grafitul s-a pus în evidență o evoluție parabolică cu timpul. Energiile de activare măsurate au fost de 63 kcal/mol pentru formarea  $UC$  și 40 kcal/mol pentru formarea  $UC_2$ . [40]

De Vynck [49] a studiat obținerea la scară de laborator a carburilor prin reducerea carbotermică a oxizilor într-un arc de plasmă transferat. El a obținut pe această cale  $ZrC$ ,  $TiC$ ,  $Mo_2C$ ,  $Cr_3C_2$  și  $WC$ , cu conținut variabil de impurități.

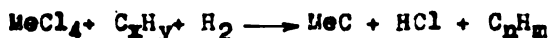
### 2.1.4. Descompunerea halogenurilor metalice. [51]

Această metodă, cunoscută sub denumirea de metoda Van Arkel, implică descompunerea termică a halogenurilor metalice pe un suport încălzit (filament), în prezența unor faze gazoase cu conținut de carbon. În aceste condiții iau naștere elementele într-o stare foarte reactivă, capabile să reacționeze instantaneu cu componenții atmosferei gazoase și să formeze compuși greu fusibili stabili. În tabela 2.3. sînt indicate condițiile de obținere a unor carburi pe această cale.

Tabela 2.3. Condițiile de obținere a unor carburi prin metoda Van Arkel.

Carbura	Compozenții de reacție	Temperatura filamentului °C
TiC	TiCl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub>	1500
ZrC	ZrCl <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>	2000
HfC	HfCl <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>	2600
VC	VCl <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>	1700

Prezența hidrogenului reducător, care este menținut tot timpul în exces, ușurează în mare măsură desfășurarea reacției, după ecuația:



Metoda se folosește atât pentru obținerea unor monocristale de carbura foarte pură, cât și pentru realizarea unor acoperiri de protecție din carburi refractare pe metale. Drept sursă termică, în locul filamentului încălzit poate servi și un jet de plasmă de gaz inert sau hidrogen. [49] Astfel s-a obținut TaC, NbC și TiC într-o plasmă de H<sub>2</sub> în care s-a insuflat vapori de clorură metalică și CH<sub>4</sub>. Carburile formate s-au prezentat sub formă de particule extrem de fine (0,01 μm).

Carburarea pulberilor metalice în prezența oxidului de carbon conduce în prima etapă la carbonili metalici. Piroliza acestora din urmă duce la formarea carburilor.

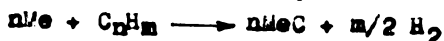
#### 2.1.5. Electroliza unor săruri topite [45]

La electroliza unei topituri de carbonați și borati ai metalelor alcaline în amestec cu oxizii metalelor tranziționale, are loc reducerea până la carbon și se pot forma carburi.

Solubilizarea oxizilor metalici se realizează introducând fluoruri alcaline. Pe această cale s-au preparat carburile de wolfram și molibden, prin electroliza WO<sub>3</sub> respectiv MoO<sub>3</sub>, în baie de carbonat de sodiu anhidru și fluorură de litiu.

#### 2.1.6. Carburarea metalului sau oxidului metalic în fază gazeasă

Carburarea metalelor sau oxizilor, în prezența unor hidrocarburi sau a unui amestec de oxid de carbon și hidrogen la temperaturi înalte, a permis obținerea carburilor de niobiu, tantal, crom, molibden și wolfram. Reacția globală, în prezența unei hidrocarburi, poate fi redată prin ecuația:



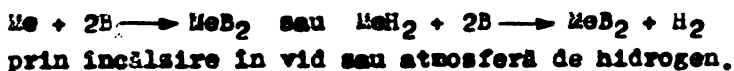
Numeroase studii efectuate în această direcție [48] au la bază folosirea jetului de plasmă ca sursă de temperaturi înalte. Introducând metalele sau oxizii metalici în stare pulverulentă într-o plasmă ce conține carbon, randamentul de transformare în carburi a fost însă extrem de redus. Acest lucru se datorește faptului că comportarea unei pulberi ce parcurge un mediu reactiv de temperatură foarte înaltă este determinată mai puțin de termodinamica fenomenului și mai mult de factori cinetici ai procesului. Deoarece răcirea plasmei se face rapid, echilibrul chimic nu se instalează în zonele cu temperaturi mai puțin ridicate și anumite reacții care trebuiau să se producă din punct de vedere termodinamic, nu se manifestă decât în proporții reduse. Stokes a reușit totuși să transforme  $\alpha$  și Ti în carburi, pornind de la reactivi pulverulenți înglobați într-un catod consumabil al unui generator de plasmă, alimentat cu amestec de argon și  $\text{CH}_4$ .

## 2.2. Obținerea borurilor refractare.

### 2.2.1. Generalități.

Metodele de sinteză a borurilor refractare sînt foarte diverse. Necesitatea obținerii unor materiale de înaltă puritate a condus la o continuă perfecționare a tehnicilor de preparare. Meyer și Pastor [28] clasifică principalele procedee de obținere a borurilor după cum urmează:

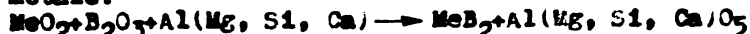
a. Sinteza directă din elemente sau pornind de la hidrura metalului.



b. Reducerea oxizilor metalici și a  $\text{B}_2\text{O}_3$ :



- cu metale:

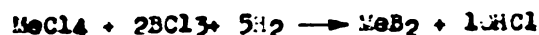


c. Electroliza unei topituri, compusă din:

- borax + oxid metalic;

- oxid alcalino-pământos + halogenură alcalino-pământoasă +  $\text{B}_2\text{O}_3$  +  $\text{MeO}_2$ .

d. Depunere din faza de vapori:



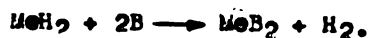
e. Reducerea halogenurilor de bor cu  $H_2$  pe suprafețe metalice:  $Me + 2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow MeB_2 + 6HCl$ .

### 2.2.2. Sinteză directă din elemente. [ 9 ]

Sinteză directă din elemente a borurilor refractare permite gradul cel mai avansat de control asupra compozițiilor și purității borurilor vizate. Duratele de încălzire a pulberilor și temperaturile folosite depind de natura borurilor. Brewer și colab. au folosit temperaturi de 1300 - 2050°C, creuzete de Mo și atmosferă de Ar. Steinits a preparat borurile de Mo la 1500-1700°C în creuzete de grafit și atmosferă de  $H_2$ , obținând un produs de puritatea 90-98%. Kiessling a preparat borurile de W și Mo prin încălzirea amestecurilor de B și Me la 1200°C în tuburi de cuarț vidate, timp de 48 ore și prin încălzirea unor amestecuri similare timp de câteva minute la 1500 - 1600°C în creuzete de MgO sub vid. Borurile de Cr au fost preparate prin topirea unor amestecuri de Cr-B într-un cuptor cu inducție și vid la 1600°C sau printr-un tratament termic în tuburi de cuarț vidate, la 1150°C, timp de 48 - 72 ore. Folosind crom electrolitic de puritate 99,4% și pulbere de bor obținută prin reducerea cu  $H_2$  a tribromurii de bor, temperatura de sinteză a borurilor de crom a putut fi coborâtă la 750 - 800°C, obținându-se produse de puritatea 98 - 99%. Borura de zirconiu,  $ZrB_2$ , s-a preparat prin sinteză din elemente într-un cuptor de inducție cu vid. Borurile de Ta au fost obținute prin încălzire sub vid a amestecurilor timp de 1/2 oră la 1800 - 1900°C sau timp de 100-150 ore la 1150°C.

H. Cooper a brevetat o metodă de preparare a borurilor de Ti, Zr, Nb și Ta prin încălzirea amestecurilor brichetate de hidruri metalice cu pulbere de bor în atmosferă de hidrogen, la 1000 - 2000°C, temperatura optimă fiind situată în jur de 1400°C.

De Vynck [ 50 ] a folosit la sinteza borurilor de Ti, Zr, Mo și W arcul de plasmă ca sursă de temperatură ridicată. Luorind cu un generator de plasmă alimentat cu heliu,  $TiB_2$  și  $ZrB_2$  s-au obținut prin reacția de tip:

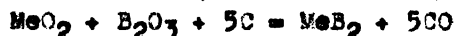


În timp ce  $MeB$  și  $WB$  s-au obținut pornind de la elementele ca atare. Borurile formate au fost toate topite și s-au prezentat sub formă de particule foarte dure și bine cristalizate.

### 2.2.3. Reducerea oxizilor metalici și a $B_2O_3$ .

#### - Reducerea cu C: [ 8 ]

Un procedeu tehnic de obținerea borurilor prin reducerea carbatermică a amestecului de oxid metalic și anhidridă borică a fost descris de H. Blumenthal [11]. Reacția are loc după ecuația:



În vederea compensării pierderilor de  $B_2O_3$  prin volatilizare s-au stabilit în mod empiric rețete optime, ca de ex.

$MeO_2:B_2O_3:C \sim 1:4:7$  sau  $1:2:6$ . Cea de-a doua rețetă conduce la un randament mai bun, însă conținutul de carbon residual este mai ridicat. Reacția se efectuează în atmosferă de gaz protector. Procedeu s-a aplicat la obținerea  $ZrB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $VB_2$ ,  $NbB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $CrB_2$  și a unor boruri mixte. Avantajul inerent acestei metode de sinteză este acela că se obțin în general boruri lipsite de impurități metalice, deoarece oxizii metalici de înaltă puritate și carbonul pur ca materii prime sînt ușor accesibili.

De Vynck [50] a studiat folosirea unui jet de plasmă de heliu drept sursă termică la sinteza borurilor de Ti și Zr pe această cale. Încălzind într-un creuzet deschis amestecul pulverulent presat sub forma unor pastile s-a evaporat o mare parte din  $B_2O_3$  și produsul de reacție a fost constituit din amestec de diborură și carbură metalică.

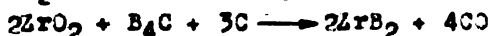
#### - Reducerea cu bor: [ 17 ]

Încălzirea oxizilor metalici cu bor în proporții stoechiometrice permite îndepărtarea oxigenului sub formă de oxizi de bor volatili. După Mc Kenna la naștere  $B_2O_3$ , însă studii mai recente au pus în evidență formarea monoxidului de bor, BO, volatil. Reacțiile au loc în vid, la temperaturi de  $1500 - 1700^\circ C$  pentru o eliminare completă a BO și se aplică la sinteza borurilor pământurilor rare. Dificultatea inerentă acestei metode constă în obținerea cu precizie a unui raport metal/bor dorit și în evitarea unui exces prea mare de bor liber.

#### - Reducerea cu $B_4C$

Oxizii de Ti, Zr, Mo, W sau La se pot reduce direct cu carbură de bor, la temperaturi peste  $2000^\circ C$ . Un adăos de  $B_2O_3$  reduce mult conținutul de  $B_4C$  în produsul de reacție.

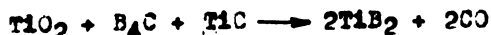
După R. Meyer și H. Pastor [28] cea mai curentă metodă de preparare a  $ZrB_2$  constă în reacția:



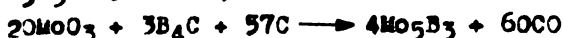
Sinteza se efectuează în creuzete de grafit, încălzite inductiv într-un cuptor cu atmosferă de  $H_2$ . Temperatura maximă a trata-

mentului termic este de 1800 - 1900°C, iar produsul obținut este roentgenografic pur.

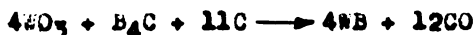
TiB<sub>2</sub> se obține după aceiași autori cel mai convenabil prin reacția:



De Vynok [50] a aplicat această metodă la sinteza TiB<sub>2</sub> într-o plasmă de heliu, obținind un produs de înaltă puritate. Incercarea de a obține și ZrB<sub>2</sub> pe această cale a condus la un produs cu conținut de ZrC. Alte sinteze realizate prin încălzirea amestecurilor brute cu ajutorul jetului de plasmă au permis obținerea Mo<sub>5</sub>B<sub>3</sub> după reacția:



Borura formată a avut un conținut apreciabil de Mo metalic. În mod asemănător s-a obținut o borură de wolfram în arcul de plasmă, prin reacția:



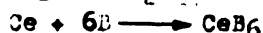
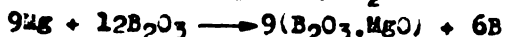
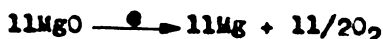
Produsul de sinteză este un amestec a celor 2 forme polimorfe, β și δ-WB.

#### - Reducerea cu metale. [9]

Reducerea metalotermică a oxizilor de metal tranzițional și de bor, poate fi efectuată cu aluminiu, magneziu, zinc, siliciu, metale alcaline sau alcalino-pământoase sau cu amalgame diluate a metalelor alcaline sau alcalino-pământoase. Prin această metodă s-au obținut borurile de Cr, Mo și W, cu un conținut variabil de impurități.

#### 2.2.4. Electroliza unor topituri. [9]

Electroliza topiturilor este destinată îndeosebi producerii la scară largă a pulberilor de boruri de puritate relativ ridicată, direct din materii prime naturale. Reacția primară la aceste procese este probabil punerea în libertate a metalelor alcaline sau alcalino-pământoase. Acestea la rândul lor reduc oxidul de bor din baie, luând naștere bor elementar. Dacă baia topiturii conține și oxizii unor metale tranziționale, acestea vor fi reduce împreună cu oxidul de bor, iar metalul liber va forma boruri și borul. Exemple de astfel de reacții sînt redată prin ecuațiile următoare:



Datorită consumului ridicat de curent, eficiența procese-

lor de electroliză este scăzută, însă pulberile obținute sînt relativ fine și distribuite într-un domeniu larg de granulozitate, ceea ce le face ideale pentru prelucrare prin presare la cald sau alte tehnici din metalurgia pulberilor.

În toate cazurile se folosesc electrozi de grafit, montajul obișnuit fiind alcătuit dintr-un creuzet-catod și o bară centrală cu rol de anod. Randamentul de curent este de aproximativ 5,7%. Producția de borură crește, dacă se așează o diafragmă poroasă oxidică în jurul catodului. Separarea produsului se face prin spălare cu apă și HCl diluat.

În tabela 2.4. se redau cîteva compoziții tipice pentru băi de electroliză și temperaturile de lucru.

Tabela 2.4. Compoziția unor băi de electroliză [ 9 ] .

Compoziția băii	Temperatura: (°C)	Produs:
$MgO + MgF_2 + 2B_2O_3 + 1/2 TiO_2$	1000	TiB <sub>2</sub>
$CaO + CaF_2 + 2B_2O_3 + 1/8 ZrO_2$	1000	ZrB <sub>2</sub>
$MgO + MgF_2 + 2B_2O_3 + 1/10 ThO_2$	1000	ThB <sub>5</sub>
$MgO + MgF_2 + 2B_2O_3 + 1/10 CeO_2$	1000	CeB <sub>6</sub>
$Na_2O + NaF + 2B_2O_3 + 1/5 MoO_2$	1000	Mo <sub>2</sub> B
$Na_2O + NaF + 2B_2O_3 + 1/10 MoO$	1000	MoB
$Na_2O + NaF + 2B_2O_3 + 1/9 WO_3$	960	WB
$Na_2O + 3B_2O_3 + 1/10 WO_3$	1000	WB
$MgO + MgF_2 + 2B_2O_3 + 1/10 U_3O_8$	1100	UB <sub>4</sub>

În afara borurilor citate în tabela de mai sus, s-au obținut prin electroliză din topitură următoarele: LaB<sub>6</sub>, NbB<sub>6</sub>, GdB<sub>6</sub>, YB<sub>6</sub>, ErB<sub>6</sub>, VB<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, CrB. Cele mai pure boruri preparate prin electroliză din topitură au fost TiB<sub>2</sub> și ZrB<sub>2</sub>. Impuritățile constau din grafit, componenții băii și un mic exces de metal sau bor. Raportul metal/bor în boruri poate fi controlat într-o bună măsură prin raportul oxid metalic/anhidridă borică din baie.

#### 2.2.5. Depunere din faza de vapori.

Depunerea borurilor din faza de vapori se realizează prin reducerea cu hidrogen a amestecului de vapori de tricolorură sau tribromură de bor și clorură metalică pe o suprafață încălzită. Această metodă a fost întrebuințată pentru prima dată de Moers (1931) și studiată recent de Balther și Powell. Van Arkel și Becker au reeditat lucrări mai vechi despre depuneri directe de

boruri. Condițiile optime pentru depunerea borurilor, stabilite prin diverse cercetări sînt redată în tabela 2.5.

Tabela 2.5. Depunerea din faza de vapori a borurilor metalice.

Borura	Temperatura (°C)	Compusul metalic folosit	Compusul de bor folosit
$TfB_2$	1100 - 1300	$TiCl_4$	$BBr_3$
$TiB_2$	1000 - 1300	$TiCl_4$	$BCl_3$
$ZrB_2$	1700 - 2500	$ZrCl_4$	$BBr_3$
$HfB_2$	1900 - 2700	$HfCl_4$	$BBr_3$
$VB_2$	900 - 1300	$VCl_4$	$BBr_3$
$VB_2$	900 - 1300	$VCl_4$	$BCl_3$
$TaB_2$	1300 - 1700	$TaCl_5$	$BBr_3$
$W_2B_5$	800 - 1200	$WCl_6$	$BCl_3$

Hidrogenul folosit a fost încălzit în serpentine de cupru și uscat cu perclorat de magneziu anhidru sau cu  $P_2O_5$ . Clorurile metalice s-au preparat prin clorura pulberii metalice sau a amestecului oxid metalic + carbon și s-au purificat prin distilare în atmosferă inertă sau vid. Tribromura de bor s-a preparat prin bromurarea pulberii de bor la 700 - 800°C.

O altă metodă de depunere directă a borurilor de Be, Al, Ti, Zr, Hf, Th și U, care a fost recent studiată, este descompunerea termică a borohidruurilor metalelor respective. Acești compuși se prepară prin reacția clorurilor sau fluorurilor metalice cu borohidruura de litiu sau de aluminiu. Temperaturile de vaporizare pentru acești compuși sînt următoarele:

$Be(BH_4)_2$	0 + 50°C
$Al(BH_4)_3$	-50 + -20°C
$Ti(BH_4)_3$	-20 + +25°C
$Zr(BH_4)_4$	-20 + +25°C
$Hf(BH_4)_4$	-30 + +25°C
$Th(BH_4)_4$	150 + 200°C
$U(BH_4)_4$	25 + 70°C

Depunerea borurilor din acești compuși se realizează cel mai bine la presiune joasă și la temperaturi situate între 200 și 300°C. Procedul nu este convenabil pentru producerea la scară largă a borurilor, deoarece majoritatea borohidruurilor se descompun la temperatura camerei sau la temperaturi cu puțin mai ridicate. Borohidruurile de Al, Be, Zr și Hf sînt greu de manipulat, arînd violent în aerul uscat. Pe de altă parte, borohidru-



rile sînt doar cu puţin mai uşor de preparat decît clorurile metalice.

### 2.2.6. Reducerea halogenurilor de bor cu $H_2$ pe suprafeţe metalice. [9]

Acoperiri din boruri de Nb, Ta, Mo şi W nu se pot obţine convenabil prin reducerea amestecului de halogenuri, deoarece metalul liber se depune rapid, la temperaturi sub cea necesară formării borurii. Se obţine astfel sau un deposit conţinînd mult metal liber sau o depunere neaderentă.

O metodă preferabilă este procesul de "borurare". Acesta constă în depunerea borului obţinut prin reducerea cu  $H_2$  sau prin descompunerea termică a halogenurilor sau a altor compuşi volatili cu bor la o asemenea temperatură, la care borul difuzează în metalul de bază cu aceeaşi viteză cu care se depune. O alternativă a acestei metode constă în depunerea borului liber la temperaturi joase prin descompunerea diboranului sau trimetil-borului şi difuzia lui în metalul de bază la un tratament termic ulterior, la temperaturi mai înalte.

Depunerea borului prin reducerea cu hidrogen a triclорurii are loc la temperaturi de 800 - 900°C, iar prin reducerea cu  $H_2$  a triborurii la temperaturi peste 600°C.

Tratamentul termic de borurare se realizează la temperaturi situate între 900 şi 2000°C. Temperatura maximă de tratament termic pentru orice metal va fi cea mai scăzută temperatură la care vreun component sau amestec eutectic format se topeşte. Spectrul temperaturilor începe cu 560°C pentru aluminiu, atinge 950 - 1000°C pentru Ni şi Cr, 1150 - 1200°C pentru Fe, 1600 - 1800°C pentru Ti şi Zr şi 2000 - 2200°C pentru Nb, Ta, Mo şi W.

Depunerile pe metale borurate sînt compuse dintr-un strat exterior de borură cristalină şi un strat intermediar de difuzie cu atît mai gros, cu cît temperatura a fost mai ridicată. Un studiu cuprinsător a vitezelor de formare a straturilor de borură pe diferite metale în condiţii variabile nu s-a efectuat încă.

### 3. PROPRIETATI TEHNICE ALE CARBURILOR SI BORURILOR IN SISTEME UNARE-IOLINARE

#### 3.1. Fragilitatea carburilor și borurilor refractare [18]

Înaltă fragilitate a combinațiilor refractare neoxidice și absența totală a capacității de deformare plastică la rece sînt legate de un domeniu strîns limitat a deplasărilor elementelor structurale ale rețelei fără ruperea legăturilor. Cînd acestea din urmă sînt puternice, capacitatea de relaxare a tensiunilor elastice, care apar în rețea o dată cu solicitările mecanice, este redusă. Tensiunile elastice nu se propagă în întregul volum al cristalului, ci se localizează în sectorul în care se aplică solicitarea, și de asemenea în cele în care există diverse defecte microscopice ale suprafeței. Deoarece la carburile și borurile refractare, ca urmare a pătrunderii în rețeaua metalică a atomilor de metalozizi s-au mărit distanțele interatomice și au luat naștere legături rigide, mărirea domeniului deplasărilor "permise" ale elementelor structurale este foarte restrîns. Ca urmare, localizarea tensiunilor elastice provoacă formarea unor centre de fisuri în jurul cărora se concentrează solicitările, ceea ce duce la distrugerea rapidă a corpului, cu caracter de rupere casantă. Natural că mărirea mobilității elementelor structurale ale rețelei cristaline trebuie să provoace o creștere a capacității lor de relaxare a tensiunilor elastice, adică o micșorare a fragilității.

Ca o măsură a capacității de relaxare a tensiunilor elastice a corpurilor solide poate fi folosită media geometrică a oscilațiilor termice ale centrelor complexelor structurale din rețeaua acestor corpuri. Pentru calculul acestei valori se folosește dependența ei de modulul de rezistență și de temperatura caracteristică.

În tabela 3.1. se redau mediile geometrice ale deplasării elementelor structurale în cristalele unor carburi și boruri refractare.

Variația valorilor  $\sqrt{u^2}$  din această serie corespunde cu variația fragilității acestor compuși, determinată pe cale experimentală prin măsurarea modificării conductibilității electrice a unor epruvete la strivire parțială.

Din aceste date rezultă că dintre boruri,  $TiB_2$  și  $ZrB_2$  posedă o fragilitate medie, iar  $CrB_2$  o fragilitate mai mică, ceea ce justifică și întrebuițarea acestor boruri în mase tehnice.

Tabela 3.1. Valorile deplasărilor medii ale elementelor structurale în rețeaua unor carburi și boruri: (8)

Compus	$\sqrt{u^2}$	Compus	$\sqrt{u^2}$
TiC	0,067	WC	0,058
ZrC	0,074	W <sub>2</sub> C	0,062
VC	0,088	TiB <sub>2</sub>	0,073
NbC	0,076	ZrB <sub>2</sub>	0,072
TaC	0,082	CrB <sub>2</sub>	0,121
Mo <sub>2</sub> C	0,055	MoB	0,068

Introducerea CrB<sub>2</sub> în componența altor boruri pentru micșorarea fragilității devine eficace numai dacă aceste boruri sînt mai rezistente la oxidare decît CrB<sub>2</sub>. Astfel s-ar îmbina fragilitatea moderată a unui material cu rezistență satisfăcătoare la oxidare. Această cale nu oferă însă un avantaj tehnic real și de aceea trebuie căutate alte posibilități de micșorare a fragilității. G.V. Samsonov și K.I. Portnoi [41] propun în acest sens introducerea în compoziția borurilor - în scopul slăbirii legăturilor dintre atomi - a metalelor ușoare, ca de ex. Mg, Ca, Sr și chiar a metalelor alcaline, care formează cu bor, boruri foarte slab legate.

### 3.2. Stabilitatea termică a carburilor și borurilor [40]

Se știe că stabilitatea termică a materialelor crește cu creșterea rezistențelor mecanice și a conductibilității termice și cu scăderea modului de elasticitate și a coeficientului de dilatare termică lineară. Influența acestor factori exprimată printr-un "factor de calitate",  $F = \lambda \cdot \sigma / E \cdot \alpha$ , în care  $\lambda$  = conductibilitatea termică,  $\sigma$  = rezistența la rupere prin tracțiune,  $E$  = mpdului de elasticitate și  $\alpha$  = coeficientul de dilatare termică lineară. Cu cît acest coeficient are valoare mai mare, stabilitatea termică este mai ridicată. La aprecierea influenței acestui factor trebuie însă avut în vedere că valoarea termenilor care intră în expresie variază cu temperatura și caracteristicile texturale ale corpului.

În tabela 3.2. sînt cuprinse valorile modulilor de elasticitate, coeficienților de dilatare termică, conductibilitățile termice și rezistențele la tracțiune a unor carburi și boruri de importanță tehnică.

Tabela 3.2. Modulii de elasticitate,  $E$ , coeficienții de dilatare termică,  $\alpha$ , conductibilitățile termice,  $\lambda$ , și rezistențele la tracțiune,  $\sigma$ , la carburi și boruri refractare. [52][60][68]

Fază	$E \cdot 10^{-6}$ (KN/m <sup>2</sup> )	$\alpha \cdot 10^6$ (grd <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (kcal/cm.s.grd)	$\sigma \cdot 10^{-3}$ (KN/m <sup>2</sup> )
TiC	46 (25) <sup>a</sup>	7,3 (200)	0,041 (25)	470 (25)
		8,26 (1000)	0,110 (2000)	120 (1000) 60 (1200)
ZrC	69 (25) 51 (1000)	6,94 (200)	0,049 (25)	195 (25)
		8,4 (1000)	0,112 (2200)	90 (1000)
HfC	46 (25)	6,6 (20)	0,053 (25) 0,093 (1900)	-
VC	44 (25)	6,5 (20)	0,059 (25)	-
NbC	49 (20)	6,2 (20)	0,034 (25)	-
			0,089 (1900)	
TaC	41 (25)	8,25 (20)	0,053 (25) 0,077 (2200)	30 - 35 (25)
Mo <sub>2</sub> C	54 (20)	5,5 (20)	0,016 (20)	-
WC	71 (20)	3,8 (20)	0,070 (20)	-
TiB <sub>2</sub>	60 (25)	5,65 (200)	0,141 (25)	-
		8,2 (1000)	0,107 (1000)	
ZrB <sub>2</sub>	50 (25)	4,45 (200)	0,104 (260)	-
		6,64 (1000)	0,060 (1920)	
HfB <sub>2</sub>	-	5,5 (20)	0,138 (1600)	-
			0,310 (2000)	
NbB <sub>2</sub>	29 - 44 (25)	-	0,040 (25)	-
			0,055 (200)	
TaB <sub>2</sub>	37 (25)	5,1 (200)	0,276 (260)	-
		7,0 (1000)	0,103 (2200)	
CrB <sub>2</sub>	21,5	11,1 (20)	0,076 (20)	-
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	-	-	0,070 (20)	-

<sup>a</sup>Cifrele în paranteze indică temperatura la care s-a efectuat determinarea.

După cum reiese din tabela 3.2., cei mai mici moduli de elasticitate posedă carburile de Ta, V și Ti, respectiv diborurile de Cr, Nb și Ta. Cei mai mici coeficienți de dilatare termică întâlnim la VC, Mo<sub>2</sub>C; relativ mari sînt coeficienții de dilatare termică a CrB<sub>2</sub>, ZrC, TaC. Diborurile de Ta, Hf și Ti

posedă cele mai bune conductibilități termice.

În ceea ce privește variația cu temperatură a coeficienților de dilatare termică, aceasta este mai mică la carburi decât la boruri. De aici s-ar putea deduce că produsele din carburi vor fi mai rezistente la șoc termic decât cele din boruri. Practica a demonstrat însă că piesele confecționate din boruri, de ex. boroliții pe bază de  $ZrB_2$  și  $CrB_2$  sînt mai rezistenți la șoc termic decât piesele din carburile corespunzătoare și îndeosebi decât cele din TiC. Deci nu coeficientul de dilatare termică este factorul notăritor pentru caracterizarea tensiunilor termice, ci în primul rînd mărimile  $\sqrt{\alpha^2}$  a materialelor considerate. Cu cît este mai mare variația cu temperatura a mediei geometrice a oscilațiilor elementelor structurale ale rețelei cristaline, cu atît mai mari vor fi tensiunile termice care apar într-un corp la schimbarea rapidă a temperaturii. În tabela 3.3. se dau cîteva valori pentru  $\Delta u$  calculate la două temperaturi pentru epruvete fără pori.

Tabela 3.3. Variația cu temperatură a mediilor geometrice a oscilațiilor complexelor structurale. [41]

Fază	$\sqrt{\alpha^2}_{20^\circ C}$	$\sqrt{\alpha^2}_{1000^\circ C}$	$\Delta u$	$\frac{\Delta u}{\Delta T} \cdot 10^5$
TiC	0,067	0,137	0,070	7,1
ZrC	0,074	0,166	0,092	9,4
Mo <sub>2</sub> C	0,055	0,098	0,043	4,5
WC	0,058	0,134	0,076	7,7
W <sub>2</sub> C	0,062	0,147	0,035	8,9
TiB <sub>2</sub>	0,073	0,173	0,100	10,2
ZrB <sub>2</sub>	0,072	0,143	0,071	7,2
VB <sub>2</sub>	0,083	0,158	0,075	7,6
TaB <sub>2</sub>	0,079	0,150	0,071	7,2

Se observă din tabelă că variațiile cele mai mici le prezintă Mo<sub>2</sub>C; ceva mai mari sînt valorile pentru carburile de Ti și W precum și cele pentru borurile de Zr, V și Ta. Se observă că ZrB<sub>2</sub> trebuie să fie mai termostabilă decât ZrC, ceea ce explică și faptul că ZrC nu a găsit aplicații importante în domeniul materialelor superrefractare, pe cînd ZrB<sub>2</sub> se întrebunțea să pe larg în acest scop în masele de tip borolit.



### 3.3. Rezistențele mecanice ale carburilor și borurilor.

În capitolele anterioare s-au tratat în parte rezistențele la tracțiune și modulii de elasticitate. Adăugăm aici câteva considerații privind micșorarea modulilor de elasticitate la compușii refractari neoxidici. Această micșorare poate fi realizată nu numai alegând combinații cu modul de elasticitate mai scăzut, ci și prin mărirea porozității produselor. Deoarece însă creșterea porozității provoacă simultan o intensă slăbire a rezistențelor mecanice, pentru ocolirea acestui impediment trebuie aleasă calea elaborării unor mase cu separarea unor componente cu structură fin dispersată sau cu texturi care conțin schelete de rezistență. În acest scop trebuie găsite compoziții mixte cu solubilitate limitată în stare solidă și cu variație mică a solubilității cu temperatura, astfel încât să fie limitată scăderea rezistențelor mecanice la ridicarea temperaturii.

Variația cu temperatura a rezistențelor mecanice a produselor din carburi și boruri refractare nu este complet studiată. În ceea ce privește rezistența la compresiune, s-a semnalat o creștere în domeniul 1200 - 1600°C la unele materiale, îndeosebi la  $\text{CrB}_2$  și  $\Delta\text{rB}_2$ . În tabela 3.4. sînt cuprinse date din literatură referitor la rezistența la compresiune la unele carburi și boruri. [54] [58] [66]

Tabela 3.4. Variația cu temperatură a rezistenței la compresiune la carburi și boruri mai importante.

Faza	Rezistența la compresiune, $\text{KN/m}^2 \cdot 10^6$						
	20°	1000°	1200°	1400°	1600°	1800°	2000°
TiC	138,0	87,5	51,0	35,0	23,0	31,0	16,4
ZrC	83,4	49,7	26,4	-	-	-	-
VC	62	-	-	-	-	-	-
HfC	242	-	-	-	-	-	-
$\text{Cr}_3\text{C}_2$	105	95	57,2	45,3	42,1	-	-
SiC	360	141	-	-	-	-	-
$\text{TiB}_2$	135	27,7	25,8	18,3	11,0	-	-
$\Delta\text{rB}_2$	159	30,6	24,1	24,4	47,1	-	-
$\text{CrB}_2$	128	86,8	40,2	58,1	41,2	-	-

Caracterul rupei epruvetelor variază de asemenea cu temperatura. La temperaturi joase, epruvetele se rup fragil, rupturile avînd direcția forței de compresiune. La temperaturi ridicate, masele dobîndînd o carecure plasticitate, epruvetele

rupte ajung la forma de butoișă sau trunchi de con.

Date relativ puține există deocamdată asupra rezistenței la încovoiere la temperaturi ridicate. Astfel de ex. pentru TiC se dau următoarele valori pentru coeficientul de rezistență la încovoiere: [53]

Temperatura, °C:	20	800	1300
$\sigma_2, \text{KN/m}^2 \cdot 10^6$ :	56-105	38	0,2

ZrB<sub>2</sub>, prezintă la 1000°C o rezistență la încovoiere de 39.10<sup>6</sup>KN/m<sup>2</sup>. După datele lui G.V.Samsonov [41], limita de rezistență la încovoiere a unor compoziții (Ti, Cr)B<sub>2</sub> nu depinde practic de temperatură, la epruvete cu porozitatea de 10%, în domeniul 20 - 1200°C:

Temperatura, °C:	20	800	1000	1200
$\sigma_1, \text{KN/m}^2 \cdot 10^6$ :	26,6	25,2	26,6	25,3

În fig.3.1. s-a reprezentat variația durității carburilor mai importante cu temperatura. Se remarcă o comportare cu totul deosebită la WC, care menținându-și duritatea constantă la creșterea temperaturii, între 350 și 900°C devine cea mai dură dintre toate carburile. TiC, care posedă cea mai ridicată duritate

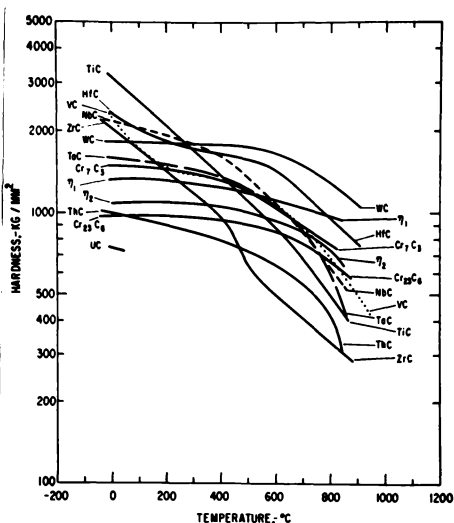


Fig.3.1. Variația durității carburilor cu temperatură. [9]

la 0°C, prezintă scăderea cea mai accentuată a acestei proprietăți la creșterea temperaturii, astfel încât deasupra 300°C este net depășită de WC. Comportarea remarcabilă a WC a condus la largi utilizări în domeniul sculelor așchietoare.

Efectul conținutului de carbon asupra durității arată că maximum de duritate apare la compoziții apropiate de cea stoechiometrică. La scăderea conținutului de carbon, descreșterea

durității este pronunțată.

### 3.4. Rezistența la oxidare. [41]

La oxidarea carburilor și borurilor la temperaturi ridicate, alături de oxizii metalici corespunzători iau naștere oxizii gazoși ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) sau volatili ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ai metalelor. Aceștia din urmă afinează pelicula de oxidare, ceea ce provoacă în general o rezistență la oxidare scăzută la aceste combinații. Capacitatea de protecție a peliculei oxidice poate fi evaluată cu aproximație prin indicile Pilling-Badworth, care arată cu cât volumul specific al oxidului format este mai mare decât cel al compusului oxidat:  $\alpha = M \cdot d / m \cdot D$ . În această expresie:  $M$  = masa moleculară a oxidului format,  $m$  = masa moleculară a compusului ce se oxidează,  $D$  și  $d$  = densitățile oxidului, respectiv a combinației neoxidice.

Capacitatea cea mai bună de protecție o au straturile oxidice la care valoarea indicelui  $\alpha$  nu depășește cu mult unitatea. La  $\alpha < 1$ , stratul format este necompact, ceea ce duce la o oxidare continuă după o lege liniară pentru viteza de oxidare. La  $\alpha > 1$  ia naștere un strat de oxidare care întârzie accesul oxigenului și duce la o lege parabolică pentru viteza de oxidare. În tabela 3.5. se redau valorile lui  $\alpha$  pentru câteva carburi și boruri refractare.

Tabela 3.5. Valoarea indicelui Pilling-Badworth pentru unele carburi și boruri refractare.

Compus	$\alpha$	Compus	$\alpha$
TiC	1,53	TiB <sub>2</sub>	1,21
ZrC	1,43	ZrB <sub>2</sub>	1,16
HfC	2,22	NbB <sub>2</sub>	1,71
TaC	1,91	TaB <sub>2</sub>	1,48
Mo <sub>2</sub> C	3,56	Mo <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	2,19
WC	2,72	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2,11

După cum rezultă din acest tabel, valorile  $\alpha$  cele mai mici le posedă carburile de Ti și Zr, iar cele mai mari carburile și borurile de Mo și W. Corespunzător, carburile de Ti și Zr au rezistență la oxidare mai ridicată, iar cele de Mo și W mai coborâtă. La oxidarea borurilor, în afara oxizilor corespunzători se formează și  $\text{B}_2\text{O}_3$ , a cărei volatilizare începe la temperaturi mai ridicate. Practic, în afara procesului de formare a stratului pseudomorf protector, au loc însă două procese care



determină viteza de oxidare: evaporarea anhidridei borice și formarea boraților. Primul proces duce la o alură complexă a curbilor de oxidare a borurilor.

La temperaturi relativ joase, rolul cel mai însemnat îl are evaporarea  $B_2O_3$ , iar la temperaturi de 1100 - 1300°C, într-o serie de cazuri începe să predomină procesul de formare a boraților care uneori întăresc capacitatea de protecție a stratului de oxidare. Această comportare determină o stabilitate relativ ridicată a unor boruri, care întrece de multe ori rezistența la oxidare a carburilor corespunzătoare.

Rezistența la oxidare a carburilor poate fi ameliorată prin introducerea unor adaosuri. Astfel de ex. adaosuri de WC,  $Cr_3C_2$  și (Nb, Ta)C îmbunătățesc rezistența la oxidare a TiC. Acțiunea lor se bazează pe îngreunarea difuziei oxigenului în pelicula oxidică prin următoarele: reducerea concentrației lacunelor de oxigen în stratul oxidic, formarea unor straturi complexe de oxizi bine sinterizați, cu multe suprafețe intergasice care îngreunează difuzia, formarea unor oxizi suplimentari, cu conținut scăzut de lacune (ex.  $Cr_2O_3$ ), formarea unui strat omogen de compoziție oxidică mixtă. În mod similar poate fi îmbunătățită rezistența la oxidare a WC. (prin adaos de  $\approx 1\%$   $Cr_3C_2$ ). În cele mai multe cazuri, metalele folosite ca lianți îmbunătățesc și rezistența la oxidare a carburilor. [62] [63] [64]

#### 4. APLICATII TEHNICE ALE CARBURILOR SI BORURILOR REFRACTARE.

##### 4.1. Aplicațiile carburilor. [6] [35] [47].

TiC: In prezent, carbura de titan este alături de carbura de wolfram una din principalele materii prime folosite la producerea maselor metaloceramice dure. Fieșele dure pentru prelucrarea oțelului și în general sculele pentru aşchiere continuă, trefilare, găurire de precizie conțin alături de WC și cobalt metalic până la 60% TiC. O importanță din ce în ce mai mare dobîndesc materialele metaloceramice dure cu conținut mai ridicat de TiC (70-90%), fără carbura de wolfram.

TiC se folosește și la confecționarea corpurilor de măcinare pentru producerea pulberii de aluminiu. De asemenea se întrebuințează ca masă pentru macelele de evaporare a aluminiului și ca material de electrozi pentru obținerea și rafinarea electrolitică a aluminiului.

ZrC: In prezent, ZrC se folosește ca material de electrozi, creuzete refractare și ca adaos la materiale dure pentru scule aşchietoare. Ca produs intermediar, ZrC are un rol important la fabricarea zirconului forjabil, prin reducerea  $ZrCl_4$  cu magneziu.

Se consideră că perspectivele folosirii ZrC ca material superrefractor sînt reduse, deoarece posedă o rezistență la oxidare relativ mică.

HfC: Această carbura se folosește în special pentru bare de control la reactori nucleari. Datorită temperaturii sale de topire înalte, HfC se recomandă și ca material de acoperire rezistent la uzură pe duzele de grafit a rachetelor.

VC: Deși posedă o duritate ridicată și se obține relativ ușor, VC nu a găsit aplicații largi în producerea materialelor dure, din cauza fragilității ei ridicate. Doar în proporție de cea. 1. se folosește ca adaos la materiale pentru prelucrarea oțelurilor speciale [65]

NbC: Insoțește TaC în majoritatea materialelor dure ce conțin TaC. În masele pe bază de WC-TaC-Co și WC-TiC-TaC-Co, carbura de niobiu poate înlocui 20-50% TaC fără micșorarea calităților materialului.

TaC: Datorită temperaturii de topire deosebit de înaltă, TaC se folosește sub formă de sîrme sau fire pentru lămpi cu incandescență de foarte mare putere, în prezent pentru becuri punctiforme. Fieșe din TaC sinterizat se folosesc la diverse lucrări ce implică temperaturi foarte ridicate. (De ex. determina-

rea temperaturilor de topire a compușilor superrefractari). TaC câștigă importanță din ce în ce mai mare și la obținerea materialelor metaloceramice dure pentru prelucrarea oțelului. Soluțiile solide (Ti, Ta)C sau (Ta, Nb)C, însoțind carbura de bază, WC, micșorează tendința sculelor dure de a se suda cu așchile de oțel [67]

Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Materialele metaloceramice dure pe bază de carbură de crom și nichel metalic se folosesc ca materiale rezistente la acizi în industria chimică și ca piese rezistente la uzură, plăci de calibrare, duze de extrudare. Sub formă de pulbere, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> se folosește drept material de acoperire pe aripile turbinelor. Aplicațiile Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> la producerea materialelor dure pe bază de WC sînt limitate de solubilitatea ei ridicată în liantul de cobalt metalic. În ultimul timp, carbura de crom se folosește ca adaos la materiale dure cu conținut redus de WC, cărora le conferă o bună rezistență la oxidare.

MoC Carbura de molibden fiind mai ieftină decît WC, poate avea importanță practică în elaborarea materialelor dure. Din păcate însă posedă fragilitate mai mare și duritate mai mică decît WC.

În soluții solide cu alte carburi, de ex. TiC, se folosește totuși la obținerea unor aliaje dure. Acestea devin instabile la 1350 - 1550°C. Din carbura de molibden pură se execută creuzete pentru obținerea directă a aluminiului din bauxită [61]

WC Carbura de wolfram este componenta cea mai importantă a materialelor metaloceramice dure contemporane. Producția mondială se situează în jur de 8.000 t anual. WC se întrebunțează atît ca stare cît și sub forma unor soluții solide, îndeosebi cu TiC și cu TaC. În afara sculelor așchietoare, WC găsește întrebunțări și la fabricarea plăcuțelor pentru instrumente de perforare prin șoc și a miezurilor dure pentru proiectile. Piesele din WC se obțin prin sinterizarea unor mase presate din pulbere, cu Co sau aliaj Co-Ni ca aliant.

În comparație cu aceste întrebunțări de bază ale WC, toate celelalte aplicații ale ei au importanță secundară.

ThC Soluțiile solide ThC-WC, ThC-PuC și alte soluții solide complexe de carburi au importanță deosebită în tehnica nucleară.

UC Se folosește drept combustibil nuclear, deoarece se obține relativ ușor și posedă stabilitate ridicată. În acest scop se prepară corpuri sinterizate din UC, închise într-un inveliș de grafit sau UC dispersat în metale.

## 4.2. Aplicațiile borurilor, [46][42][22]

### 4.2.1. Aplicații cerind rezistență la materiale topite.

Cel mai important cimp de aplicații a borurilor, tehnologia chimică de temperaturi înalte, se bazează pe capacitatea lor de a rezista la atacul topiturilor metalice, zgurelor și sărurilor topite. Cele mai valoroase în acest sens sînt diborurile de Ti, Zr și Cr, care se obțin relativ ușor și sînt relativ ieftine. Toate trei posedă în proporție mai mică sau mai mare, rezistență la topiturile metalelor neferoase și pot fi folosite la manipularea topiturilor de Pb, Sn, Zn, Mg, Al, Cu.

Ca aplicații satisfăcătoare a acestor boruri s-a semnalat de asemenea: pistoane pentru pompe, duse și matrițe la utilajele de turnare a aliajelor ușoare precum și piese pentru băi de galvanizare.  $ZrB_2$  a fost utilizată cu succes ca material pentru teei de termocupluri, ce funcționează în contact cu fontă și oțel topit. Alte boruri au fost întrebuintate ca recipienți, jgheaburi și indicatoare de nivel pentru topituri neferoase.

Borurile devin și mai valoroase cînd se îmbină stabilitatea lor chimică la temperaturi înalte cu alte proprietăți particulare. Unul din domeniile cele mai importante, unde aplicațiile borurilor încă nu s-au extins, este producerea aluminiului. Bare de înaltă densitate din diborură de Ti sau Zr, avînd stabilitate bună la acțiunea topiturii de aluminiu și a electrolitului topit, posedă totodată rezistențe mecanice și conductibilități electrice superioare față de electrozii folosiți în prezent. Folosirea lor în industria aluminiului permite realizarea unor economii apreciabile în accesorii electrice, ducînd totodată și la productivități mărite pentru celulele de electroliză. Din  $TiB_2$  se confecționează și nacele de evaporare în vid a aluminiului, de ex. în scopul metalizării hîrtiei.  $NbB_2$  se folosește cu succes ca material de crucete pentru elaborarea unor sticle bogate în  $SiO_2$ .

### 4.2.2. Aplicații bazate pe înalta conductibilitate electrică și termică.

Înalta conductibilitate electrică, rezistența la uzură și o mai bună rezistență la oxidare decît alți conductori, a permis folosirea borurilor de Ti și Zr pentru contacte electrice, în special contacte glisante și piese asemănătoare.

Buna conductibilitate termică a borurilor se exploatează atît în tehnica spațială, unde alături de o înaltă refractaritate se cere și o disipare rapidă a căldurii, cît și la schimbătoare de căldură pentru condiții extreme.

Rezistența borurilor la atacul metalelor topite permite utilizarea lor în transferul de căldură dintre acestea și sisteme apoase sau gazoase.

În contact cu  $B_4C$  se folosesc diborurile de Ti sau Zr pentru termocupluri de temperatură înaltă care funcționează în atmosferă neutră sau reducătoare [59]

#### 4.2.3. Aplicații bazate pe temperaturile înalte de topire și rezistențele mecanice la cald.

Cerința de materiale rezistente la temperaturi înalte pentru tehnica rachetelor și a zborurilor spațiale a stimulat prepararea și aplicațiile borurilor refractare. Îndeosebi borurile de Ti, Zr și Cr au găsit aplicații la duze de rachete, prezentând o bună rezistență la eroziunea produselor de ardere a combustibililor. Virfurile de rachetă și scuturile termice a vehiculelor spațiale impun de asemenea folosirea unor materiale cu rezistențe mecanice ce se mențin suficient de mari la încălziri rapide pe timpul vitezelor supersonice de reintrare în atmosfera pământescă. Alături de BN și  $B_4C$ , unele boruri metalice sînt aplicate în acest scop, sub forma unor piese presate la cald, avînd densitatea apropiată de cea teoretică. Piese foarte mari și complexe, ce nu pot fi obținute prin presare, se pot face prin pulverizare cu jetul de plasmă. Borura de crom s-a putut pulveriza și cu un suflător oxiacetilenic. Borurile depuse prin pulverizare sînt deocamdată mai poroase decît piesele presate la cald.

Borurile au atras atenția și ca materiale pentru paletele turbinelor de gaz, conductele de evacuare a motoarelor cu ardere internă și altele, atît în stare pură, cît și sub forma unor mase complexe, legate cu lianți metalici.

#### 4.2.4. Aplicații bazate pe duritatea extremă a borurilor.

Îmbinînd rezistențele mecanice la cald și rezistență ridicată la uzură, borurile sînt foarte utile pentru aplicații în tehnologia mecanică, ca de ex. confecționarea frinelor, ambreiajelor sau lagărelor pentru temperaturi înalte.  $CrB_2$ ,  $VB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $MoB$  și  $VB$  se folosesc ca materiale de etanșare fără lubrifianți, în contact cu piese de oțel la temperaturi de peste  $1000^\circ C$  [56]

Unele boruri, în special  $TiB_2$  și borura ternară de Cr-Ni au atras recent atenția ca materiale pentru scule tăietoare. În general, compozițiile ternare de tip Zr-Cr-B, Ti-Mo-B și altele similare sînt mai puțin fragile decît cele binare. Este de aș-

teptat ca pe viitor aceste boruri să rivalizeze în performanță cu WC, mai scumpă.

#### 4.2.5. Aplicații în tehnica nucleară.

Tetraborurile refractare de U și Th au atras atenția în ultimii ani, prezentând interes ca combustibili nucleari.  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  se întrebunțesă în calitate de bare de control pentru reactoare și materiale de ecranare. Invelișuri din borură de wolfram se folosesc pentru protecție împotriva radiației [55]

#### 4.2.6. Aplicații electronice.

Multe dintre borurile metalice resistă la temperaturi înalte (2000 - 2500°C) sub vid, și au găsit aplicații la tuburi electronice de mare performanță. Borura de molibden se folosește și la lipirea sub vid a unor piese de molibden, wolfram sau joncțiuni Mo-W.

Există și o întrebuințare specifică, de viitor, a unor boruri în acest domeniu, bazată pe excelentele proprietăți de emisie termionică a borurilor alcalino-pământoase, a metalelor tranziționale și în special a borurilor pământurilor rare [57]

## 5. STUDII PRIVIND OBTINEREA CARBURILOR REFRACTARE.

Lucrările experimentale efectuate au vizat studiul obținerii carburilor de importanță tehnică a metalelor tranziționale din subgrupele 4, 5 și 6 atât pe scară de laborator cât și în condiții industriale. Drept metodă de sinteză s-a ales reducerea cu carbon a oxizilor metalici până la carbura dorită. Acest procedeu implică încălzirea amestecului reactant la temperaturi situate între 2000 și 2800°C în absența oxigenului.

### 5.1. Sintese de carburi în jetul de plasmă.

#### 5.1.1. Aparatură.

În cazul sintezelor efectuate la scară de laborator, s-a folosit ca sursă de temperaturi înalte jetul de plasmă produs de un plasmatron de curent continuu, alimentat cu argon drept gaz de lucru. Temperatura jetului fiind de cca. 5000°K [ 2 ], el oferă simultan o temperatură de reacție ridicată și o atmosferă inertă. Parametrii de funcționare a plasmatronului au fost următorii: intensitatea curentului: 450 A, tensiunea: 30 V, debitul de Ar: 1800 l/oră. În fig.5.1. se redă schema de principiu a generatorului de plasmă folosit. [ 1 ] [ 3 ] [ 4 ]

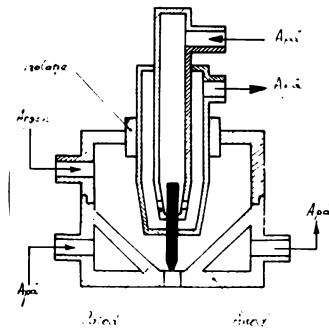


Fig.5.1. Plasmatron de curent continuu. (Schemă constructivă)

#### 5.1.2. Materii prime.

La toate sintezele efectuate, carbonul s-a introdus în amestecurile brute sub formă de negru de fum produs de întreprinderea din Copșa Mică. Oxizii metalici, chimic puri, au avut următoarea proveniență:

TiO<sub>2</sub> - Firma "Merck", Darmstadt, R.F.G.

ZrO<sub>2</sub> - idem.

- $\text{ThO}_2$  - Firma "Schuchardt", München, R.F.G.  
 $\text{V}_2\text{O}_5$  - s-a preparat prin calcinarea la  $800^\circ\text{C}$  a vanadatului de amoniu,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , chimic pur, provenit din U.R.S.S.  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  - s-a preparat prin dehidratarea acidului niobic  $\text{HNB}_3$ , chimic pur, la  $500^\circ\text{C}$ .  
 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  - Firma "Merck", Darmstadt, R.F.G.  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - s-a preparat prin descompunerea explozivă a bicromatului de amoniu,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , provenit de la Combinatul chimic Tîrnăveni.  
 $\text{MoO}_3$  - s-a preparat prin dehidratarea acidului molibdenic,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , de la "Reactivul" București.  
 $\text{WO}_3$  - Firma "Schuchardt", München, R.F.G.

Prin încercări preliminare de sinteză s-au determinat compozițiile amestecurilor brute care conduc la carburi de maximă puritate. Aceste compoziții sînt cuprinse în tabela 5.1. sub formă de rapoarte molare și gravimetrice.

Tabela 5.1. Compoziția amestecurilor brute de la sintezele carburilor refractare.

Carbura	Compoziția molară		Compoziția gravimetrică	
	Moli oxid	Moli carbon	% oxid	% carbon
TiC	1 $\text{TiO}_2$	4 C	62,47	37,53
ZrC	1 $\text{ZrO}_2$	4 C	71,96	28,04
ThC <sub>2</sub>	1 $\text{ThO}_2$	6 C	78,57	21,43
VC	1 $\text{V}_2\text{O}_5$	7 C	68,42	31,58
NbC	1 $\text{Nb}_2\text{O}_5$	7 C	72,28	27,72
TaC	1 $\text{Ta}_2\text{O}_5$	7 C	84,03	15,97
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	1 $\text{Cr}_2\text{O}_3$	5 C	71,67	28,33
Mo <sub>2</sub> C	2 $\text{MoO}_3$	7 C	73,95	26,05
MoC	1 $\text{MoO}_3$	4 C	77,13	22,87
WC	1 $\text{WO}_3$	6 C	76,32	23,68
W <sub>2</sub> C	2 $\text{WO}_3$	7 C	84,67	15,33

### 5.1.3. Modul de lucru.

Oxizii metalici și carbonul în stare fin pulverulentă, s-au cîntărit conform datelor din tabelă și s-au amestecat într-un mojar mecanic pînă la o omogenitate cît mai avansată. În cazul oxizilor greu fuzibili ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ) amestecul brut s-a presat uscat, într-o matriță de oțel, sub formă de baghete prismatice. (8x8x60 mm). Aceste baghete, după o us-



care în etuvă la  $105^{\circ}\text{C}$  în vederea eliminării umidității higroscopice, s-au introdus în mod treptat direct în jetul plamei de argon. Reacția s-a desfășurat în topitură, produsul de sinteză obținându-se sub formă de picături solidificate brusc, prin cădere într-o cutie metalică răcită în exterior cu apă. După răcirea lor completă, aceste picături s-au separat de amestecul nereacționat, prezent sub formă de pulbere afinată și s-au mărunțit într-un mojar de agat pînă la o finețe situată între 5 și  $20\ \mu\text{m}$ .

În cazul oxizilor volatili și a celor ușor fuzibili, amestecurile brute s-au încărcat în reactoare speciale de grafit, cu închidere etanșă și încălzire exterioară. Aceste reactoare s-au încălzit cu ajutorul jetului vertical de plasmă, prin intermediul canalului practicat în capacul lor. Datorită conductibilității termice ridicate a grafitului și a dimensiunilor adecvate, reactoarele au atins după numai cîteva minute temperaturi situate peste  $2000^{\circ}\text{C}$ . Din cauza încălzirii unilaterale (de sus) a reactoarelor, în volumul lor util iau naștere gradienti de temperatură foarte pronunțați. În fig.5.2. se redă schița unui reactor împreună cu izolația termică.

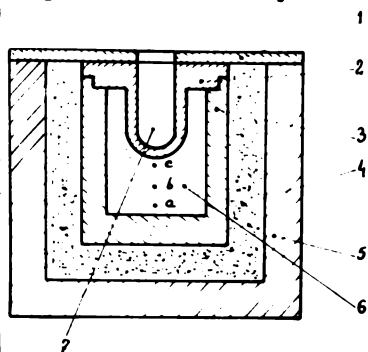


Fig.5.2. Schema constructivă a reactorului de sinteză.  
1. Placă de azbest. 2. Capacul reactorului. 3. Corpul reactorului. 4. Izolație termică. 5. Creuset de șamotă. 6. Sârjă. 7. Canal de încălzire. a, b, c: locuri de prelevare a probelor.

Durata necesară pentru tratamentul termic s-a stabilit prin încercări și a fost situată între 20 și 40 de minute în cazul reactoarelor descrise. Încălzirea cu jetul de plasmă s-a efectuat pînă la o transformare completă a părții superioare a șarjei încărcate, în carbura respectivă. Produsul de reacție s-a obținut în majoritatea cazurilor sub formă de pulbere afinată, de finețe avansată.

Atît carburile obținute prin topire în plasmă cit și cele formate în reactorul închis, s-au analizat pe cale difracto-metrică, în vederea identificării produșilor finali și intermediari a sintezelor. Totodată s-a efectuat citirea cu precizie a valorilor necesare la calculul parametrilor reticulari. Analizele roentgenografice s-au efectuat pe un aparat TUR-M 61, folosindu-se radiația  $CuK_{\alpha}$  și un goniometru orizontal prevăzut cu contor Geiger. La determinările calitative, spectrele s-au înregistrat cu o viteză unghiulară de  $2^{\circ}/min.$ , iar la citirea liniilor de difracție în vederea stabilirii parametrilor reticulari s-a lucrat cu  $0,25^{\circ}/min.$

#### 5.1.4. Rezultate și concluzii.

##### 5.1.4.1. Sinteza TiC.

Introducînd direct în jetul de plasmă de argon amestecul de  $TiO_2+C$  în proporția indicată, s-a obținut sub formă de topitură carbura de titan, TiC. Picăturile solidificate se puteau separa ușor de materialul nereacționat, fin pulverizat sub acțiunea erozivă a jetului. Spectrul de difracție a picăturilor mojarate (fig.5.3.) prezintă linii clare și intense de TiC,

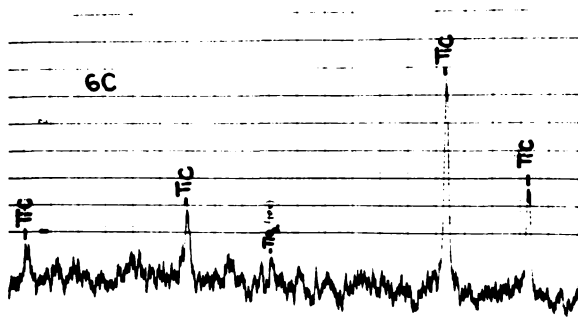


Fig.5.3. Spectrul de difracție a carburii de titan obținută în jet de plasmă.

alături de o linie slabă de rutil ( $TiO_2$ ). Acesta din urmă provine probabil de la pulbere nereacționată, lipită de suprafața picăturilor de topitură solidificată. În tabela 5.2. se redau principalele linii de difracție citite la compusul preparat, alături de valorile date în literatură (Fișă ASTM 6-0614).

Suprapunerea valorilor este foarte bună și în consecință compusul obținut posedă o stoechiometrie foarte apropiată de formula  $TiC_{1,00}$ . Deci topirea în plasmă de argon a amestecului brut a condus la formarea unei singure carburi, TiC, produsul finit fiind lipsit de un exces de carbon sub formă de grafit.

Tabela 5.2. Principalele linii din spectrul TIC.

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		$d$ ( $\text{\AA}$ )		$I$ (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	18,00	17,98	2,49	2,4961	50	50
2	20,98	20,87	2,15	2,1628	100	100
3	30,31	30,22	1,525	1,5308	60	40
4	36,11	36,15	1,306	1,3062	40	20

#### 5.1.4.2. Sinteza ZrC.

La obținerea acestei carburi s-a procedat analog ca la sinteza carburi de titan. Datorită temperaturii de topire mult mai ridicate a oxidului metalic, reacția de formare a ZrC se desfășoară la o temperatură la care viteza de reacție este sensibil crescută, produsul obținându-se cu randament sporit și puritate avansată. Spectrul de difracție (fig.5.4.) cuprinde linii pronunțate aparținând unei singure faze: ZrC.

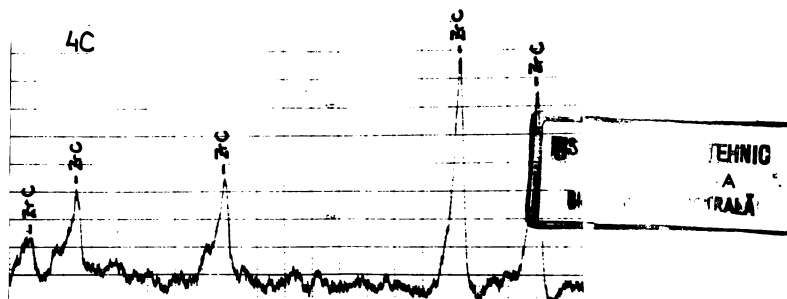


Fig.5.4. Spectrul de difracție a carburi de zirconiu obținută în jet de plasmă.

În tabela 5.3. se redau principalele linii din spectrul produsului obținut, comparativ cu valori indicate în literatură (Fișă ASTM 1-1050).

Se constată și la acest produs de sinteză o foarte bună suprapunere a echidistanțelor planelor reticulare cu cele indicate în literatură, și deci o stoechiometrie apropiată de cea teoretică. Asupra abaterilor observate la intensitățile relative ale liniilor se va reveni la calculul parametrilor reticulari a carburilor sintetizate. Rezumativ se constată că ZrC se obține ca fază unică, roentgenografic pură, prin topirea în plasmă a amestecului de oxid metalic și carbon, de compoziție

indicată.

Tabela 5.3.Principalele linii de difracție ale carburii de zirconiu.

Nr	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		d ( $\text{Å}$ )		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	16,56	16,51	2,70	2,7113	100	75
2	19,20	19,17	2,34	2,3464	75	100
3	27,77	27,70	1,652	1,6575	50	20
4	33,16	33,01	1,407	1,4143	40	60

#### 5.1.4.3.Sinteză VC.

Pentoxidul de vanadiu folosit ca materie primă pentru această sinteză, fiind un oxid ușor fuzibil, nu s-a putut aplica tehnica de lucru folosită la sintezele anterioare. Baghetele presate din pulberi se înmuiau rapid, o dată cu apropierea lor de jetul de plasmă, iar topitura oxidului metalic se scurgea fără a reacționa cu carbonul. În consecință, amestecul brut s-a introdus în reactorul de sinteză descris mai sus (fig.5.2.) în care urma să fie supus unui tratament termic mai prelungit. După 20 minute de încălzire cu flacăra de plasmă, reactorul a fost lăsat să se răcească, analizându-se apoi conținutul. Acesta din urmă, având aspect de pulbere cenușie, era format din VC roentgenografic pur. Spectrul de difracție din fig.5.5. ilustrează acest rezultat. Prin urmare, din seria carburilor de vanadiu, în condițiile de lucru folosite nu a luat naștere decât un singur compus binar, VC.

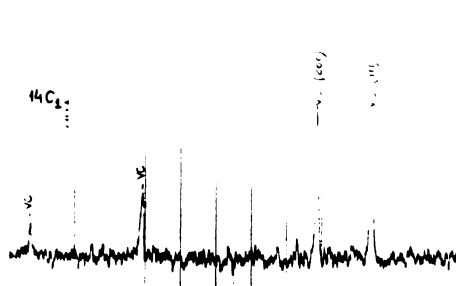


Fig.5.5.Spectrul de difracție a carburii de vanadiu obținută în jet de plasmă.

Prelungirea tratamentului termic peste durata amintită conduce la descompunerea termică a compusului, fapt semnalat prin apariția liniilor vanadiului metalic în spectrul de difracție (fig.5.6).

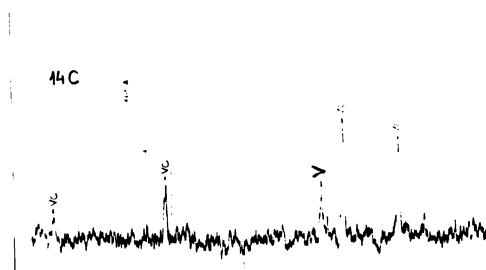


Fig.5.6.Spectrul de difracție a VC parțial descompusă.

Suprapunerea liniilor din spectrul de difracție a VC preparat peste valorile indicate în literatură (Fișă ASTM 1-1159), este foarte bună, așa cum reiese din datele tabelului 5.4.

Tabela 5.4.Principalele linii de difracție ale carburii de vanadiu.

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		$d$ ( $\text{Å}$ )		$I$ (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	18,70	18,72	2,40	2,4007	100	100
2	21,83	21,76	2,07	2,0784	100	100
3	31,60	31,60	1,469	1,4705	50	40
4	37,97	37,90	1,251	1,2543	25	25

În concluzie, și în acest caz s-a obținut VC ca fază unică, cu o stoechiometrie apropiată de cea a compusului  $VC_{1,00}$ .

#### 5.1.4.4.Sinteză NbC.

Încercând cu rețeta indicată și după tehnica analogă cu cea folosită la obținerea VC, carbura de niobiu obținută în urma tratamentului termic a fost roentgenografic pură. Liniile spectrului de difracție, prezentate în tabelul 5.5, se suprapun foarte bine peste liniile indicate în literatură. (Fișă ASTM 10-181).

Deci carbura de niobiu, NbC, se poate obține ca produs unic de sinteză, pornind de la amestec de oxid metalic și carbon în proporția arătată.

Tabela 5.5.Principalele linii de difracție ale carburii de niobiu.

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		$d$ ( $\text{\AA}$ )		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	17,35	17,37	2,58	2,5809	100	100
2	20,19	20,14	2,23	2,2278	80	70
3	29,15	29,18	1,58	1,5794	50	50
4	34,76	34,88	1,35	1,3474	65	40

### 5.1.4.5.Sinteza TaC.

Si in cazul carburii de tantal, sinteza s-a efectuat in reactorul de grafit inchis, evitandu-se evaporarea oxidului  $Ta_2O_5$  la temperaturi inalte. Produsul de reacție obținut după 15 minute de tratament termic este format dintr-o fază unică, TaC, de puritate avansată și bine cristalizat. Spectrul de difracție (fig.5.7.) este alcătuit din linii de foarte mare intensitate.

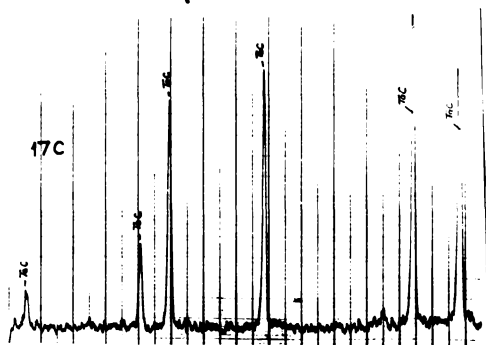


Fig.5.7.Spectrul de difracție a carburii de tantal obținută in jet de plasmă.

Spre a urmării evoluția transformărilor pe care le suferă amestecul inițial de  $Ta_2O_5 + C$  o dată cu ridicarea temperaturii, s-au supus analizei roentgenografice și probe incomplet reacționate.

In fig.5.8. se redă spectrul de difracție a unei probe culeasă din interiorul volumului șarjei. Se observă că alături de liniile TaC mai persistă o linie slabă de  $Ta_2O_5$  încă nereacționat. Totodată se constată absența unor linii de  $Ta_2C$ . O probă culeasă de la fundul reactorului, unde temperatura a fost cea mai mai scăzută, conține  $Ta_2O_5$  într-o proporție ridicată, alături de TaC.

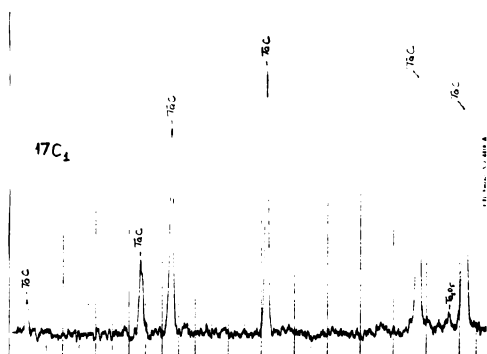


Fig.5.8.Spectrul de difracție a amestecului  $Ta_2O_5+C$  incomplet reacționat (miesul șarjei).

Spectrul de difracție din fig.5.9. ilustrează această compoziție fazală. Prin urmare, analiza roentgenografică a amestecului de reactanți la diferite etape de transformare nu a pus în evidență Ta metalic sau  $Ta_2C$  ca faze intermediare. Explicația constă în aceea că datorită temperaturii înalte la care se desfășoară reducerea  $Ta_2O_5$ , viteza de reacție este foarte ridicată și în prezența unui exces de carbon sistemul evoluează rapid pînă la compusul vizat.

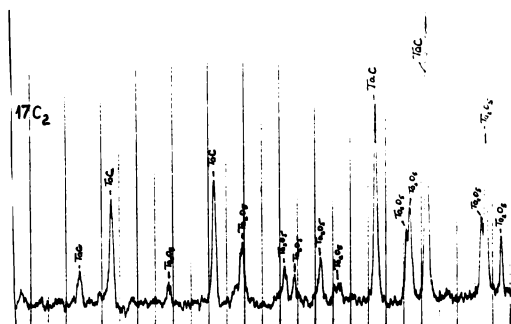


Fig.5.9.Spectrul de difracție a amestecului  $Ta_2O_5+C$  incomplet reacționat (partea inferioară a șarjei).

Linile de difracție principale ale carburii obținute sînt redată în tabela 5.6., comparativ cu valori din literatură. (Fișă ASTM 6-0524).

Suprapunerea valorilor este foarte bună și în consecință stoechiometria produsului de sinteză este apropiată de cea teoretică.

Tabela 5.6. Principalele linii de difracție ale carburii de tantal.

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		$d$ ( $\text{Å}$ )		$I$ (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	29,25	29,35	1,575	1,5720	75	100
2	34,90	35,05	1,345	1,3416	55	75
3	36,79	36,84	1,285	1,2851	30	25
4	43,54	43,78	1,116	1,1136	15	10

5.1.4.6. Sinteza  $Cr_3C_2$ .

La această sinteză, conținându-se pe temperatura ridicată de topire a oxidului metalic,  $Cr_2O_3$ , s-a aplicat din nou tehnica de lucru care realizează introducerea amestecului brut direct în jetul plasmă de argon. Din seria compuşilor binari a sistemului Cr-C s-a format în cazul rețetei folosite, compusul  $Cr_3C_2$ . În fig.5.10. se redă spectrul de difracție a fazei obținute.

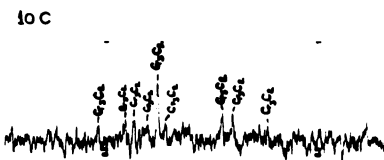


Fig.5.10. Spectrul de difracție a carburii de crom obținută în jet de plasmă.

Din cauza unui fond spectral relativ intens nu poate fi exclusă în mod cert prezența unor faze însoțitoare. Gradul de apropiere a interferențelor compusului identificat de valorile indicate în literatură (Fișa ASTM 14-406) poate fi urmărit în tabela 5.7.

Tabela 5.7. Principalele linii de difracție ale carburii de crom,  $Cr_3C_2$ .

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		$d$ ( $\text{Å}$ )		$I$ (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	19,55	19,60	2,30	2,2969	100	100
2	23,90	23,82	1,90	1,9078	40	75
3	25,62	25,86	1,78	1,7663	20	40
4	27,07	27,16	1,691	1,6879	30	50



### 5.1.4.7. Sinteza $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Din cauza volatilității ridicate a oxidului de molibden,  $\text{MoO}_3$ , la temperaturi ridicate, sinteza compusului  $\text{Mo}_2\text{C}$  s-a efectuat prin încălzirea amestecului brut în reactorul de grafit închis. Porozitatea grafitului permite eliminarea oxidului de carbon, sub acțiunea unei ușoare suprapresiuni. Folosind rețeta indicată, s-a obținut un compus roentgenografic pur, a cărui spectru de difracție este redat în fig.5.11.

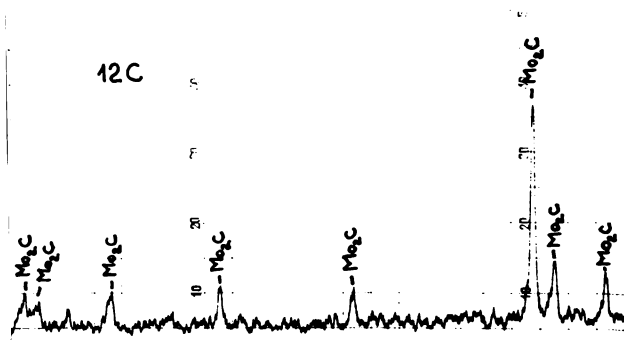


Fig.5.11. Spectrul de difracție a compusului  $\text{Mo}_2\text{C}$  obținut în jet de plasmă.

În tabela 5.8. sînt cuprinse principalele linii de difracție a compusului preparat, alături de cele indicate în literatură pentru această fază (Fișă ASTM 11-680)

Tabela 5.8. Principalele linii de difracție ale fazei  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Nr.	$\theta$ (°)		d (Å)		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	26,09	26,28	1,75	1,7405	16	14
2	30,87	31,00	1,503	1,4960	12	15
3	34,76	34,90	1,349	1,3467	18	15
4	37,41	37,96	1,269	1,2526	16	10

Se observă o suprapunere bună a tuturor liniilor, ceea ce atestă stoechiometria fazei respective. Deci, pornind de la un amestec brut de compoziția  $2\text{MoO}_3 + 7\text{C}$ , se obține prin încălzire la temperatură înaltă în absența oxigenului un singur produs,  $\text{Mo}_2\text{C}$ , roentgenografic pur.

### 5.1.4.8. Sinteza $\text{MoC}$ .

Compusul  $\text{MoC}$  nu s-a putut obține în stare pură, încălzirea amestecului de reactanți în reactorul de grafit a condus

la toate încercările efectuate la apariția fazei  $\text{Mo}_2\text{C}$  alături de  $\text{MoC}$ , indiferent de rețetă sau tratament termic. În cele ce urmează se va prezenta influența duratei tratamentului termic asupra evoluției transformărilor ce au avut loc într-o masă de compoziție inițială  $1 \text{ MoO}_3 + 4\text{C}$ .

a. După 15 minute de încălzire: produsul conține mult  $\text{Mo}_2\text{C}$  și foarte puțin  $\text{MoC}$ . Această proporție este pusă în evidență de spectrul de difracție din fig.5.12.

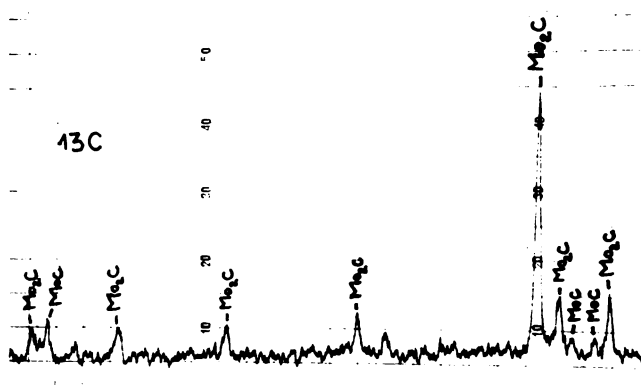


Fig.5.12.Spectrul de difracție a amestecului  $1 \text{ MoO}_3 + 4\text{C}$  după 15 min. de încălzire.

b. După alte 25 de minute, proporția de  $\text{MoC}$  alături de faza  $\text{Mo}_2\text{C}$  devine ceva mai ridicată, fapt ilustrat de spectrul de difracție din fig. 5.13.

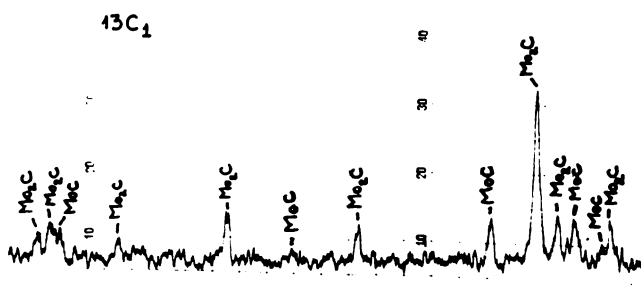


Fig.5.13.Spectrul de difracție a amestecului  $1 \text{ MoO}_3 + 4\text{C}$  după 40 de minute de tratament termic.

c. Prolungind durata tratamentului termic cu încă 20 de minute,  $\text{MoC}$  devine fază preponderentă (fig.5.14.) fiind însoțită însă de o cantitate apreciabilă de  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

d. Continuând încălzirea încă 20 minute, proporția de  $\text{MoC}$  începe din nou să scadă, în favoarea fazei  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

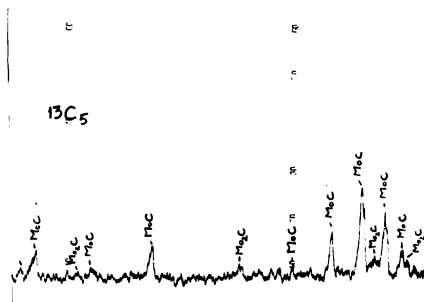


Fig.5.14.Spectrul de difracție a amestecului 1 MoO<sub>3</sub>+4C după 60 de minute de încălzire.

Această scădere, pusă în evidență de difractograma din fig.5.15 va duce până la urmă la o dispariție completă a fazei MoC, carbura Mo<sub>2</sub>C rămânând din nou unica fază cristalină. Spectrul de difracție efectuat după 100 de minute de tratament termic atestă această compoziție monofazală. (fig.5.16.

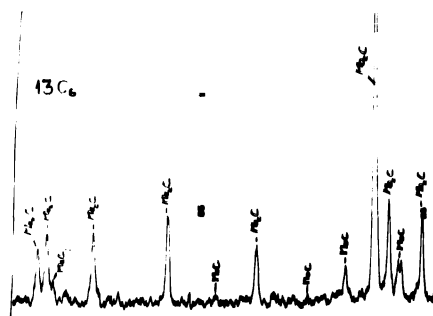


Fig.5.15.Spectrul de difracție a amestecului 1 MoO<sub>3</sub>+4C după 80 de minute de tratament.

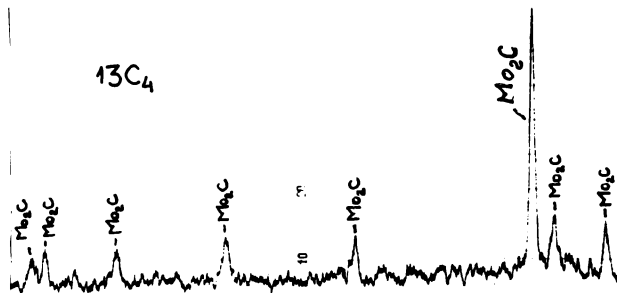


Fig.5.16.Spectrul de difracție a amestecului 1 MoO<sub>3</sub>+4C după 100 de minute de tratament termic.

e. O prelungire excesivă a tratamentului termic (durata totală cca.3 ore) a avut drept rezultat descompunerea parțială a compusului Mo<sub>2</sub>C, semnalată prin apariția Mo metalic în masă. (fig.5.17).

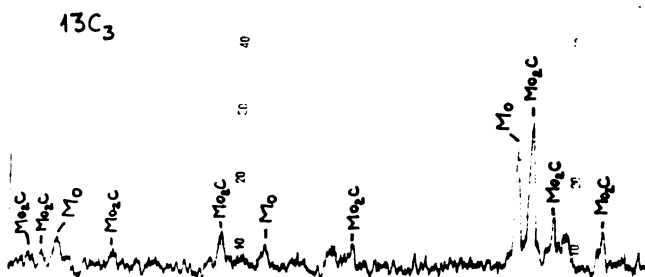
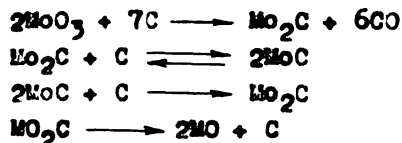


Fig.5.17. Spectrul de difracție a amestecului 1 MoO<sub>3</sub>+4C după cca. 3 ore de încălzire.

Explicația acestei evoluții a transformărilor suferite de amestecul luat în studiu se bazează pe considerente cinetice și termodinamice. Atomii de carbon având o viteză de difuzie mai ridicată decât atomii de molibden, la reacția în stare solidă ia naștere mai întâi compusul mai sărac în carbon, Mo<sub>2</sub>C. Urcarea temperaturii prin prelungirea tratamentului termic conduce în prezența unui exces de carbon la formarea fazei MoC. Însă din cauza stabilității termodinamice mai reduse a acesteia din urmă, la o nouă ridicare a temperaturii proporția ei în amestec scade din nou, în favoarea fazei Mo<sub>2</sub>C, mai stabile. Procesul de eliminare a atomilor de carbon din rețeaua molibdenului avansează la prelungirea încălzirii la temperaturi înalte, astfel încât și Mo<sub>2</sub>C, după ce a rămas fază unică, începe să scadă în concentrație, o dată cu apariția Mo metallic.

Astfel, succesiunea reacțiilor chimice care au loc o dată cu ridicarea temperaturii în masa studiată (1 MoO<sub>3</sub>+4C) este următoarea:



Datorită faptului că ridicarea temperaturii deplasează echilibrul din cea de-a doua reacție spre stînga, obținerea MoC ca produs unic de sinteză nu a fost posibilă, nici la alte amestecuri, cu exces de carbon față de cantitatea stoechiometrică.

În tabela 5.9. sînt cuprinse liniile de difracție ale fazei MoC, comparativ cu valori date în literatură (Fișă ASTM 3-384). Suprapunerea bună a liniilor atestă și la această fază

o stoechiometrie egală cu cea indicată de formula  $MoC_{1,00}$ .

Tabela 5.9.Principalele linii de difracție ale fazei  $MoC$ .

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		d ( $\text{Å}$ )		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	21,38	21,40	2,122	2,1117	80	80
2	23,36	23,42	1,941	1,9385	40	30
3	30,94	30,92	1,497	1,4995	40	60
4	36,43	36,40	1,296	1,2984	10	40

#### 5.1.4.9.Sinteza WC.

Sinteza la scară de laborator a acestei carburi s-a efectuat de asemenea în reactorul de grafit cu încălzire exterioară. Folosind un amestec brut de compoziția molară  $1 WO_3 + 4C$  după 20 de minute de tratament termic, partea superioară a șarjei s-a transformat aproape complet în compusul WC. Spectrul de difracție a probei studiate (fig.5.18) prezintă linii intense de WC și alături de ele linii slabe de  $\alpha-W_2C$ .

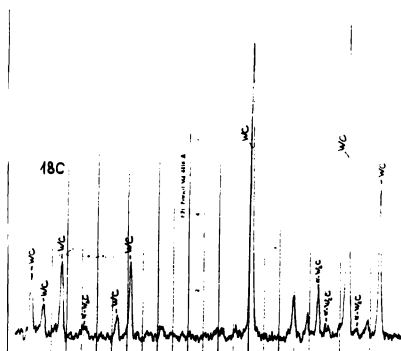


Fig.5.18.Spectrul de difracție a amestecului  $1 WO_3 + 4C$  după încălzire în jetul de plasmă. (Partea superioară a șarjei).

Admițând că faza însoțitoare,  $\alpha-W_2C$ , este aici o treaptă intermediară în procesul de formare a fazei WC s-au luat probe și din porțiuni inferioare ale șarjei, unde temperatura maximă atinsă a fost mai coborâtă și în consecință reacțiile mai puțin avansate. Din spectrul de difracție redat în fig.5.19. se observă că la mijlocul volumului masei de reactanți, proporția de  $\alpha-W_2C$  este sensibil mai ridicată. Roentgenograma unei probe culese de pe fundul reactorului, deci din zona temperaturi-

lor minime (fig.5.20) pune în evidență o concentrație a fazei  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C apropiată de cea a fazei WC și totodată prezența în amestec a wolframului metalic.

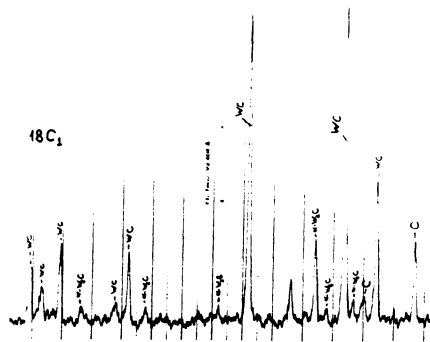


Fig.5.19.Spectrul de difracție a amestecului 1WO<sub>3</sub>+4C incomplet reacționat (miezul șarjei).

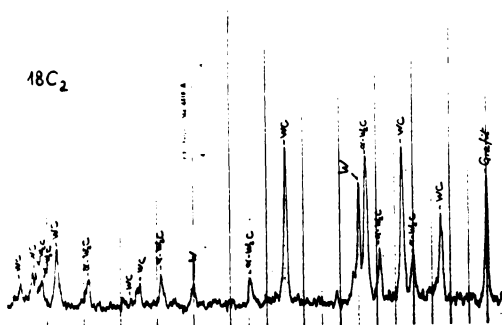
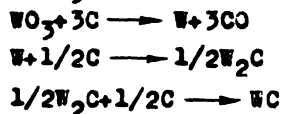


Fig.5.20.Spectrul de difracție a amestecului 1WO<sub>3</sub>+4C incomplet reacționat (partea inferioară a șarjei).

În consecință, principalele reacții chimice care au loc succesiv la reducerea WO<sub>3</sub> și formarea carburii WC, pornind de la un amestec molar 1WO<sub>3</sub>+4C, sînt următoarele:



În vederea obținerii unui produs de reacție complet lipsit de  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C s-a efectuat în continuare sinteza WC cu un exces de carbon în amestecul brut: 1WO<sub>3</sub>+6C (vezi tab.5.1). După 20 de minute de încălzire s-a obținut un produs a cărui spectru de difracție este redat în fig.5.21. Se observă încă prezența unei cantități reduse de  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C, precum și a grafitului în probă. Prolungirea tratamentului termic la sinteza efectuată într-un cuptor industrial a condus la dispariția completă a fazei  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C.

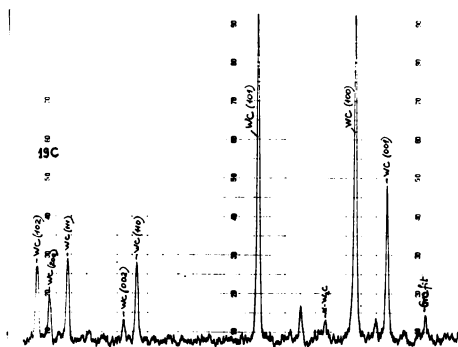


Fig.5.21.Spectrul de difracție a carburii de wolfram obținută în jet de plasmă.

Indepărtarea grafitului în exces s-a studiat de asemenea pe eșantioane mai mari de WC, preparate în condiții industriale.

Stoichiometria fazei WC obținută în cazul sintezelor la scară de laborator se apropie foarte mult de cea a compusului descris în literatură (fișa ASTM 5-0728), fapt ce reiese din buna suprapunere a liniilor de difracție. În tabela 5.10, sînt cuprinse principalele linii de interferență măsurate, împreună cu intensitățile lor relative.

Tabela 5.10.Principalele linii de difracție ale carburii de wolfram, WC.

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		$d$ ( $\text{\AA}$ )		$I$ (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	24,30	24,19	1,87	1,8804	100	100
2	32,06	32,07	1,452	1,4512	60	90
3	36,63	36,62	1,293	1,2917	70	75
4	38,62	38,64	1,233	1,2339	70	60

#### 5.1.4.10. Sinteza $W_2C$ .

Pentru obținerea fazei  $\alpha-W_2C$  s-a pornit de la un amestec brut de compoziția molară  $2WO_3+7C$  (tab.5.1.). Analizînd 3 probe de amestec încălzite la temperaturi ridicate ( $2000-2500^{\circ}C$ ) s-a constatat o instabilitate pronunțată a carburii vizate, chiar în domeniul temperaturilor reacției de reducere carbotermică. Roentgenograma unei probe expuse la temperatura cea mai joasă (fig.5.22) prezintă linii foarte intense de W metallic, linii intense de  $\alpha-W_2C$  și linii slabe de WC.

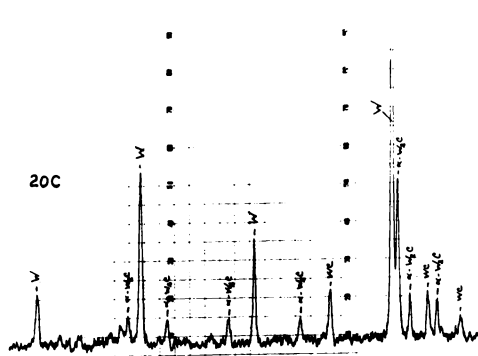


Figura 5.22. Spectrul de difracție a amestecului  $2\text{WO}_3 + 7\text{C}$ , după 15 minute de încălzire.

O probă de amestec expusă la temperaturi mai înalte prin prelungirea tratamentului termic la 25 de minute, prezintă linii ceva mai puțin intense, <sup>de W</sup> linii de  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  de aceeași intensitate ca la proba precedentă și linii de WC de intensitate sensibil crescută. (fig. 5.23).

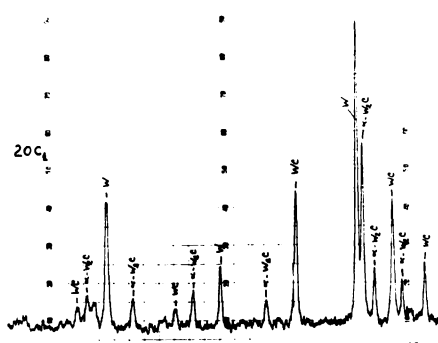


Figura 5.23. Spectrul de difracție a amestecului  $2\text{WO}_3 + 7\text{C}$ , după 25 minute de încălzire.

Continuarea tratamentului termic la temperatura maximă atinsă în reactorul de grafit nu a condus la dispariția fazelor care însoțesc  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ . Pe măsura ce se reduce pînă la o valoare constantă concentrația W metalic, concentrația fazei WC tinde de asemenea spre o valoare constantă, apropiată de cea a fazei  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ . Acest rezultat final al transformărilor este ilustrat de roentgenograma unei probe supuse încălzirii timp de 40 de minute. (fig. 5.24).

Prin urmare, la un amestec de  $\text{WO}_3 + \text{C}$  cu un conținut de carbon situat sub concentrația ce permite formarea exclusivă a fazei WC, evoluția reacțiilor de reducere carbotermică conduse



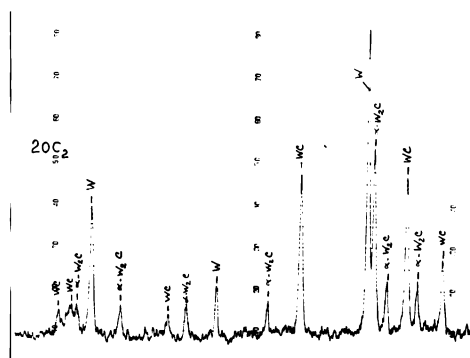
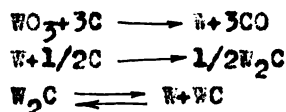


Fig.5.24.Spectrul de difracție a amestecului  $2\text{WO}_3 + 7\text{C}$ , după 40 minute de încălzire.

la un echilibru, conform ecuațiilor de mai jos:



Ultimele două reacții avînd loc în același domeniu de temperaturi, faza  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  nu poate fi obținută pe această cale ca produs unic de sinteză.

Linile ei de difracție (tab.5.11) se suprapun foarte bine peste cele indicate pentru  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  în literatură. (Fișă ASTM 2-1134).

Tabela 5.11.Principalele linii de difracție ale carburii  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  obținută în jet de plasmă.

Nr.	$\theta_{\text{Cu}}$ (°)		d (Å)		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	19,82	19,77	2,27	2,2779	100	100
2	26,25	26,22	1,74	1,7439	40	20
3	31,10	30,91	1,49	1,4999	60	20
4	35,05	34,92	1,34	1,3460	50	20

#### 5.1.4.11.Sinteza $\text{ThC}_2$ .

Tehnica de lucru aplicată la sinteza carburii de thoriu a constat în presarea escată a unor baghete din amestecul pulverulent format din  $\text{ThO}_2$  și negru de fum și introducerea lor direct în jetul de plasmă. Variații în concentrația componentilor din amestecul brut nu au avut o influență asupra compoziției calitative a produșilor de reacție, aceștia fiind întotdeauna

formați din  $\text{ThC}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  și carbon nereacționat. Carbură de thoriu obținută prezintă o instabilitate pronunțată la aer; în stare fin măcinată (5-20  $\mu\text{m}$ ), compusul este piroforic. În stare de pulbere mai grosieră ( $\approx 40 \mu\text{m}$ ),  $\text{ThC}_2$  hidrolizează lent sub acțiunea umidității aerului, dând hidrocarburi inferioare și  $\text{ThO}_2$  solid. [23] Acest proces de descompunere lentă s-a putut urmări prin analize roentgenografice efectuate asupra unei pulberi imediat după sinteză, după 7 zile și după 28 de zile. În figura 5.25 se redau porțiuni caracteristice din spectrele de difracție înregistrate.

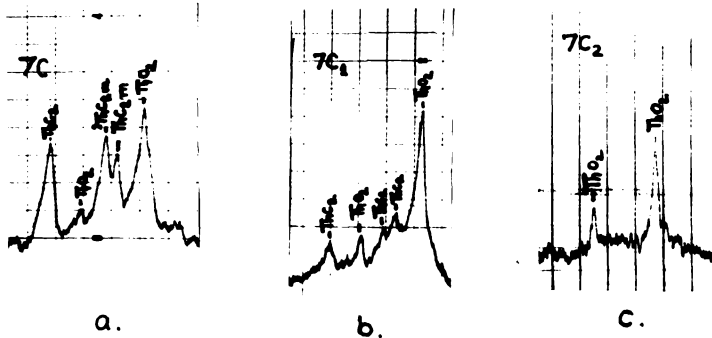


Fig.5.25. Evoluția în timp a difractogramelor carburii de thoriu obținută în jet de plasmă, a) după 1/2 oră; b) după 7 zile; c) după 28 de zile.

Citirile de precizie a liniilor de difracție a carburii de thoriu obținute au arătat o bună suprapunere a acestora peste cele ale compusului  $\text{ThC}_2$  de structură monocubică. Tabela 5.12. cuprinde principalele linii din spectrul înregistrat, comparativ cu valorile date pentru  $\text{ThC}_2$  în literatură (Fișa ASTM 14-203).

Tabela 5.12. Principalele linii din spectrul de difracție a  $\text{ThC}_2$  obținută în jet de plasmă.

Nr.	$\theta_{\text{Cu}}$ ( $^\circ$ )		$d$ ( $\text{\AA}$ )		$I$ ( $\text{\AA}$ )	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	12,75	12,79	3,49	3,4766	40	80
2	13,67	13,65	3,26	3,2567	100	100
3	13,84	13,85	3,224	3,2175	80	90
4	15,25	15,25	2,930	2,9261	100	60

În concluzie, condițiile de lucru folosite nu au condus la obținerea unui produs pur, din cauza stabilității reduse a acestuia. Totodată s-a constatat că nu la naștere, nici ca produs intermediar de sinteză, compusul  $\text{ThC}$ .

## 5.2.Obținerea carburilor în condiții industriale.

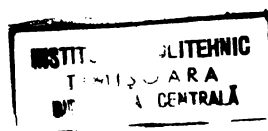
Sintezele unor cantități mai mari de carburi refractare s-au efectuat în condiții industriale, la fabrica "Carbochim" din Cluj-Napoca. Procedul aplicat aici s-a bazat, la fel ca sintezele de laborator, pe reducerea carboteimică la temperaturi înalte a oxizilor metalici cu carbon elementar. Drept materii prime au servit oxizii de puritate tehnică și coca. Dintre carburile preparate la scară de laborator, sinteza într-un cuptor industrial s-a realizat în cazul carburilor: TiC, ZrC, VC și WC, acestea având o importanță tehnică deosebită. Procedul studiat atât sub aspectul obținerii unor mase brute cit și sub aspectul purificării acestora de fazele însoțitoare constituie obiectul unui brevet de invenție, înregistrat la OSIM cu nr.81293/1975. În esență, metoda prevede încărcarea șarjei de oxid metalic + carbon în creuzete închise de grafit, de capacitatea aprox. 5 kg fiecare și introducerea acestor creuzete în electrodul unui cuptor de sinteza carborundului. Aici temperatura maximă atinsă în decursul unui ciclu de fabricație atinge cca. 3000°C, durata ciclului fiind de 96 de ore.

### 5.2.1.Obținerea TiC în cuptorul industrial.

În vederea stabilirii influenței compoziției amestecului brut asupra purității produsului de sinteză, s-au pregătit mai multe amestecuri, cu conținut variabil de carbon. După terminarea tratamentului termic s-a efectuat analiza roentgenografică a produșilor de reacție și s-a îndepărtat complet excesul de grafit prin flotație. În tabela 5.13. se redă compoziția unor mase brute înainte de încălzire și proporția de TiC separată după încheierea tratamentului termic.

Tabela 5.13. Influența compoziției amestecului brut asupra purității TiC obținută.

Nr.	Compoz. molară		Compoz. gravim.		Proporția de TiC în produs, %.
	TiO <sub>2</sub>	C	% TiO <sub>2</sub>	% C	
1	1	3	69	31	64,1
2	1	3,15	68	32	50,7
3	1	3,30	66,8	33,2	35,4
4	1	4,50	64,9	35,1	29,2



In figura 5.26. sînt redată spectrele de difracție a celor patru amestecuri reacționate.

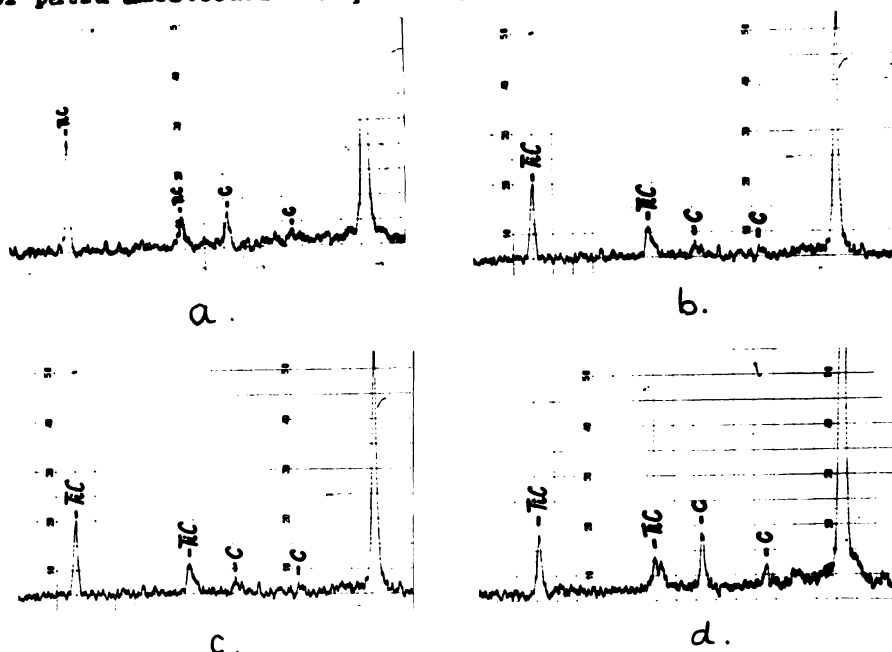


Fig.5.26. Roentgenogramele produsilor de reacție de la sinteza carburii de titan in cuptorul industrial. a) amestec  $1TiO_2+3C$ ; b) amestec  $1TiO_2+3,15C$ ; c) amestec  $1TiO_2+3,30C$ ; d) amestec  $1TiO_2+4,50C$ .

Se constata că proporția de grafit in amestecul reacționat este relativ ridicată. Explica ia acestui fapt constă in durata excesiv de lungă a tratamentului termic efectuat in cuptorul industrial, destinat sintezei carburii de siliciu. In condițiile existente aici a avut loc o pulverizare par ial  a pere ilor creuzetelor de grafit, ceea ce a condus la impurificarea conținutului lor. Reducerea propor iei de  $TiO_2$  in amestecul brut sub concentrația stoechiometrică a condus la accentuarea acestui fenomen  i la o nouă creștere a gradului de impurificare cu grafit a produsului de sinteză. Valorile din tabela 5.13. sînt afectate  i de erori cauzate de faptul că indepartarea completă a grafitului din TIC prin macinare fină  i floatare atrage după sine  i antrenarea frac iunii de fine  e avansată ale carburii. Totu i reiese in mod evident din rezultatele obținute că proporția de carbon in amestec trebuie să corespundă cu cea dată de raportul molar  $1TiO_2+3C$ , acesta conduc nd la rezultate optime. Totodată se observă că carbura de titan

obținută nu a fost impurificată cu siliciu sau SiC, provenind din șarja propriu-zisă a cuptorului industrial.

Valorile liniilor de interferență ale TiC în spectrul de difracție sînt apropiate de cele ale compusului obținut în laborator și totodată de cele indicate în literatură pentru faza TiC<sub>100</sub>. Tabela 5.14. cuprinde principalele linii măsurate.

Tabela 5.14. Principalele linii de difracție ale TiC obținută în cuptorul industrial.

Nr.	$\theta_{Cu}$ (°)		d (Å)		I (%)	
	Lit.	Ind.	Lit.	Ind.	Lit.	Ind.
1	18,00	17,99	2,49	2,4947	50	50
2	20,98	20,88	2,15	2,1618	100	100
3	30,31	30,26	1,525	1,5290	60	25
4	36,11	36,18	1,306	1,3052	40	10

În concluzie, carbura de titan se poate obține în condiții industriale, alături de SiC, în cuptoarele electrice destinate producerii acestora din urmă.

#### 5.2.2. Obținerea ZrC în cuptorul industrial.

Sinteza ZrC s-a efectuat în condiții identice cu cele de la sinteza TiC, arit în privința temperaturii maxime cit și a duratei tratamentului termic. În figura 5.27. se redă spectrul de difracție a produsului de reacție purificat.

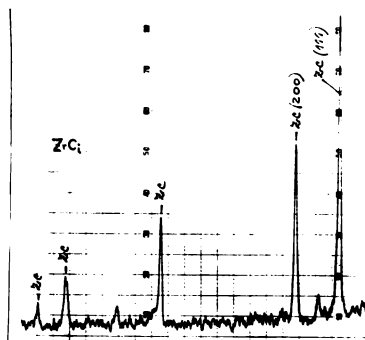


Fig. 5.27. Spectrul de difracție a ZrC obținută în cuptorul industrial.

Se observă o diferențiere netă față de spectrul compusului preparat prin topire în arc de plasmă, în privința intensității relative a liniilor. Dacă la carbura preparată prin topire și

răcire bruscă, linia (200) a fost cea mai intensă, în cazul produsului obținut în cuptorul industrial, linia cea mai intensă este cea cu indicii (111). Deci tratamentul termic prelungit la temperaturi înalte a avut drept consecință dezvoltarea accentuată a planelor reticulare paralele cu fețele octaedrice, în timp ce răcirea bruscă a compusului topit a favorizat dezvoltarea planelor reticulare paralele cu fețele de cub. Tabela 5.15. redă principalele interferențe din spectrul înregistrat, comparativ cu date din literatură. (Fișa ASTM 1-1050). Se observă o apropiere mai mare a valorilor decît la produsul obținut la scară de laborator, atît în privința pozițiilor liniilor, cît și sub raportul intensităților relative ale interferențelor.

Tabela 5.15. Principalele linii din spectrul de difracție a ZrC, obținută în cuptorul industrial.

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		$d$ ( $\text{\AA}$ )		$I$ (%)	
	Lit.	Ind.	Lit.	Ind.	Lit.	Ind.
1	16,56	16,55	2,70	2,7049	100	100
2	19,20	19,22	2,34	2,3405	75	55
3	27,77	27,36	1,652	1,6765	50	35
4	33,16	33,08	1,407	1,4117	40	15

### 5.2.3. Obținerea VC în cuptorul industrial.

Si la această sintesă s-a adoptat o compoziție a amestecului brut identică cu cea folosită la scară de laborator. Produsul de sintesă s-a prezentat la fel ca în cazul sinteselor de TiC și ZrC, puternic impurificat cu grafit. Purificarea carburii s-a realizat prin spălare cu apă și petrol.

Spectrul de difracție din fig.5.28. s-a înregistrat pe produsul parțial purificat.

Se observă și în acest caz o diferențiere a intensităților relative în comparație cu produsul preparat la scară de laborator, și anume o intensitate mult mai accentuată a liniei (200). Deci în cazul VC, prelungirea tratamentului termic a condus la o diminuare a gradului de perfecționare a planelor reticulare octaedrice și la o dezvoltare pronunțată a celor paralele cu fețele de cub.

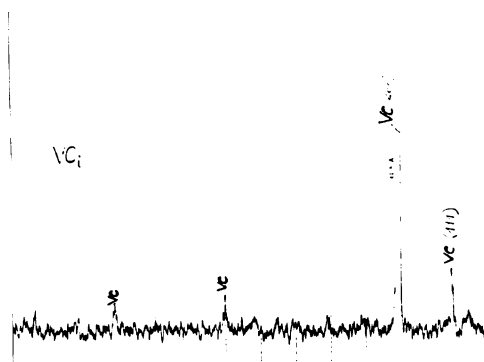


Fig.5.28.Spectrul de difracție a VC obținută în cuptorul industrial.

Tabela 5.16. cuprinde valorile exacte a liniilor măsurate și intensitățile relative ale acestora, comparativ cu date din literatură.

Tabela 5.16.Principalele linii din spectrul de difracție a VC obținută în cuptorul industrial.

Nr	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		$d$ ( $\text{Å}$ )		I (%)	
	Lit.	Ind.	Lit.	Ind.	Lit.	Ind.
1	18,70	18,76	2,40	2,3958	100	20
2	21,83	21,76	2,07	2,0784	100	100
3	31,60	31,60	1,469	1,4705	50	10
4	37,97	37,88	1,251	1,2548	25	8

#### 5.2.4.Obținerea WC în cuptorul industrial.

Tratamentul termic prelungit în condițiile existente în cuptorul industrial a condus în cazul acestei sinteze la monocarbura pură, lipsită de  $W_2C$ . Grafitul în exces s-a îndepărtat complet prin spălare și sedimentare repetată. Spectrul de difracție a carburii purificate (fig.5.29) indică o suprapunere bună a liniilor sub raportul unghiurilor de interferență și o abatere accentuată în privința intensităților relative, față de datele din literatură și față de spectrul de difracție a produsului obținut în laborator. Dacă carbura obținută în laborator, după un tratament termic de ordinul minutelor posedă ca linii de maximă intensitate cele cu indicii (100) și (101), produsul de sinteză obținut în cuptorul electric de carborund după un tratament

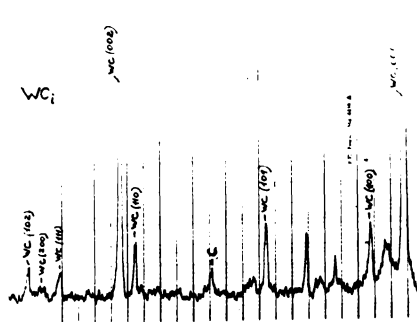


Fig.5.29.Spectrul de difracție a WC obținută în cuptorul industrial.

termic foarte prelungit are în spectru 2 linii de intensitate extrem de mare, cu indicii (001) și (002). Deci în primul caz erau dezvoltate planele reticulare paralele cu fețele de prismă de ordinul I și cele de piramidă de ordinul I, în timp ce la produsul industrial planele reticulare cu un grad de ordine mult superior față de celelalte sînt cele pinacoidale. Această particularitate structurală s-a manifestat și printr-o textură sîtuoasă a granulelor, asemănătoare cu cea a grafitului. În tabela 5.17 sînt cuprinse valorile exacte ale unghiurilor măsurate la principalele interferențe, echidistanțele corespunzătoare și intensitățile relative ale reflexelor.

Tabela 5.17.Principalele linii din spectrul de difracție a WC obținută în cuptorul industrial.

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		$d$ ( $\text{Å}$ )		$I$ (%)	
	Lit.	Ind.	Lit.	Ind.	Lit.	Ind.
1	24,30	24,18	1,87	1,8811	100	20
2	32,06	32,08	1,452	1,4507	60	15
3	36,63	36,64	1,293	1,2911	70	10
4	38,62	38,64	1,233	1,2339	70	5

### 5.3.Concluzii generale privind formarea carburilor refractare.

Folosind drept sursă de temperaturi înalte jetul unui generator de plasmă de argon, s-au obținut în stare pură o serie de carburi refractare a metalelor tranziționale, pornind de la oxizii metalici și carbon elementar.



Sintezele se pot efectua prin introducerea amestecului direct in flacăra de plasmă, cind jetul de argon protejează carburile formate in topitură impotriva reoxidării, sau prin încălzirea cu jetul de plasmă a materilor prime aşezate într-un reactor de grafit poros.

Carburile de titan (TiC), zirconiu (ZrC), vanadiu (VC) și wolfram (WC) se pot obține la scară industrială prin introducerea amestecului de oxid metalic și carbon prin intermediul unor creuzete de grafit in electrodul cuptorului de SiC. Astfel, același cuptor va produce simultan cu șarja de carborund, șarje mici de carburi metalice.

Carburile de zirconiu, vanadiu și wolfram prezintă deosebiri structurale in funcție de parametrii tratamentului termic de sinteză. Deosebirile se referă la gradul de perfecție a unor plane reticulare de mare densitate.

Sintezele efectuate la scara de laborator au permis să se stabilească prin analize roentgenografice produși intermediari stabili in procesul de formare a unor carburi. Tabela 5.18. cuprinde o privire de ansamblu asupra rezultatelor.

Tabela 5.18. Produși intermediari și finali la sintezele carburilor refractare.

Carbura visată.	Amestec brut (moli).	Produși intermediari.	Produși finali.
TiC	1 TiO <sub>2</sub> +4C	TiO <sub>2</sub> +TiC	TiC
ZrC	1 ZrO <sub>2</sub> +4C	ZrO <sub>2</sub> +ZrC	ZrC
VC	1 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +7C	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +VC	VC
NbC	1 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +7C	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +NbC	NbC
TaC	1 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +7C	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +TaC	TaC
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	1 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5C	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Mo <sub>2</sub> C	2 MoO <sub>3</sub> +7C	-	Mo <sub>2</sub> C
MoC	1 MoO <sub>3</sub> +4C	Mo <sub>2</sub> C+MoC	MoC+Mo <sub>2</sub> C
W <sub>2</sub> C	2 WO <sub>3</sub> +7C	W+W <sub>2</sub> C+WC	W+W <sub>2</sub> C+WC
WC	1 WO <sub>3</sub> +6C	W <sub>2</sub> C+WC	WC
ThC <sub>2</sub>	1 ThO <sub>2</sub> +6C	ThO <sub>2</sub> +ThC <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub> +ThC <sub>2</sub>

Prin metoda descrisă nu se obțin  $\text{MoC}$  și  $\text{W}_2\text{C}$  ca produși unici de sinteză, datorită stabilității lor reduse la temperatură înaltă.

Carbura de thorin,  $\text{ThC}_2$  nu rezultă în stare pură datorită instabilității ei la temperatura ambiantă.

6. STUDII ROENTGENOSTRUCTURALE ASUPRA  
CARBURILOR PREPARATE.

In vederea determinării cu precizie a parametrilor reticulari a carburilor obținute atât la scară de laborator cât și în condiții industriale, analizele roentgenografice s-au reluat cu viteză mică a goniometrului și citire directă a unghiurilor de interferență. Pe baza relațiilor geometrice între echidistanțele măsurate, indicii Miller a planelor reticulare și parametrii fundamentali a rețelelor s-au calculat pentru fiecare carbură constantele de rețea. Rezultatele acestor calcule se redau succint sub forma tabelelor de mai jos.

Tabela 6.1. Parametrul reticular al TiC (Fm $\bar{3}$ m) obținută în jet de plasmă.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	a <sub>0</sub> (Å)
1	2,4961	111	0,16050	4,3234
2	2,1628	200	0,21378	4,3256
3	1,5308	220	0,42674	4,3297
4	1,3062	311	0,58611	4,3321

Valoarea medie pentru a<sub>0</sub>: 4,3277 Å

Tabela 6.2. Parametrul reticular al ZrC (Fm $\bar{3}$ m) obținută în plasmă.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	a <sub>0</sub> (Å)
1	2,7113	111	0,13603	4,6961
2	2,3464	200	0,18163	4,6928
3	1,6575	220	0,36399	4,6881
4	1,4143	311	0,49994	4,6907

Valoarea medie pentru a<sub>0</sub>: 4,6919 Å

Tabela 6.3. Parametrul reticular al VC (Fm $\bar{3}$ m) obținută în laborator.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	a <sub>0</sub> (Å)
1	2,4007	111	0,17351	4,1581
2	2,0784	200	0,23149	4,1592
3	1,4705	220	0,46245	4,1568
4	1,2543	311	0,63562	4,1600

Valoarea medie pentru a<sub>0</sub>: 4,1585 Å

Tabela 6.4. Parametrul reticular al NbC (Fm $\bar{3}$ m) obținută în laborator.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	a <sub>0</sub> (Å)
1	2,5809	111	0,15013	4,4702
2	2,2378	200	0,19969	4,4756
3	1,3474	311	0,55082	4,4688
4	1,2909	222	0,60009	4,4720

Valoarea medie pentru a<sub>0</sub>: 4,4715 Å.

Tabela 6.5. Parametrul reticular al TaC (Fm $\bar{3}$ m) obținută în laborator.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	a <sub>0</sub> (Å)
1	1,5720	220	0,40466	4,4463
2	1,3416	311	0,55559	4,4496
3	1,2851	222	0,60552	4,4517
4	1,1136	400	0,80638	4,4544

Valoarea medie pentru a<sub>0</sub>: 4,4505 Å.

Tabela 6.6. Parametrii reticulari ai Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (Pbnm) obținută în plasmă.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați (Å)
1	2,2969	211	0,18955	a <sub>0</sub> = 11,25
2	1,9078	600	0,27475	b <sub>0</sub> = 2,85
3	1,7663	501	0,32053	c <sub>0</sub> = 5,53
4	1,6879	511	0,35100	

Tabela 6.7. Parametrii reticulari a Mo<sub>2</sub>C (P6<sub>3</sub>/mmc) obținută în laborator.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați (Å)
1	1,7405	102	0,33010	
2	1,4960	110	0,44682	a <sub>0</sub> = 2,980
3	1,3467	103	0,55139	
4	1,2526	201	0,63734	c <sub>0</sub> = 4,727

Tabela 6.8. Parametrii reticulari a MoC ( $F6\frac{1}{2}$ /mm) obținută în laborator.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați (Å)
1	2,1117	104	0,22425	$a_0 = 2,976$
2	1,9385	105	0,26611	
3	1,4995	108	0,44474	$c_0 = 14,736$
4	1,2984	201	0,59317	

Tabela 6.9. Parametrii reticulari a  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C ( $R\bar{3}m$ ) obținută în laborator.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați (Å)
1	2,2779	101	0,19272	$a_0 = 3,002$
2	1,7439	102	0,32882	
3	1,4999	110	0,44450	$c_0 = 4,698$
4	1,3460	103	0,55196	

Tabela 6.10. Parametrii reticulari a WC ( $P\bar{6}m2$ ) obținută în laborator.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați (Å)
1	1,8804	101	0,28281	$a_0 = 2,902$
2	1,4512	110	0,47482	
3	1,2917	111	0,59934	$c_0 = 2,834$
4	1,2339	102	0,65681	

Tabela 6.11. Parametrul reticular a TiC ( $Fm\bar{3}m$ ) obținută în cuptorul industrial.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	$a_0$ (Å)
1	2,4947	111	0,16068	4,3209
2	2,1618	200	0,21398	4,3236
3	1,5290	220	0,42775	4,3246
4	1,3052	311	0,58701	4,3288

Valoarea medie pentru  $a_0$ : 4,3241 Å.

Tabela 6.12. Parametrul reticular a ZrC (Fm $\bar{3}$ m) obținută în cuptorul industrial.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	a <sub>0</sub> (Å)
1	2,7049	111	0,13668	4,6850
2	2,3405	200	0,18255	4,6810
3	1,6557	220	0,36478	4,6830
4	1,4117	311	0,50178	4,6821

Valoarea medie pentru a<sub>0</sub>: 4,6828 Å

Tabela 6.13. Parametrul reticular a VC (Fm $\bar{3}$ m) obținută în condiții industriale.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	a <sub>0</sub> (Å)
1	2,3958	111	0,17422	4,1496
2	2,0784	200	0,23150	4,1568
3	1,4705	220	0,46246	4,1592
4	1,2548	311	0,63511	4,1617

Valoarea medie pentru a<sub>0</sub>: 4,1568 Å

Tabela 6.14. Parametrii reticulari a VC (P $\bar{6}$ m2) obținută în condiții industriale.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați (Å)
1	1,8811	101	0,28260	a <sub>0</sub> = 2,901
2	1,4507	110	0,47517	
3	1,2911	111	0,59990	c <sub>0</sub> = 2,832
4	1,2339	102	0,65681	

Mai jos se redau într-un tabel rezumativ (tab.6.15) valorile parametrilor reticulari determinați experimental împreună cu valori date în literatură pentru fazele respective.

Tabela 6.15. Constantele de rețea a carburilor preparate.

Carbură	Parametru	Condiții de sinteză		Valori din literatură	
		Lab.	Ind.	Fișe ASTM	Alte surse
TiC	a <sub>0</sub>	4,328	4,324	4,328	4,321 [14]
ZrC	a <sub>0</sub>	4,692	4,683	4,698	4,688 [34]
VC	a <sub>0</sub>	4,158	4,157	4,16	4,182 [37]
NbC	a <sub>0</sub>	4,472	-	4,470	4,469 [45]
TaC	a <sub>0</sub>	4,450	-	4,456	4,457 [7]
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	a <sub>0</sub>	5,53	-	5,52	5,53
	b <sub>0</sub>	2,85	-	2,82	2,83 [27]
	c <sub>0</sub>	11,25	-	11,46	11,48
Mo <sub>2</sub> C	a <sub>0</sub>	2,980	-	2,994	3,002
	c <sub>0</sub>	4,727	-	4,722	4,724 [28]
MoC	a <sub>0</sub>	2,976	-	3,01	2,898
	c <sub>0</sub>	14,736	-	14,61	2,809 [40]
W <sub>2</sub> C	a <sub>0</sub>	3,002	-	2,99	3,00
	c <sub>0</sub>	4,698	-	4,72	4,73 [13]
WC	a <sub>0</sub>	2,902	2,901	2,91	2,908
	c <sub>0</sub>	2,834	2,832	2,84	2,837 [24]

Din tabela 6.15 se observă că în toate cazurile parametrii reticulari a carburilor obținute se situează printre valorile indicate în literatură. De asemenea se constată că produșii de sinteză în cuptorul industrial, în urma tratamentului termic de durată foarte lungă posedă fără excepție o rețea mai compactă decît cele preparate în laborator. Totodată, carburile obținute în condiții industriale prezintă o dezvoltare foarte accentuată a unor plane reticulare cu indici mici, în comparație cu celelalte. În cazul ZrC este vorba de planele (111), la VC de planele (100) și la WC de planele (001).

## 7. PURIFICAREA CARBURILOR REFRACTARE DE EXCESUL DE GRAFIT.

Un studiu amănunțit privind îndepărtarea grafitului din producții de sinteză obținuți în condiții industriale s-a efectuat pe o șarjă de TiC.

Asemănarea dintre TiC și C în privința multor proprietăți și inerția chimică pronunțată a grafitului la temperatura ambiantă nu permit o separare pe cale chimică, decât prin dizolvarea carburii. Ca atare, separarea trebuie să se bazeze pe deosebiri privind proprietățile fizico-mecanice ale celor două componente.

Caracteristica fizică prin care se deosebesc în modul cel mai pregnant cele două faze este duritatea lor, TiC fiind una din cele mai dure carburi metalice. În consecință, granule de grafit și TiC în amestec vor prezenta aptitudini diferite la măcinare, grafitul mărunțindu-se mult mai repede decât carbura.

O altă caracteristică prin care se deosebesc esențial cele două materiale, este densitatea lor:  $4,93 \text{ g/cm}^3$  pentru TiC și  $2,2 \text{ g/cm}^3$  pentru grafit. Prin urmare se întrevăd și aplicarea unor metode gravimetrice de separare a celor două din amestecuri.

În sfârșit, proprietățile superficiale ale celor două faze fiind de asemenea mult diferite, sînt posibile și metode de separare prin flotație.

### 7.1. Separarea TiC din amestec pe baza aptitudinii la măcinare.

Șarja supusă mărunțirii a avut un conținut de aproximativ 40% grafit, determinat prin analiză roentgenografică cantitativă. După zdrobirea bulgărilor mai mari, întreaga cantitate de material s-a supus unei măcinări într-un mojar mecanic de agat, timp de 10 minute. După terminarea acestei operații, pulbera s-a separat în 2 fracțiuni cu ajutorul unei site avînd latura ochiurilor de  $0,125 \text{ mm}$ . Fracțiunea trecută prin sită ( $T_1$ ) s-a analizat din nou. S-a obținut un conținut de 75% grafit și 25% TiC, deci ponderea de grafit față de cea de TiC este de trei ori mai mare decât în amestecul inițial.

Refuzul sitei s-a supus unei noi măcinări, în condiții identice cu prima măcinare. S-a cernut din nou pe sita de  $0,125 \text{ mm}$  și s-a analizat trecerea ( $T_2$ ). S-a constatat o creștere însumată a proporției de grafit în această fracțiune, față de



T<sub>1</sub>: 87,5% grafit, alături de 12,5% TiC. Deci raportul cantitativ grafit: TiC a devenit 8:1.

După a treia măcinare a refusului, partea care trece prin sita de 0,125 mm (T<sub>3</sub>) este foarte scăzută și conține TiC în proporție crescută: 30% TiC, alături de 70% grafit. Deci refusul pe sită, după 3 măcinări trebuie să conțină TiC în proporție foarte ridicată.

După a patra măcinare a refusului, analiza roentgenografică a fracțiunii fine, T<sub>4</sub>, pune în evidență faptul că ea mai conține grafit, însă într-o proporție foarte redusă: aproximativ 5%. Volumul fracțiunii T<sub>4</sub> este de asemenea foarte redus. Pe fracțiunea grosieră separată după 4 măcinări s-a efectuat o ultimă mojarare de 10 minute. Fracțiunea fină, T<sub>5</sub>, cu un volum extrem de mic nu mai conține decât urme de grafit.

Deci se poate trage concluzia că după cele 5 măcinări de câte 10 minute, o dată cu fracțiunea fină s-a eliminat integral grafitul din amestec. Analiza roentgenografică a părții grosiere și dure, R<sub>5</sub>, confirmă acest lucru: din spectrul de difracție lipsește linia caracteristică a grafitului ( $d=3,36\text{\AA}$ ), masa fiind constituită din carbură de titan roentgenografic pură. Aspectele cantitative ale acestei separări sînt reprezentate în tabela 7.1. pentru 1000 g material supus operațiilor de măcinare-cernere.

Tabela 7.1. Rezultatul separării amestecului TiC+grafit prin măcinări repetate.

Numărul măcinărilor	Fracț. grosieră (g)	Fracț. fină (g)	Compoziția fracț. fine	
			TiC (g)	Grafit (g)
0	1000	-	-	-
1	600	400	100	300
2	500	100	12,5	87,5
3	480	20	6	14
4	470	10	9,5	0,5
5	465	5	5	0,5

Totalul de TiC separat este deci egal cu 470 g. Din cantitatea inițială de 600 g TiC (60% din 1000) s-au eliminat împreună cu grafitul 100+12,5+6+9,5 = 128g TiC. Randamentul separării:

$$\frac{470}{600} \cdot 100 = 78,33\%$$

Ținând cont de consumul de energie ridicat la acest procedeu, metoda de separare studiată este considerată a fi nerentabilă.

### 7.2. Separarea TIC din amestec prin metoda lichidelor grele.

Fracțiunea fină ( $< 0,125$  mm, din amestecul produșilor de reacție, separată la metoda precedentă, s-a supus în continuare unei măcinări prelungite, pînă la trecerea integrală prin sita de  $0,06$  mm. Această mărunțire a avut drept scop desfacerea cît mai completă a granulelor policristaline eterogene ale materialului.

Asupra unei părți din amestec ( $200$  g) s-a studiat posibilitatea separării TIC prin sedimentare dintr-un lichid greu, avînd densitatea intermediară între cea a carburii și cea a grafitului. Lichidul ales a fost tetraiodomercuriatul de potasiu  $K_2[HgI_4]$ , avînd densitatea  $2,94$  în stare pură. Prin adăugarea cantității de apă corespunzătoare, densitatea lichidului a fost coborîtă la  $2,5$  g/cm<sup>3</sup>.

Soluția s-a turnat peste amestecul de TIC și grafit, aflat într-un pahar cilindric de sticlă și după o agitare intensă a suspensiei, aceasta a fost lăsată în repaus timp de  $24$  ore. S-a constatat o separare netă a amestecului în două părți: o fracțiune ușoară, plutind la suprafață și una grea, depusă pe fundul vasului, între ele aflîndu-se un strat de lichid clar. Cele două fracțiuni s-au îndepărtat succesiv și s-au purificat prin filtrare, spălare cu apă și uscare.

Analiza roentgenografică a celor 2 fracțiuni a indicat absența TIC în fracțiunea ușoară, ea fiind constituită exclusiv din grafit. La fracțiunea grea, spectrul de difracție pune în evidență o cantitate redusă de grafit residual. Repetînd operația de separare pe fracțiunea grea de încă  $2$  ori, s-a ajuns la o îndepărtare completă a grafitului și la o separare integrală a carburii. Deficiența acestui procedeu constă în aceea că cele două materiale pulverulente adsorb o cantitate însemnată de lichid greu, care nu se scurge la filtrare și ajunge să fie dizolvat în apa de spălare, în concentrație foarte mică. Practic, două separări succesive consumă  $50\%$  din lichidul greu folosit; recuperarea integrală a acestuia din apa de spălare ridică foarte mult prețul de cost al produsului.

### 7.3. Separarea amestecului de TiC și grafit pe baza diferenței între vitezele de sedimentare.

Procedeu studiat se bazează pe vitezele de sedimentare diferite a celor două faze, dintr-un lichid cu densitate mică. În acest scop s-a preparat o suspensie apoasă a amestecului de pulberi prin agitare intensă, iar după un repaus de 10 secunde s-a decantat lichidul împreună cu granulele nedepuse. Această operație s-a repetat de atâtea ori pînă cînd, după repausul de 10 sec. apa deasupra fazei grele sedimentate rămîne clară. Lichidul decantat s-a adunat într-un vas, unde după cîteva minute de repaus partea solidă din suspensie s-a depus pe fund și apa s-a îndepărtat din nou prin decantare. S-au obținut astfel două fracțiuni de material, una cu densitate mai mare, formată din granule mai grosiere (A) și una cu densitate mai mică, formată din granule cu finețe avansată și solși de grafit (B).

Efectuînd analiza roentgenografică a celor două fracțiuni s-a constatat predominarea TiC în prima fracțiune și a grafitului în cea de-a doua. S-a impus deci repetarea operației pe ambele fracțiuni.

Mai întîi s-a divizat prin decantări succesive fracțiunea B în două părți, B' (mai grea) și B'' (mai ușoară). Analizînd ambele mase, s-a constatat la B' o concentrație a TiC apropiată de cea din fracțiunea A, în timp ce la masa B'' concentrația TiC devenise neglijabilă, ea fiind alcătuită aproape exclusiv din grafit.

Fracțiunea A s-a uscat și s-a măcinat timp de 10 minute într-un mojar mecanic; apoi i s-a adăugat masa B' și s-a supus unor spălări - decantări succesive. S-au obținut din nou două fracțiuni, una mai grea, A<sub>1</sub> și una ușoară B<sub>1</sub>. În timp ce masa A<sub>1</sub> s-a supus uscării și măcinării, fracțiunea B<sub>1</sub> s-a divizat prin sedimentare - decantare în părțile B<sub>1</sub>' (mai grea) și B<sub>1</sub>'' (mai ușoară). Din nou s-a putut renunța la B<sub>1</sub>'', la care conținutul de TiC devenise neglijabil. Partea B<sub>1</sub>', de compoziție apropiată de cea a fracțiunii A<sub>1</sub>, s-a adăugat la aceasta, urmînd ca amestecul lor să fie din nou divizat în două fracțiuni, A<sub>2</sub> și B<sub>2</sub> prin decantări succesive.

Continuînd în mod analog, s-a realizat o îndepărtare treptată a grafitului din amestec, după schema prezentată în figura 7.1.

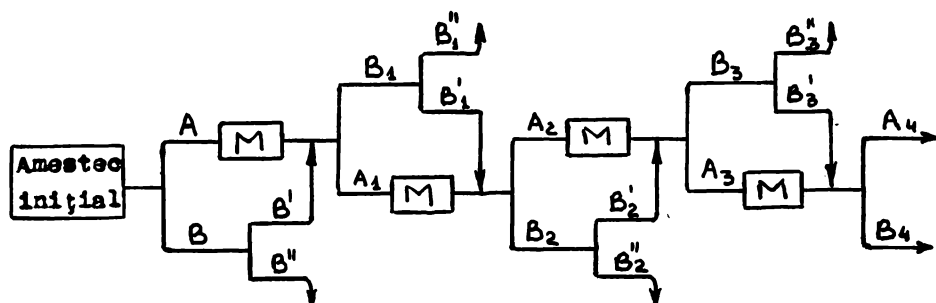


Fig.7.1. Schemă operațională de îndepărtarea grafitului din amestecuri cu TiC.

A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> . . . fracțiuni grele  
B, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> . . . fracțiuni ușoare  
M = măcinare.

Practic s-a constatat o dispariție completă a grafitului din amestec, după cel mult 6 separări. S-a realizat astfel, pe această cale o separare relativ ușoară și fără consum de lichid costisitor, a TiC roentgenografic pure. Evident că sedimentarea și decantarea repetată la fiecare treaptă poate fi înlocuită printr-o separare într-o instalație cu fracționare continuă, unde un curent ascendent de apă antrenează fracțiunea ușoară, lăsând să se depună cea cu densitatea mai mare. În studiul efectuat în acest sens la scară de laborator, s-a lucrat cu un vas cu preaplin, prevăzut cu un agitator cu turație reglabilă. Incercările noastre au urmărit determinarea turației optime, la care dintr-o suspensie de TiC + grafit, o fracțiune ușoară este menținută în suspensie, în timp ce o fracțiune mai grea se depune. Introducând în mod continuu amestec proaspăt și apă în vas, prin ștuțul de preaplin, deversează suspensie conținând fracțiunea ușoară, în timp ce fracțiunea mai grea se adună pe fundul vasului.

#### 7.4. Separarea amestecului de TiC și grafit pe baza proprietăților superficiale diferite.

La acest studiu s-a procedat într-un mod asemănător cu separarea pe baza diferenței dintre vitezele de sedimentare a celor două faze. La apa folosită pentru prepararea suspensiei s-a adăugat petrol în proporție de cca. 1:100. În urma unei agitări intense chiar cu jetul de apă, ia naștere o spumă densă și persistentă la suprafața vasului, ușor de îndepărtat.

După uscare la etuvă, această spumă s-a analizat pe cale roentgenografică, constatându-se o predominare accentuată a grafitului și prezența unei cantități reduse de TiC. Frațiunea utilă, depusă pe fundul vasului a fost de asemenea analizată după o prealabilă uscare. Rezultatul indică prezența grafitului într-o proporție mult mai mică decât în procedeul descris anterior. Repetind operația de separare prin flotare după schema reprezentată în fig.7.1. se obține după numai două trepte un rezultat comparabil cu cel obținut după 6 trepte la metoda precedentă. Prin urmare separarea amestecului TiC + grafit se realizează cu cel mai redus volum de operații și cheltuieli minime, printr-o mărunțire pînă la finețea sub 0,06 mm și îndepărtarea grafitului prin flotație cu o emulsie de apă și petrol. Metoda s-a aplicat cu succes și la purificarea celorlalte carburi obținute în condiții industriale: ZrC, VC și WC.

### 8. COMPORTAREA TERMICA A CARBURILOR OBTINUTE

Domeniul larg de omogenitate, caracteristic compușilor studiați face ca analiza roentgenostructurală să preciseze cu exactitate doar faza prezentă, deducerea compoziției din deplasarea reflexelor oferind doar informații semicantitative. După cum rezultă din date din literatură, [14] în cazul TiC variația parametrului rețelei reprezintă aproximativ 0,04 Å, pentru o variație a compoziției de la  $TiC_{1,0}$  la  $TiC_{0,5}$ . Din acest motiv s-a întreprins un studiu termogravimetric complet al carburilor sintetizate. Datele obținute și prezentate în fig.8.1 - 8.5. permit alături de aprecierea compoziției și determinarea domeniilor de stabilitate termică la încălzire în aer a carburilor în stare de pulbere.

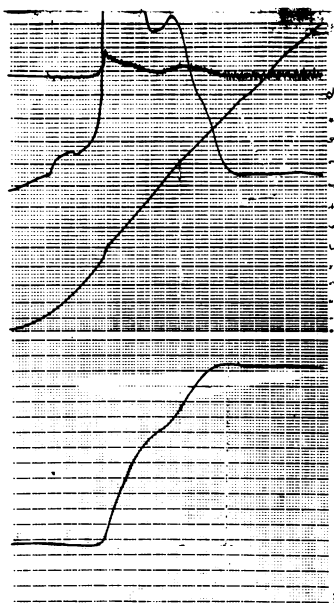
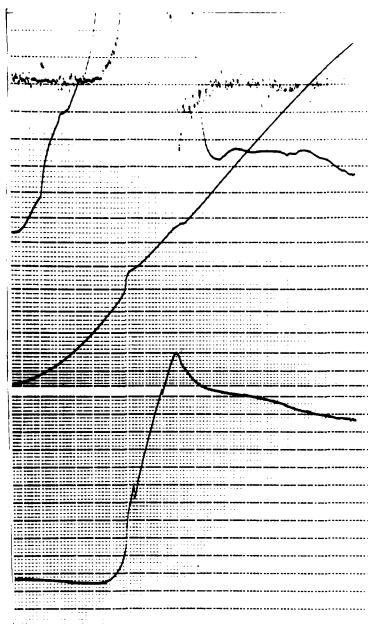
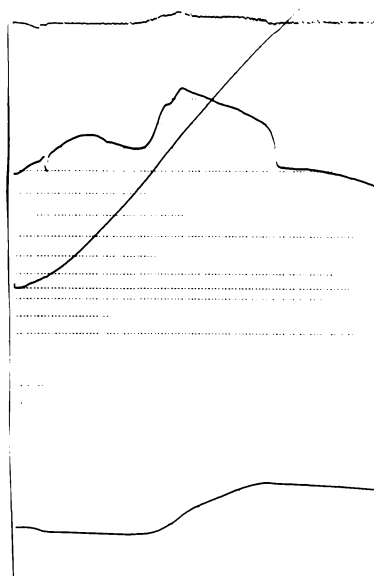


Fig.8.1. Termograma descompunerii TiC.

Termogramele din fig.8.1-8.5 arată că în cazul tuturor compușilor studiați, creșterea de temperatură până la 100 - 200°C determină o mică scădere de greutate, atribuită eliminării carbonului conținut în formă fin dispersă, care nu s-a putut îndepărta în cursul operațiilor de purificare. Valoarea mică a acestei scăderi (0,1-0,5%) arată eficacitatea procedurii de purificare aplicat.



**Fig. 8.2. Termograma descompunerii ZnC.**



**Fig. 8.3. Termograma descompunerii TaC.**

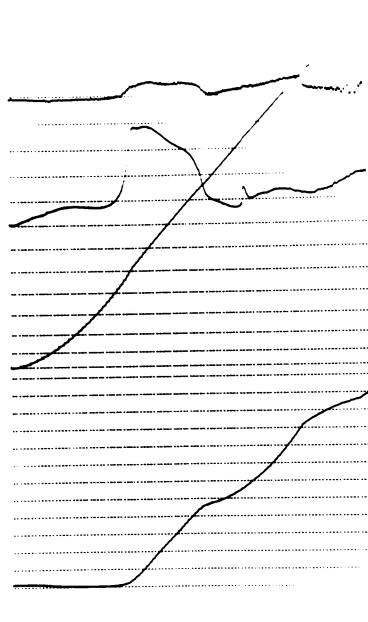


Fig.8.4. Termograma descompunerii  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

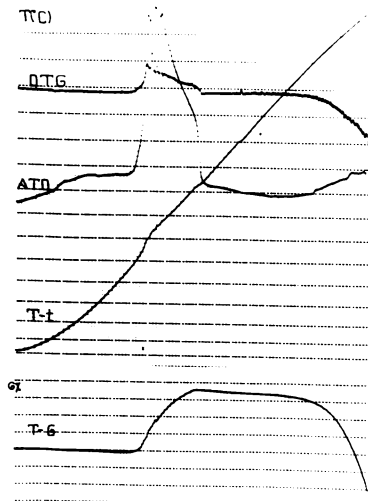


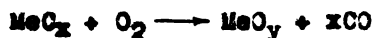
Fig.8.5. Termograma descompunerii  $\text{WC}$ .



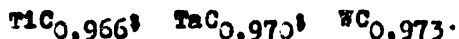
Calcinate în aer, carburile prezintă un domeniu destul de îngust de stabilitate termică după care are loc reacția de oxidare, puternic exotermă pentru toți compușii studiați. Incepând procesul de oxidare depinde de natura carburii, el situându-se la 450°C pentru TiC, 500°C pentru ZrC, 560°C pentru TaC, 400°C pentru Mo<sub>2</sub>C și 550°C pentru WC. Temperaturile care marchează sfârșitul oxidării prezintă diferențe mult mai mari. Astfel în timp ce oxidarea TiC este terminată la oca. 1100°C, a TaC la 1200°C, iar a WC la 840°C, în cazul Mo<sub>2</sub>C, formarea MoO<sub>3</sub> nu este terminată în limitele celor 1500°C accesibile la aparatura folosită. În cazul ZrC, formarea prin oxidare a ZrO<sub>2</sub> este însoțită de variații mari de volum care determină o pierdere de material prin deversare, după ce curba T-G a înregistrat un maxim la 800°C. În legătură cu alura curbelor T-G mai este de remarcat oxidarea în trepte a unora dintre carburile studiate, fără ca să se poată identifica sau atribui acestea la anumite forme de oxidare intermediare definite.

În toate cazurile, produsul final al descompunerii reprezintă oxidul în starea superioară de oxidare, după cum au arătat analizele roentgenografice. În cazul WC, depășirea temperaturii de 1300°C determină o scădere de greutate ce se poate atribui fie volatilizării WO<sub>3</sub>, fie unei descompuneri în oxizi inferiori. Maximul fals exoterm care însoțește această scădere de greutate se atribuie astfel deplasării liniei de bază ATD ca urmare a modificării gradului de tasare a probei.

Din figurile prezentate rezultă astfel că doar termogramele a 3 probe (TiC, TaC, WC) pot fi folosite pentru determinări cantitative. Efectuându-se calculele pe baza unei reacții de tip:



unde  $y = 2$  pentru TiC, 2,5 pentru TaC și 3 pentru WC, se obțin următoarele formule brute pentru cele 3 carburii:



Aceste rezultate sînt în bună concordanță cu poziția principalelor linii din spectrul de difracție.

În concluzie se constată că, datorită gradului înalt de dispersie, carburile obținute în jet de plasmă au o stabilitate termică redusă la aer.

Astfel  $\text{ThC}_2$  se descompune la temperatură obișnuită, iar celelalte carburi între  $400 - 600^\circ\text{C}$ . Produsul de descompunere solid constă în toate cazurile din oxidul metalic în starea superioară de valență.

## 9. STUDIUL SINTERIZĂRII TiC CU METALE LIANTE DIN TRIADA FIERULUI

Pe carbura de titan obținută în cuptorul industrial s-au efectuat încercări de a obține mase compacte, cu rezistențe mecanice ridicate, prin sinterizare cu liant metalic. Conform indicațiilor din literatură [11] s-au luat în studiu în acest scop, metalele din triada fierului Fe, Co, Ni.

Carbura, purificată în prealabil prin spălare și sedimentare în trepte, s-a măcinat pînă la o finețe de 2-10 um într-o moară planetară "Pulverisette", cu pahar și bile din widia. Finețea de măcinare s-a controlat la un microscop cu scară micrometrică.

Adăugarea liantului metalic s-a efectuat în stare pulverulentă, prin omogenizare în mojar. În vederea fasonării unor epruvete prin presare uscată s-a introdus ca liant temporar la toate masele un adaos de 5% greutății, parafină. Adăugarea parafinei s-a realizat prin prepararea unei soluții în benzină, umesirea amestecului de carbură și metal cu aceasta și evaporarea ulterioară a solventului.

Fasonarea și sinterizarea sub vid a epruvetelor s-a efectuat în cadrul secției de pulberi sinterizate a întreprinderii "Industria Sirmei", Cîmpia Turzii. Presarea epruvetelor s-a efectuat pe o presă hidraulică automată, în matrițe de oțel, cu presare bilaterală. Forța specifică de presare a fost la toate masele egală cu  $1500 \text{ kgf/cm}^2$ .

În tabela 9.1. redăm compoziția maselor crude luate în studiu. Încercări orientative au condus la porozități excesive în cazul unor adaosuri de metal sub 15%, astfel încît aceste compoziții s-au abandonat.

După presare, epruvetele au fost supuse unui tratament de deparafinare și presinterizare, într-un cuptor tunel încălzit electric, cu atmosferă de amoniac disociat. Durata procesului de deparafinare-presinterizare a fost de 10 ore, epruvetele trecînd succesiv prin cele 4 zone ale cuptorului tunel: zona de preîncălzire (temperatura maximă:  $150^{\circ}\text{C}$ ), zona de deparafinare (temperatura maximă:  $350^{\circ}\text{C}$ ), zona de presinterizare ( $850^{\circ}\text{C}$ ) și zona de răcire. În continuare epruvetele s-au în-

cărcat în creusetul de grafit al unui cuptor de sinterizare sub vid, încălzit inductiv prin curenți de înaltă frecvență (1000 Hz). Vidul realizat în cuptor a fost de 0,2 torr. Ciclul de ardere a cuprins 3 perioade: încălzire în decurs de 6 ore la 1400°C, menținerea acestei temperaturi timp de 1 oră, răcire în decurs de 15 ore.

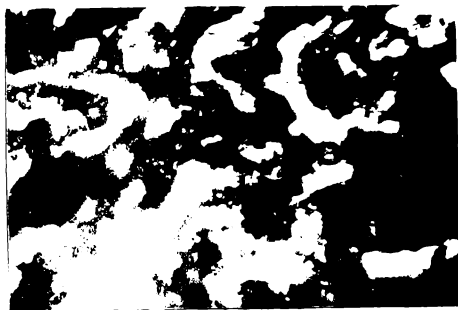
Tabela 9.1. Compoziția unor mase binare pregătite pentru sinterizare.

Nr.	TiC % greut.	Fe %	Co %	Ni %
1	85	15	-	-
2	80	20	-	-
3	75	25	-	-
4	70	30	-	-
5	65	35	-	-
6	85	-	15	-
7	80	-	20	-
8	75	-	25	-
9	70	-	30	-
10	65	-	35	-
11	85	-	-	15
12	80	-	-	20
13	75	-	-	25
14	70	-	-	30
15	65	-	-	35

Pe epruvetele sinterizate s-au determinat: densitatea aparentă, absorbția de apă, porozitatea totală, rezistența la compresie, textura pe suprafețe lustruite.

În fig.9.1. redăm micrografiile unor suprafețe lustruite ale probelor cu numărul 1, 2, 6, 7 și 11 și 12.

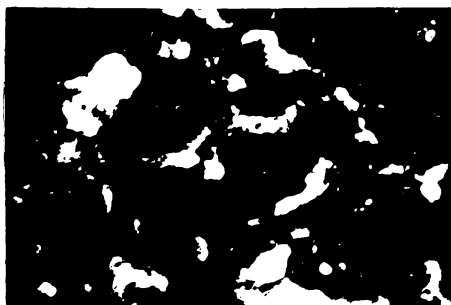
Pe micrografii se constată o creștere a gramulelor de TiC față de acea din pulbera inițială și o porozitate pronunțată a epruvetelor.



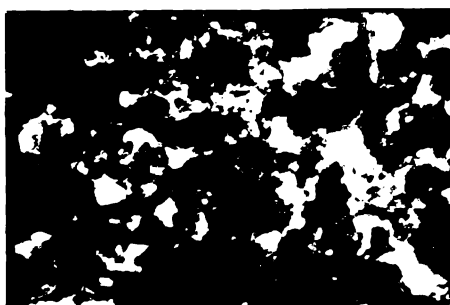
a.



b.



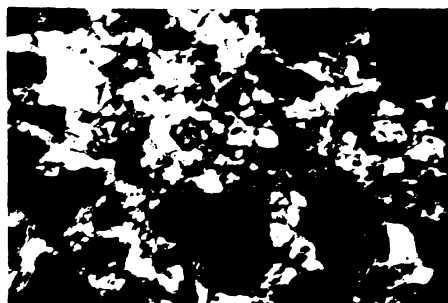
c.



d.



e.



f.

Fig.9.1. Microfotografiile unor suprafețe lustruite de pe carbură sinterizată cu liant metalic. a) TiC+15 Fe; b) TiC+20 Fe; c) TiC+15 Co; d) TiC+20 Co; e) TiC+15 Ni; f) TiC+20 Ni (x500).

Rezultatele determinărilor fizico-mecanice sînt cuprinse în tabela 9.2.

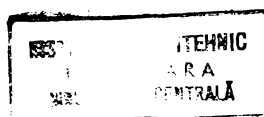


Tabela 9.2. Caracteristicile epruvetelor sinterizate, de compoziție binară.

Nr.	Densitatea (g/cm <sup>3</sup> )		Absorbția de apă (%)	Porozitatea totală (%)	Rezistența la compres. kgf/cm <sup>2</sup>
	Absolută	Aparentă			
1	5,395	3,843	14,99	28,77	2570
2	5,508	4,036	20,16	26,72	3160
3	5,645	3,991	24,77	29,30	3480
4	5,802	4,482	17,86	22,75	4090
5	5,949	4,338	16,48	27,08	4350
6	5,496	3,772	21,11	31,36	2850
7	5,688	3,799	18,97	33,21	3280
8	5,880	3,915	26,37	33,42	3880
9	6,072	4,107	23,64	32,36	3990
10	6,264	3,928	14,11	37,29	4390
11	5,517	3,997	16,90	27,55	2570
12	5,716	3,978	19,93	30,40	2910
13	5,915	3,811	28,85	35,57	3090
14	6,114	4,093	26,24	33,05	3580
15	6,313	4,359	27,07	30,95	3680

Se constată că atât porozitatea aparentă a epruvetelor - situată între 14 și 28% - cât și porozitatea totală, situată între 22 și 35%, sînt încă foarte mari și în consecință rezistențele la compresiune nu ating valorile maxime. Explicația acestui rezultat constă atât într-o finețe de măcinare insuficientă a carburii de titan, cât și într-o udare incompletă a TiC de către metalele luate în studiu. Se observă totuși o diferențiere în acțiunea liantă a celor 3 metale folosite, și anume cobaltul dînd rezultatele cele mai bune și nichelul cele mai slabe. Acțiunea liantă a fierului este apropiată de cea a cobaltului, rezistența mecanică conferită fiind uneori chiar superioară.

În vederea îmbunătățirii rezistențelor mecanice ale maseilor, pe baza unor indicații din literatură [ 41 ] s-au preparat amestecuri ternare, conținînd alături de TiC și un metal din triada fierului, încă un metal tranzițional și anume Cr sau Mo, în proporție de 5-7%. Conținutul total de metal s-a menținut la valori situate între 25 și 35%.

In tabela 9.3. sînt cuprinse compozițiile noilor mase.

Tabela 9.3. Compoziția maselor ternare pregătite pentru sinterizare.

Nr.	TiC(%)	Fe	Co	Ni	Cr	Mo
16	75	20	-	-	5	-
17	70	24	-	-	6	-
18	65	28	-	-	7	-
19	75	-	20	-	5	-
20	70	-	24	-	6	-
21	65	-	28	-	7	-
22	75	-	-	20	5	-
23	70	-	-	24	6	-
24	65	-	-	28	7	-
25	75	20	-	-	-	5
26	70	24	-	-	-	6
27	65	28	-	-	-	7
28	75	-	20	-	-	5
29	70	-	24	-	-	6
30	65	-	28	-	-	7
31	75	-	-	20	-	5
32	70	-	-	24	-	6
33	65	-	-	28	-	7

Presarea și sinterizarea maselor ternare s-a efectuat în condiții identice cu cele de la seria epruvetelor de compoziție binară. Rezultatele încercărilor fizico-mecanice sînt cuprinse în tabela 9.4. Din datele obținute se observă că adăugarea cromului scade rezistența la compresiune la toate masele sinterizate cu liant metalic din triada fierului. Scăderea cea mai accentuată s-a semnalat la carbura legată cu fier, cea mai puțin pronunțată la masele cu cobalt. Astfel, la masele pe bază de TiC legată cu liant metalic cu adaos de Cr, rezistența la compresiune scade în funcție de metalul liant, în seria: Co → Ni → Fe.

Efectul adaosului de Mo este diferit de cel al cromului. Rezistențele la compresiune ale maselor legate cu Co scad foarte mult, în timp ce la carbura legată cu fier se observă o creștere pronunțată, ducînd la valori ce depășesc cele ale maselor fără Mo. În cazul carburii legate cu Ni, masele cu

Tabela 9.4. Caracteristicile epruvetelor sinterizate de compoziție ternară.

Nr.	Densitatea ( $g/cm^3$ )		Absorbția de apă (%)	Porozitatea totală (%)	Rezistența la compres. $kgf/cm^2$
	Absolută	Aparentă			
16	5,617	4,011	17,80	28,59	1860
17	5,756	3,830	31,76	33,46	1890
18	5,896	3,948	27,45	33,04	1960
19	5,797	3,840	30,24	33,76	2260
20	5,972	3,985	29,39	34,06	3070
21	6,148	4,201	27,71	31,66	3880
22	5,821	4,352	28,82	33,85	2260
23	6,006	4,380	26,97	27,07	2870
24	6,187	4,027	29,70	34,91	3060
25	5,772	4,286	22,74	27,74	3170
26	5,942	4,241	22,47	28,63	3470
27	6,113	4,407	20,23	27,91	4390
28	5,952	3,760	29,71	36,83	1860
29	6,158	4,083	30,87	33,69	2870
30	6,365	3,962	29,50	37,75	3070
31	5,980	4,269	27,55	28,61	1890
32	6,192	3,962	30,56	36,01	2180
33	6,404	4,027	31,27	37,12	2770

adaos de Mo posedă rezistențe mecanice inferioare celor cu adaos de Cr. În concluzie, adaosul de Mo duce la o nouă inversare a ordinii în privința scăderii rezistențelor TiC legată cu metale din triada fierului: cele mai rezistente sînt acum cele legate cu fier, urmînd cele cu Co și apoi cele cu Ni.

În final se constată că deși valorile rezistenței la compresiune sînt serios afectate de porozitatea maselor sinterizate, o comportare superioară prezintă carbura legată cu cobaltul metalic, în comparație cu cea legată cu fier sau nichel. Acțiunea fierului metalic ca liant pentru TiC poate egala pe cea a cobaltului (în privința rezistenței la compresiune), dacă se substituie o parte din fier cu molibden. Acțiunea nichelului ca metal liant este mult inferioară față de cea a cobaltului și fierului, depășind pe cea a fierului doar la masele cu adaos de Cr.



10. STUDII PRIVIND OBTINEREA BORURILOR REFRACTARE.

Lucrările experimentale efectuate au vizat studiul formării unor boruri a metalelor tranziționale din grupele 4, 5 și 6 a sistemului periodic la încălzirea unor amestecuri compuse din oxid metalic, anhidridă borică și carbon. Drept sursă termică de temperaturi înalte s-a folosit flacăra unui generator de plasmă la studiile efectuate la scară de laborator și cuptoare electrice cu rezistență la sintezele realizate în condiții industriale.

10.1. Sinteze efectuate la scară de laborator.

Ca sursă de temperaturi înalte s-a utilizat generatorul de plasmă descris la sintezele carburilor refractare. Materile prime folosite au fost identice cu cele de la sintezele de carburi. În plus s-a folosit anhidrida borică obținută prin deshidratarea acidului boric chimic pur, produs indigen. Compozițiile amestecurilor brute care au condus la boruri de puritatea cea mai avansată sînt cuprinse în tabela 10.1.

Tabela 10.1. Compoziția amestecurilor brute de la sintezele borurilor refractare.

Borura	Oxid metalic folosit	Compoziția molară			Compoziția gravimetrică %		
		Oxid metalic	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	Oxid metalic	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C
TiB <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	1	4	7	18,06	62,96	18,98
ZrB <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	1	4	8	24,75	55,96	19,29
VB <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	8	14	20,28	60,99	18,73
NbB <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	8	16	25,92	54,58	19,49
TaB <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	8	16	37,01	46,90	16,08
CrB <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	8	14	17,33	63,52	19,15
CrB	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	4	7	29,54	54,14	16,32
α-MoB	MoO <sub>3</sub>	1	2	4	46,37	39,88	13,74
ε-W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	1	5	10	33,14	49,71	17,14
UB <sub>4</sub>	UO <sub>3</sub>	1	8	5	27,87	54,58	17,54

Se observă că s-a asigurat un exces de  $B_2O_3$  relativ ridicat în vederea compensării pierderilor de bor prin volatilizarea acestui component la temperatura de reacție. De regulă, cantitatea de  $B_2O_3$  introdusă în amestec este de 4 ori mai mare decât cea stoechiometrică necesară. Proporția de carbon este aproximativ dublă față de cea stoechiometrică.

#### 10.1.1. Modul de lucru:

Omogenizarea amestecurilor s-a efectuat în mai multe etape, cuprinzând: amestecarea componentelor în starea lor inițială (pulberi de oxizi metalici și negru de fum, bulgări mici de  $B_2O_3$  sticlos), calcinarea timp de 30 minute la  $1000^\circ C$  a amestecurilor în creuzete acoperite și mărunțirea fină ( $< 50 \mu m$ ) a masei compacte rezultate, într-un mojar mecanic. Calcinarea prealabilă a amestecurilor brute evită o umflare excesivă a maselor în timpul încălzirii lor la temperaturi înalte în reactorul de sinteză. În același timp, topitura de  $B_2O_3$  udă la  $1000^\circ C$  celelalte componente, fiind complet absorbită de masa amestecului, ceea ce rezolvă problema mărunțirii bulgărilor obținuți la deshidratarea  $H_3BO_3$ .

Reducerea carbotermică a amestecului de oxid metalic și  $B_2O_3$  necesită temperaturi situate între  $2000$  și  $2900^\circ C$ . Evident că în aceste condiții nu se vor forma ca produși finali decât borurile cu stabilitate termodinamică mai mare decât carburile metalelor respective. Pentru a evita o evaporare totală a oxidului de bor la temperaturi înalte, amestecurile brute s-au încărcat fără excepție, în reactoare închise executate din grafit poros. Construcția acestor reactoare a fost descrisă într-un capitol anterior. Ea permite eliminarea oxidului de carbon și întîrzie evaporarea excesului de  $B_2O_3$ , astfel încît la temperatura de reacție să fie prezent borul în proporție suficientă.

Tratamentul termic s-a efectuat pe o durată astfel stabilită încît reacția de formare a borurilor să fie definitivată în stratul superior al amestecului de reactanți. În medie a fost necesară o durată de 30 de minute de încălzire cu jetul de plasmă, pentru diferitele boruri obținute.

După răcirea lentă a maselor în reactorul închis, din volumul șarjei s-au luat mai multe probe, de la diferite înălțimi, situate la distanță variabilă de la canalul de încălzire a reactorului. Dacă stratul superior a fost complet transformat după încheierea tratamentului termic, din cauza gradienti-

lor termici în volumul șarjei, în straturile inferioare reacția se oprește la trepte intermediare, în funcția de temperatura maximă atinsă. Analiza roentgenografică a probelor culese la diferite înălțimi ne-a permis să urmărim astfel evoluția de formare a borurilor din oxizi.

10.1.2. Rezultate și concluzii.

10.1.2.1. Sinteza  $TiB_2$

După încheierea tratamentului termic, stratul superior al șarjei este format din diborură de titan roentgenografic pură. Materialul s-a prezentat sub forma unei pulberi afinate, de culoare cenușie. Spectrul de difracție conține exclusiv liniile caracteristice ale fazei  $TiB_2$ , așa cum se observă în fig. 10.1.

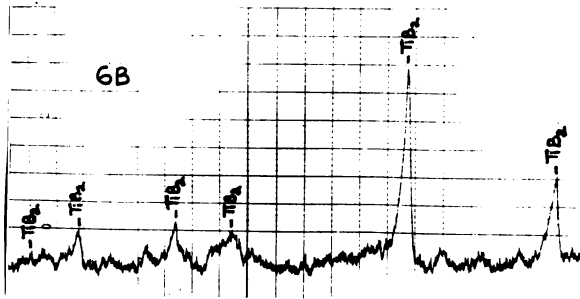


Fig.10.1. Spectrul de difracție a borurii de titan, formată la suprafața șarjei.

Miesul șarjei conține alături de  $TiB_2$  carbura de titan,  $TiC$ , formată ca fază intermediară a procesului de reducere carboterică. Spectrul de difracție prezentat în fig.10.2. atestă această compoziție fazală.

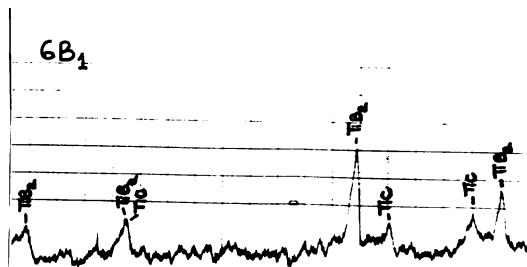


Fig.10.2. Spectrul de difracție a  $TiB_2$  în curs de formare. (Miesul șarjei).

Efectuind analiza stratului inferior al șarjei s-a constatat că acesta este format din  $TiO_2$  nereacționat,  $TiC$  și

carbon. Spectrul de difracție înregistrat pe acest amestec este redat în fig.10.3.

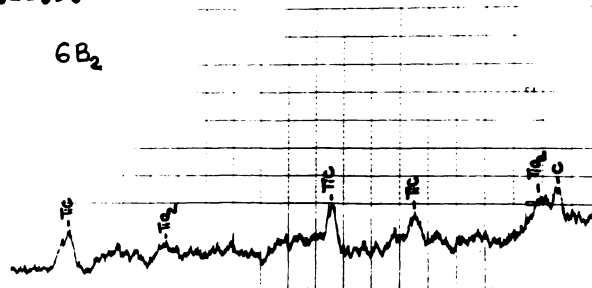
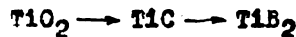


Fig.10.3. Spectrul de difracție a unor faze intermediare la sinteza  $TiB_2$  (Stratul inferior al șarjei).

Cele trei compoziții fasale permit deci să se descrie evoluția procesului de formare a  $TiB_2$  din amestecul de oxizi și carbon. Etapele distincte ale transformărilor pe care le suferă oxidul metalic se pot reda prin următoarele formule:



În concluzie,  $TiB_2$  se obține ca produs unic de sinteză prin reducerea unui amestec de  $TiO_2$  și  $B_2O_3$  în condițiile descrise. Într-o fază intermediară a procesului se formează  $TiC$ , care în final trece în  $TiB_2$ .

Interferențele din spectrul de difracție a borurii sînt redată în tabela 10.2. comparativ cu date din literatură (Fișa ASTM 8-121).

Tabela 10.2. Principalele linii din spectrul de difracție a  $TiB_2$ .

Nr.	$\theta_{Cu}$ (°)		d (Å)		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	13,79	13,91	3,22	3,202	20	25
2	17,08	17,17	2,62	2,607	60	40
3	22,28	22,42	2,033	2,018	100	100
4	28,56	28,63	1,613	1,607	13	20
5	30,64	30,66	1,514	1,509	19	25

Se observă o ușoară deplasare a valorilor experimentale spre echidistanțe mai mici între planșele reticulare paralele.

### 10.1.2.2. Sinteza $ZrB_2$

La această borură, durata tratamentului termic a fost prelungit la 40 de minute. In aceste condiții stratul superior s-a transformat și la acest amestec in diborură pură. In fig. 10.4. este redat spectrul de difracție a compusului format.

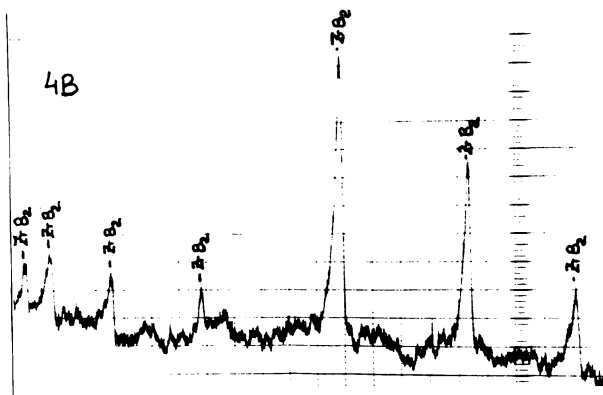


Fig.10.4. Spectrul de difracție a  $ZrB_2$  formată la suprafața șarjei.

Spre deosebire de evoluția procesului de formare a  $TiB_2$ , analizele roentgenografice a unor probe incomplet reacționate nu pun în evidență apariția carbunii ca fază intermediară la sinteza  $ZrB_2$  pe această cale. Porțiuni ale șarjei in care temperatura maximă atinsă a fost inferioară celei de la suprafață constau din  $ZrB_2$  și  $ZrO_2$  netransformat. Această compoziție este vizibilă și la spectrul de difracție din fig.10.5.

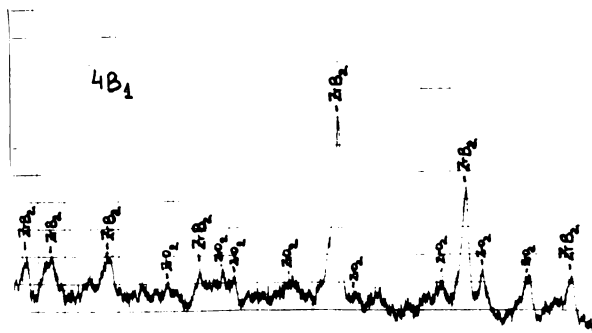


Fig.10.5. Spectrul de difracție a  $ZrB_2$  in curs de formare.

Deci la încălzirea amestecului  $ZrO_2 + B_2O_3 + C$ , carbura nu a fost semnalată ca etapă distinctă in procesul de reducere a oxidului

metalic. Intrucît în sistemul binar  $ZrO_2-C$ , în aceleași condiții se formează  $ZrC$ , absența acesteia în prezența borului se poate atribui transformării imediate a carburii în diborură, fapt determinat de reactivitatea scăzută a  $ZrO_2$  la temperaturi sub temperatura de formare a carburii.

Cu alte cuvinte, datorită inerției  $ZrO_2$  la temperaturi joase, temperatura de formare a carburii din oxid și a diborurii din carbură se apropie foarte mult, iar în condițiile prezenței borului, sistemul evoluează pînă la faza cea mai stabilă, diborura. Deci formarea  $ZrB_2$  decurge după schema:



În tabela 10.3. sînt cuprinse principalele linii din spectrul de difracție a compusului format, alături de valori date în literatură (Fișă ASTM 6-0610).

Tabela 10.3. Principalele linii din spectrul de difracție a  $ZrB_2$ .

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^\circ$ )		$d$ ( $\text{Å}$ )		$I$ (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	12,59	12,75	3,53	3,487	44	30
2	16,31	16,39	2,74	2,727	65	65
3	20,77	21,00	2,16	2,148	100	100
4	25,93	26,00	1,764	1,756	13	20
5	29,15	29,25	1,585	1,575	19	25

Și la această diborură, valorile echidistanțelor sînt în mod sistematic deplasate spre valori cu puțin mai mici decît cele din literatură.

#### 10.1.2.3. Sinteza $VB_2$ .

Formarea diborurii de vanadiu decurge în mod asemănător cu formarea diborurii de titan. După un tratament termic de 20 de minute în reactorul de grafit, stratul superior al amestecului s-a transformat integral în borură. Spectrul de difracție din fig.10.6. atestă prezența  $VB_2$  ca fază binară unică.

În interiorul șarjei s-a semnalat și aici prezența carburii ca etapă distinctă a procesului de reducere carbatermică. O probă supusă analizei roentgenografice (fig.10.7) prezintă liniile caracteristice a  $VB_2$  în curs de formare și a VC apărută intermediar.



Poziția exactă a liniilor de difracție caracteristice din spectrul  $\text{VB}_2$  este vizibilă în tabela 10.4, comparativ cu valori din literatură. (Fișă ASTM 8-118).

Tabela 10.4. Principalele linii din spectrul de difracție a  $\text{VB}_2$ .

Nr.	$\theta_{\text{Cu}}$ ( $^\circ$ )		d (Å)		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	14,68	14,70	3,05	3,033	25	30
2	17,22	17,27	2,59	2,592	70	65
3	22,87	22,91	1,976	1,977	100	100
4	30,87	30,96	1,497	1,496	20	25
5	34,75	34,94	1,316	1,344	11	20

#### 10.1.2.4. Sinteza $\text{NbB}_2$

După un tratament termic de 20 de minute, stratul superior al șarjei conține diborura de niobiu ca fază preponderentă, alături de resturi de  $\text{NBC}$  și grafit, cel din urmă provenind de la pereții reactorului. În fig.10.9, este redat spectrul de difracție a unei probe culese de la suprafața șarjei, aflată în contact direct cu capacul de grafit.

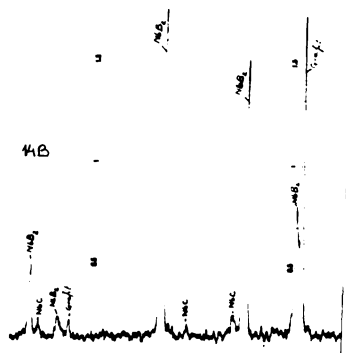


Fig.10.9. Spectrul de difracție a  $\text{NbB}_2$  obținut în laborator.

Analizând pe cale roentgenografică și stratul aflat pe fundul reactorului s-a pus în evidență un conținut de  $\text{NBC}$  apropiat de cel de  $\text{NbB}_2$ , resturi de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nereacționat și grafit în proporție ridicată. În fig.10.10, este redată roentgenograma înregistrată. Explicația conținutului ridicat de grafit în amestec cu produșii de reacție constă în aceea că s-a lucrat cu o cantitate





obținută foarte apropiată de cea a compusului  $NbB_2$ .

#### 10.1.2.5. Sinteza $TaB_2$ .

În cazul amestecului brut de compoziția indicată, un tratament termic de 25 de minute a condus la formarea diborurii de tantal roentgenografic pură, neînsoțită de alte faze, în stratul superior al șarjei. Analiza roentgenografică a unei probe a condus la spectrul de difracție prezentat în fig.10.11.

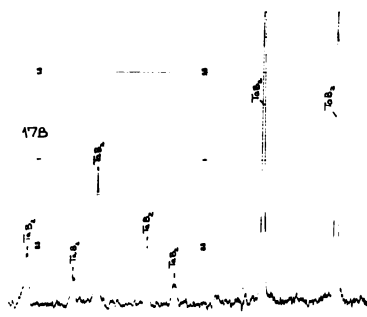


Fig.10.11. Spectrul de difracție a  $TaB_2$  obținută în laborator.

Analizând și o probă culeasă din straturi unde temperatura maximă atinsă a fost mai coborâtă, s-a pus în evidență formarea  $TaC$  ca produs intermediar al sintezei. În fig.10.12, este redat spectrul unei probe în care concentrația carburii este apropiată de cea a diborurii. Masa mai conține încă și  $Ta_2O_5$  neredus.

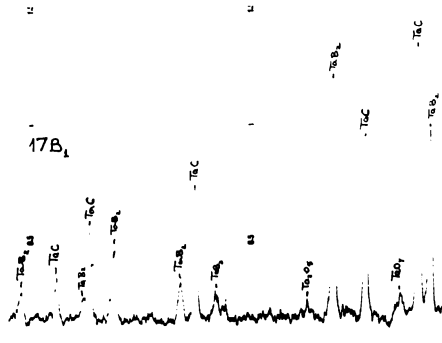


Fig.10.12. Spectrul de difracție a  $TaB_2$  în curs de formare (Miesul șarjei).

Analizând și stratul cel mai inferior al șarjei, unde temperaturile atinse au fost cele mai mici, s-au pus în evidență toate cele trei faze binare care redau evoluția formării diborurii din oxidul metalic:  $Ta_2O_5$  în curs de dispariție,  $TaC$  format

in concentrație ridicată și  $TaB_2$  în curs de apariție. Roentgenograma din fig.10.13, atestă această compoziție fazală.

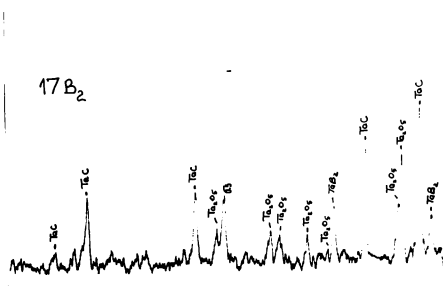
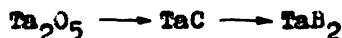


Fig.10.13.Spectrul de difracție a  $TaB_2$  în curs de formare (Stratul inferior al șarjei).

Deci etapele de formare a diborurii de tantal prin reducere carboterică a unui amestec de oxid metalic și  $B_2O_3$  în condițiile tratamentului termic aplicat sînt identice cu cele semnalate la diborura de niobiu:



În tabela 10.6, sînt cuprinse principalele linii din spectrul de difracție ale  $TaB_2$ , comparativ cu valorile date în literatură (Fișa ASTM 8-115).

Tabela 10.6.Principalele linii de difracție ale  $TaB_2$

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^\circ$ )		d ( $\text{\AA}$ )		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	29,88	30,08	1,545	1,5374	15	20
2	33,51	33,66	1,394	1,3901	25	45
3	35,06	35,36	1,339	1,3351	12	10
4	38,48	38,73	1,237	1,2316	15	20

#### 10.1.2.6.Sinteza $CrB_2$

Rezultatele obținute în cazul sistemului  $Cr_2O_3-B_2O_3-C$  indică un mecanism diferit de cele menționate pînă acum la formarea diborurilor. Sinteza  $CrB_2$  prezintă ca etape formarea  $Cr_2B_3$  și  $CrB$ , diborura apărînd astfel ca termen final al unei serii de compuși în care ridicarea temperaturii, în condițiile excesului de bor, favorizează îmbogățirea în bor. În fig.10.14, 10.15 și 10.16, se redau spectrele de difracție a 3 probe, culese la diferite adîncimi din volumul șarjei.

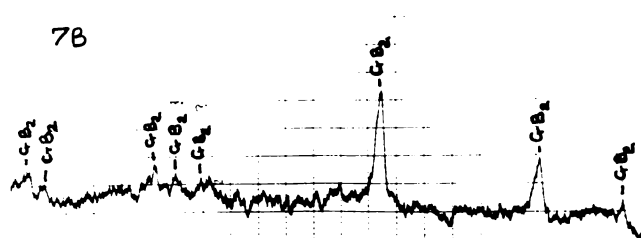


Fig.10.14.Spectrul de difracție a CrB<sub>2</sub> obținută (Stratul superior al șarjei).

Se constată că la suprafață, masa reacționată constă exclusiv din CrB<sub>2</sub> roentgenografic pur. O probă culeasă din miezul șarjei

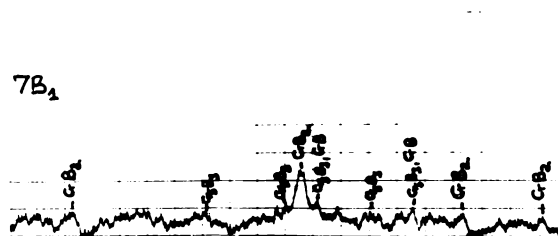


Fig.10.15.Spectrul de difracție a CrB<sub>2</sub> în curs de formare (Miezul șarjei).

este constituită din amestec de CrB<sub>2</sub>, CrB, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>, în timp ce stratul cel mai de jos prezintă alături de liniile celor trei boruri și o linie de crom metalic precum și linia grafitului nereacționat.

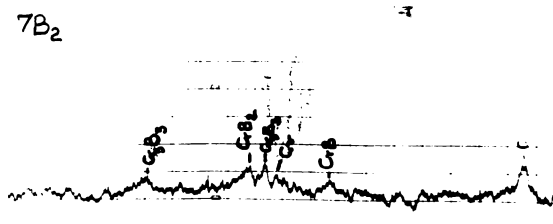


Fig.10.16.Spectrul de difracție a CrB<sub>2</sub> în curs de formare (Stratul inferior al șarjei).

Prin urmare, formarea CrB<sub>2</sub> poate fi redată schematic prin șirul de transformări:



Valorile precise ale unor linii din spectrul diborurii sînt cuprinse în tabela 10.7, alături de valori indicate în literatură (Figă ASTM 8-119).

Tabela 10.7. Principalele linii din spectrul de difracție a  $\text{CrB}_2$ .

Nr.	$\theta_{\text{Cu}} (^{\circ})$		$d (\text{Å})$		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	14,54	14,65	3,07	3,043	40	20
2	16,86	17,50	2,57	2,559	90	50
3	23,00	23,17	1,970	1,956	100	100
4	31,22	31,25	1,485	1,479	19	25

Se observă o deplasare sistematică a echidistanțelor planelor reticulare la compusul sintetizat spre valori cu puțin mai mici decât cele din literatură.

#### 10.1.2.7. Sinteza $\text{CrB}$ .

Pornind de la un amestec brut, în care anhidrida borică se află în proporție de 1/2 față de cantitatea folosită la sinteza  $\text{CrB}_2$ , se formează cantitativ  $\text{CrB}$  ca produs unic al reacției de temperaturi înalte. În fig. 10.17 și 10.18, sunt redată

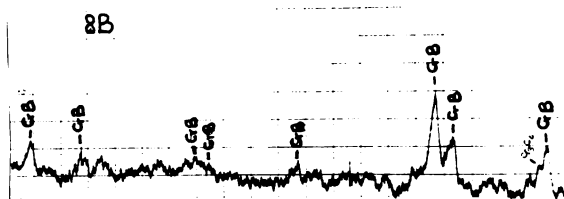


Fig. 10.17. Spectrul de difracție a  $\text{CrB}$  obținute. (Stratul superior al șarjei).

spectrele de difracție a unor probe culese la diferite înălțimi a volumului șarjei reactorului de grafit. Se constată că întreaga masă de reacție constă din  $\text{CrB}$  ca unică fază binară.

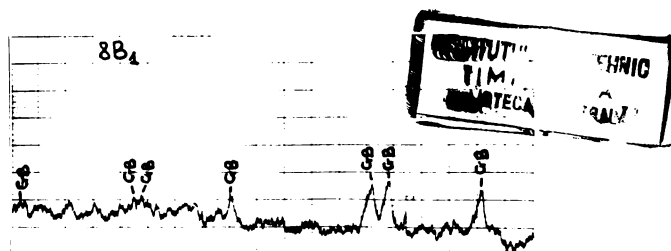


Fig. 10.18. Spectru de difracție de la sinteza  $\text{CrB}$ . (Miezul șarjei).

Deci în condițiile unui tratament termic identic, dar în prezența unui conținut de  $B_2O_3$  mai scăzut decât la sinteza  $CrB_2$ , evoluția transformărilor în amestecul de reactanți s-a oprit la faza  $CrB$ .

În tabela 10.8, se redau valorile citite cu precizie pentru principalele linii din spectrul de difracție a produsului format, alături de date din literatură (Fișă ASTM 9-361).

Tabela 10.8. Principalele linii din spectrul de difracție a fazei  $CrB$ .

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^\circ$ )		d ( $\text{\AA}$ )		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	23,06	23,10	1,965	1,9638	90	40
2	28,14	28,22	1,630	1,6295	40	15
3	35,98	36,09	1,311	1,3080	10	10
4	37,83	37,92	1,257	1,2537	15	20

Se observă și la această fază o deplasare sistematică a tuturor liniilor din spectrul de difracție spre valori cu puțin mai mici decât cele indicate în literatură.

#### 10.1.2.8. Sinteza $MoB$ .

În cazul sistemului  $MoO_3-B_2O_3-C$ , proporția de  $B_2O_3$  în amestecul inițial nu are o influență asupra rezultatelor calitative obținute în urma tratamentului termic. Singura fază binară semnalată ca produs final al transformărilor la temperaturi înalte a fost în toate cazurile monoborura,  $\alpha-MoB$ , ea fiind singura borură cu o stabilitate mai mare decât carbura  $Mo_2C$ .

După un tratament de 30 de minute în reactorul de grafit poros, un amestec de compoziția molară inițială  $1MoO_3:2B_2O_3:4C$  se transformă integral în zona temperaturilor maxime în  $\alpha-MoB$ . În fig.10.19, se redă spectrul de difracție a unei probe culese din stratul superior al șarjei reactorului.

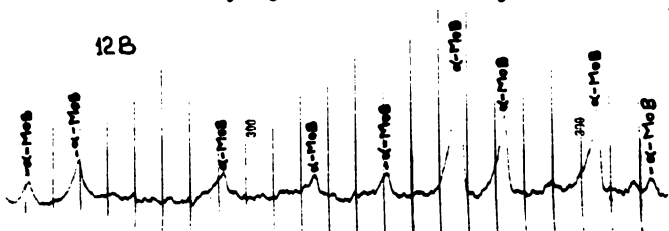


Fig.10.19. Spectrul de difracție a fazei  $\alpha-MoB$  obținute. (Stratul superior al șarjei).

Se observă că  $\alpha$ -MoB este unica fază binară prezentă. Analizând și probe culese la adâncimi diferite din volumul șarjei, s-a pus în evidență formarea  $\text{Mo}_2\text{C}$  ca produs intermediar în procesul de reducere. Spectrul de difracție a unei probe culese din miezul șarjei (fig.10.20) este compus din liniile celor 2 faze binare:  $\text{Mo}_2\text{C}$  și  $\alpha$ -MoB, prezente în concentrații aproximativ egale.

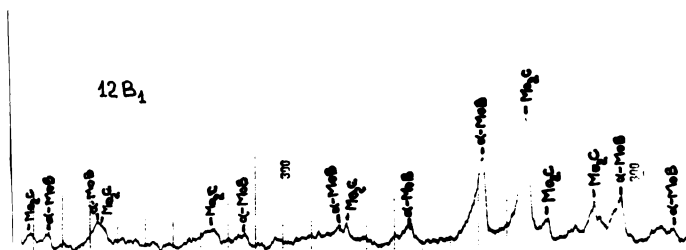


Fig.10.20. Spectru de difracție de la sinteza MoB. (Miezul șarjei).

O probă prelevată din stratul inferior al amestecului de reactanți, conține alături de  $\text{Mo}_2\text{C}$  prezent în proporție ridicată, cantități reduse de  $\alpha$ -MoB în curs de formare și Mo metalic în curs de dispariție. Spectrul de difracție redat în fig.10.21 ilustrează această compoziție fazală.

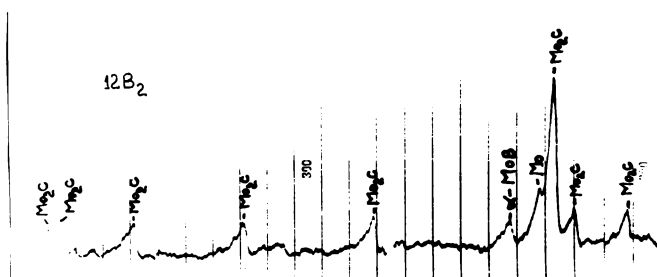
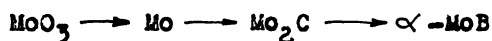


Fig.10.21. Spectru de difracție de la sinteza MoB. (Stratul inferior al șarjei).

Deci se constată că procesul de formare a  $\alpha$ -MoB prin încălzirea amestecului de reactanți la temperaturi înalte, percurge următoarele etape distincte:



Pentru o caracterizare mai completă a fazei  $\alpha$ -MoB s-a citit cu precizie poziția liniilor principale de difracție. Tabela 10.9, cuprinde rezultatul acestor citiri, alături de valorile date în literatură pentru acest compus. (Fișă ASTM 6-0636).

Tabela 10.9. Principalele linii din spectrul de difracție a fazei  $\alpha$ -MoB.

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^{\circ}$ )		d (Å)		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	29,79	29,78	1,560	1,5514	30	30
2	35,05	35,04	1,342	1,3419	30	20
3	36,96	36,88	1,285	1,2838	20	15
4	38,00	37,96	1,253	1,2526	20	15

Si la această borură se observă la produsul de sinteză o ușoară deplasare a tuturor liniilor spre valori mai mici, față de echidistanțele date în literatură.

#### 10.1.2.9. Sinteza $W_2B_5$ .

În cazul sistemului  $WO_3$ - $B_2O_3$ -C, evoluția reacțiilor la temperaturi înalte conduce la formarea unei singure boruri,  $\epsilon$ - $W_2B_5$ , mai stabilă decât carbura de wolfram. Temperatura de formare a carburii fiind foarte ridicată și apropiată de cea la care ia naștere borura, analizele roentgenografice a amestecului reacționat nu pun în evidență carbura ca etapă distinctă a procesului. În fig.10.22, se redă spectrul de difracție a unei probe aproape complet reacționate. Se observă prezența fazei

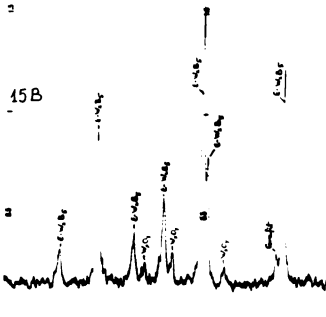


Fig.10.22. Spectrul de difracție a  $\epsilon$ - $W_2B_5$  formată.

$\epsilon$ - $W_2B_5$  în concentrație predominantă alături de resturi de oxid metalic și carbon. O probă culeasă din straturi mai adânci ale reactorului conține oxidul metalic în proporție mai ridicată și implicit mai mult carbon nereacționat. Spectrul de difracție din fig.10.23, ilustrează acest stadiu al procesului de formare a borurii. S-a notat cu  $W_xO_y$  oxidul metalic de un grad de oxida-



dare variabil, inferior oxidului  $WO_3$ .

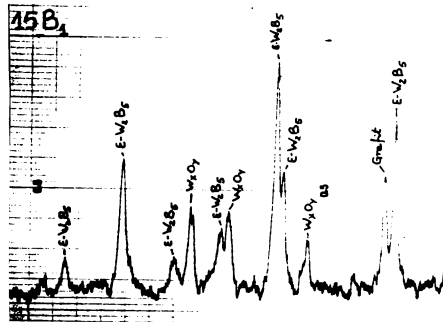


Fig.10.23.Spectru de difracție de la sinteza  $W_2B_5$ .  
(Miezul șarjei).

În consecință, formarea borurii de wolfram,  $\epsilon-W_2B_5$  se desfășoară după următoarea schemă:



Deci, în mod asemănător cu formarea diborurii de zirconiu, carbura metalică nu apare ca etapă distinctă a procesului.

În tabela 10.10, se redau principalele linii de difracție ale borurii obținute, comparativ cu valori din literatură. (Fișă ASTM 6-0243).

Tabela 10.10.Principalele linii din spectrul de difracție a  $W_2B_5$ .

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^\circ$ )		d ( $\text{\AA}$ )		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	20,00	20,04	2,254	2,2496	50	50
2	21,79	21,89	2,073	2,0668	20	25
3	24,03	24,08	1,891	1,8884	70	80
4	31,10	31,18	1,491	1,4890	100	50

Se observă și la acest compus o ușoară deplasare a tuturor liniilor de difracție spre valori mai mici decât cele indicate în literatură.

#### 10.1.2.10.Sinteză $UB_4$ .

Studii preliminare efectuate asupra maselor sistemului  $UO_3-B_2O_3-C$  au arătat că numai în prezența unui exces de  $B_2O_3$  mai ridicat decât în cazul sintezelor precedente la naștere cantitativ faza  $UB_4$ . Acest exces este de cca.500% față de cantitatea stoechiometrică.

Încălzind amestecul de compoziția  $1\text{UO}_3 + 1\text{OB}_2\text{O}_3 + 2\text{OC}$  timp de 20 minute în reactorul de grafit, stratul superior al șarjei s-a transformat integral în  $\text{UB}_4$ . Analiza roentgenografică (fig. 10.24, indică prezența acestei boruri ca fază binară unică în produsul de reacție.

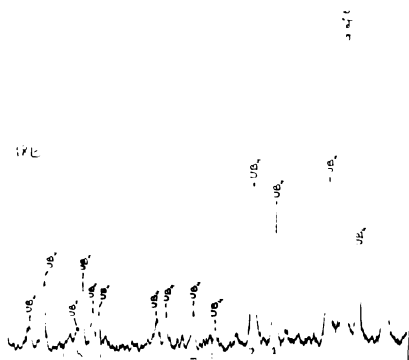


Fig.10.24.Spectrul de difracție a fazei  $\text{UB}_4$  obținută.

Analizând și straturi inferioare ale șarjei s-a constatat că miezul amestecului de reactanți conține două faze binare,  $\text{UB}_4$  și  $\text{UO}_2$ , în concentrație aproximativ egală. Spectrul de difracție din fig.10.25, a pus în evidență această compoziție fazală.

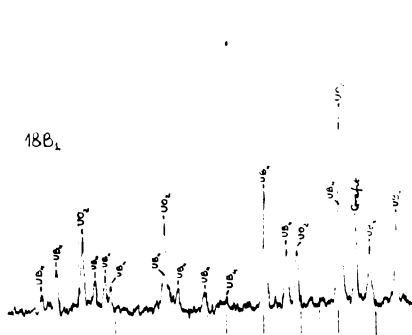


Fig.10.25.Spectru de difracție de la sinteza  $\text{UB}_4$ .  
(Miezul șarjei).

Stratul cel mai de jos al șarjei nu conține decât cei doi oxizi metalici ca faze cristaline:  $\text{UO}_3$  în curs de dispariție și  $\text{UO}_2$  format în concentrație ridicată. Borura încă nu a apărut la temperatura atinsă aici.

În fig.10.26, se redă spectrul de difracție înregistrat pe o probă prelevată de pe fundul reactorului.

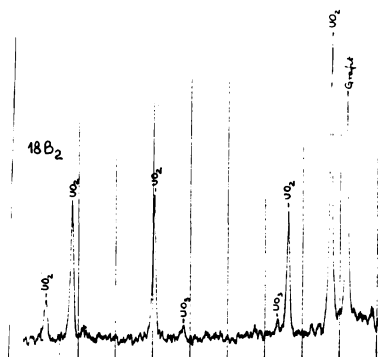


Fig.10.26.Spectru de difracție de la sinteza  $UB_4$ .  
(Stratul inferior al șarjei).

Deci etapele distincte ale procesului de formare a  $UB_4$  în condițiile tratamentului termic aplicat constau în reducerea oxidului  $UO_3$  la  $UO_2$  la temperaturi relativ joase și formarea  $UB_4$  la temperaturi înalte. Nu s-a semnalat apariția unei carburi de uraniu ca fază intermediară.

Asupra produsului de sinteză,  $UB_4$  s-a efectuat o măsurare cu precizie a principalelor linii de difracție. Valorile obținute sînt cuprinse în tabela 10.11, alături de valori găsite pentru acest compus în literatură. (Fișă ASTM 5-0663).

Tabela 10.11.Principalele linii din spectrul de difracție a fazei  $UB_4$ .

Nr.	$\theta_{Cu}$ ( $^\circ$ )		d ( $\text{Å}$ )		I (%)	
	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.
1	16,95	16,95	2,64	2,6442	70	70
2	18,08	18,14	2,48	2,4746	100	90
3	21,28	21,34	2,12	2,1171	27	25
4	27,27	27,23	1,68	1,6838	40	25

Se constată o apropiere bună între valori, ceea ce indică pentru compusul obținut o stoechiometrie identică cu cea a fazei  $UB_4$ , preparată prin sinteză directă în vid.

#### 10.2.Obținerea borurilor în condiții industriale.

Sintezele efectuate la scară de laborator, folosind drept sursă de temperaturi înalte arcul de plasmă, au condus la cantități mici de material, de ordinul gramelor. Studiile efectuate în condiții industriale au avut ca scop testarea unei surse

termice de capacitate ridicată și cu un preț de cost mai redus, în vederea obținerii unor cantități industriale de boruri refractare. Procedeele aplicate au pornit de la rezultatele obținute la scară de laborator, folosindu-se acele compoziții de amestecuri brute, care au condus la un produs de sinteză roentgenografic pur. Sinteza în condiții industriale s-a studiat pe diborurile care pînă în prezent au dobîndit cea mai mare însemnătate practică:  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $VB_2$  și  $CrB_2$ . Încălzirea amestecului de reactanți (oxid metalic, anhidridă borică și carbon elementar) s-a realizat în creuzete de grafit închise etanș, de o capacitate de cca. 5 kg. Încălzirea maselor brute s-a efectuat în două variante: o serie de creuzete s-a așezat în electrodul cuptorului de sinteză SiC ("Carbochim" Cluj-Napoca), iar o altă serie în cuptorul electric de grafitare a electrozilor de cărbune. (Aceeași întreprindere).

#### 10.2.1. Obținerea borurilor în cuptorul electric de SiC.

Sarjele introduse în electrodul acestui cuptor nu puteau fi supuse altui tratament termic decît celui prescris de tehnologia fabricării carborundului, deoarece lipsește posibilitatea de a scoate pe parcurs probe din cuptor. Astfel toate masele încărcate au suferit un ciclu termic de 96 de ore, cu un palier de 10 ore la cca.  $3000^{\circ}C$ . În aceste condiții, creuzetele de grafit au fost puternic corodate și parțial distruse. Drept urmare, produșii de reacție prezentau un conținut ridicat de grafit și de  $\beta$ -SiC. În fig. 10.27, 10.28, 10.29 și 10.30, se redau spectrele de difracție a unor probe luate din amestecurile reacționate, înainte de îndepărtarea grafitului.

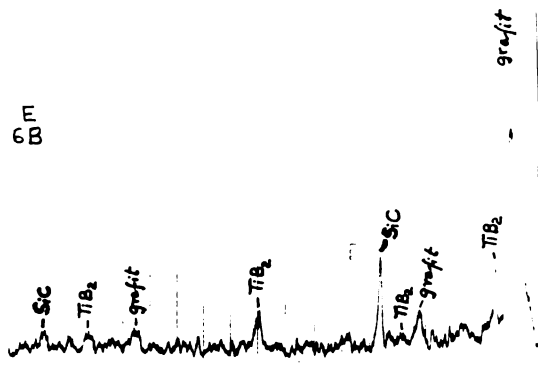


Fig. 10.27. Spectru de difracție de la sinteza  $TiB_2$  în cuptorul de SiC.

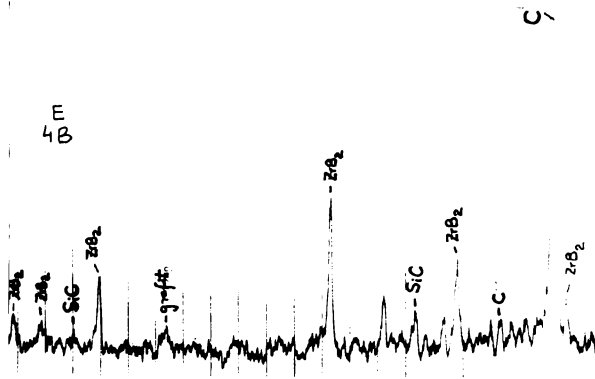


Fig.10.28.Spectru de difracție de la sinteza ZrB<sub>2</sub> în cuptorul de SiC.

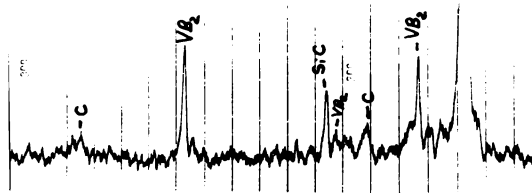


Fig.10.29.Spectru de difracție de la sinteza VB<sub>2</sub> în cuptorul de SiC.

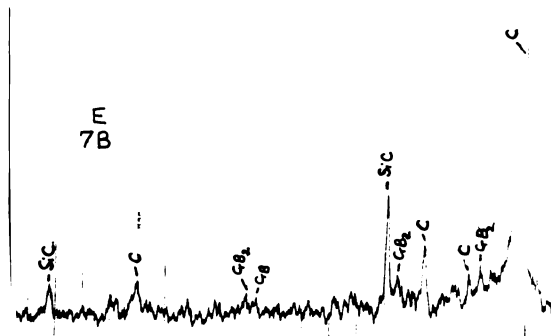


Fig.10.30.Spectru de difracție de la sinteza CrB<sub>2</sub> în cuptorul de SiC.

Se observă că diborurile de zirconiu și vanadiu sînt prezente în concentrație mult mai ridicată decît cele de titan și crom. Cele două din urmă sînt însoțite de cantități foarte mari de SiC, alături de excesul de grafit.

În vederea îndepărtării grafitului s-a aplicat procedeul bazat pe folosirea petrolului ca agent de flotație. S-a reușit astfel o eliminare completă a grafitului din amestec, așa cum se observă din spectrele de difracție redată în fig.10.31, 10.32, 10.33 și 10.34. Se remarcă însă că o dată cu îndepărtarea grafitului a fost antrenată și o parte din borură, iar ca urmare concentrația SiC în amestec a devenit mai ridicată decît cea a borurilor.

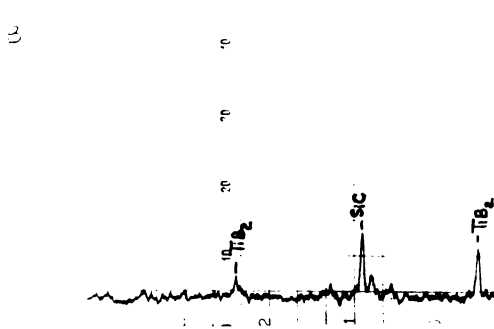


Fig.10.31. Spectrul de difracție a  $TiB_2$ , obținută în cuptorul de SiC (după îndepărtarea grafitului).

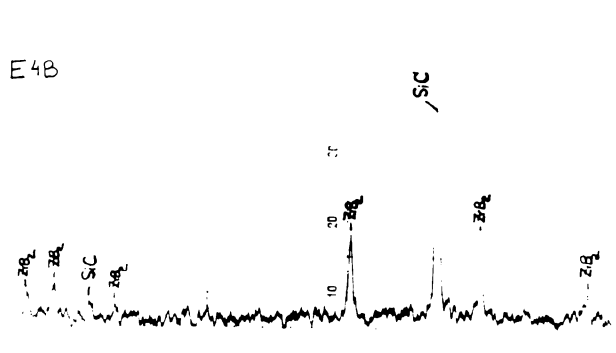


Fig.10.32. Spectrul de difracție a  $ZrB_2$ , obținută în cuptorul de SiC (după îndepărtarea grafitului).

Separarea amestecului de borură metalică și carbură de siliciu poate fi realizată pe baza diferențelor dintre densitățile borurilor ( $TiB_2$ :4,50;  $ZrB_2$ :6,17;  $VB_2$ :5,28;  $CrB_2$ :5,22) și cea a carburii ( $SiC$ :3,211 g/cm<sup>3</sup>).

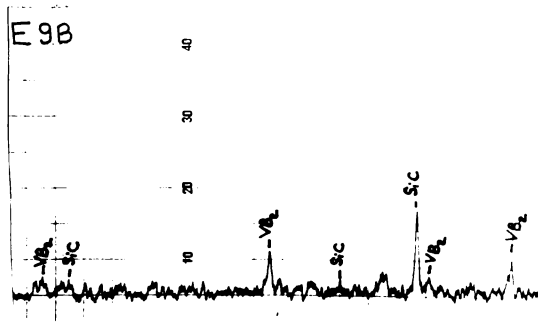


Fig.10.33.Spectrul de difracție a  $VB_2$ , obținută în cuptorul de SiC (după îndepărtarea grafitului).



Fig.10.34.Spectrul de difracție a  $CrB_2$ , obținută în cuptorul de SiC (după îndepărtarea grafitului).

### 10.2.2.Obținerea borurilor în cuptorul electric de grafitare a electrozilor.

#### 10.2.2.1.Modul de lucru.

Cuptoarele electrice de grafitare sau "coacere" a electrozilor din cadrul fabricii "Carbochim" Cluj-Napoca funcționează cu încălzire prin rezistența directă a șarjei. Temperatura atinge aproximativ  $2000^{\circ}C$ , valoare maximă ce se menține timp de câteva zile. Atmosfera în interiorul șarjei este puternic reductoare.

Pentru a avea posibilitatea de efectuare a unor tratamente termice de durată mai scurtă în acest cuptor, la încărcare s-au introdus un rând de trei tuburi cilindrice de grafit în șarjă, astfel încât un capăt deschis al tuburilor să se afle în zona temperaturilor maxime și un capăt să fie accesibil din exterior. Prin intermediul acestor tuburi, probele de amestecuri

brute au putut fi introduse direct în zona de temperatură maximă a cuptorului și menținute un timp strict limitat. Încercările preliminare au indicat pentru temperatura de 2000°C un timp de 1 oră, necesar pentru reducerea cantitativă a oxidului metalic și formarea borurii respective.

Amestecurile brute s-au așezat în creuzete de grafit, fixate prin înșurubare de capătul unor sonde din grafit, de o lungime corespunzătoare.

În vederea studiului formării borurilor refractare la temperatura de 2000°C, s-au pregătit 3 serii de amestecuri brute. Prima serie a avut compoziția identică cu amestecurile folosite la sintezele în arc de plasmă. O altă serie de amestecuri brute au conținut fluorură acidă de amoniu,  $NH_4F.HF$  în raportul molar 0,1  $NH_4F.HF:1Me$ , iar a treia serie avea un conținut de fluorură în proporția molară 0,2  $NH_4F.HF:1Me$ . În tabela 10.12 se redau compozițiile molare a tuturor amestecurilor pregătite.

Tabela 10.12. Compoziția molară a amestecurilor inițiale.

Notăția	Borura vizată	Compoziția molară			
		Oxid metalic	$B_2O_3$	C	$NH_4F.HF$
S6B	$TiB_2$	1	4	7	-
SA <sub>1</sub> 6B	$TiB_2$	1	4	7	0,1
SA <sub>2</sub> 6B	$TiB_2$	1	4	7	0,2
S4B	$ZrB_2$	1	4	8	-
SA <sub>1</sub> 4B	$ZrB_2$	1	4	8	0,1
SA <sub>2</sub> 4B	$ZrB_2$	1	4	8	0,2
S9B	$VB_2$	1	8	14	-
SA <sub>1</sub> 9B	$VB_2$	1	8	14	0,1
SA <sub>2</sub> 9B	$VB_2$	1	8	14	0,2
S7B	$CrB_2$	1	8	14	-
SA <sub>1</sub> 7B	$CrB_2$	1	8	14	0,1
SA <sub>2</sub> 7B	$CrB_2$	1	8	14	0,2

Adăugarea fluorurii s-a efectuat după calcinarea amestecurilor brute la 1000°C. S-a considerat că în decursul tratamentului termic în cuptor, fluorura va avea rol de mineralizator.



prin corodarea superficială a oxidului metalic și ușurarea procesului de reducere carbotermică.

10.2.2.2. Rezultate și concluzii.

După cum se observă din spectrele de difracție prezentate în fig.10.35, 10.36, 10.37 și 10.38, la amestecurile de reactanți fără conținut de fluorură, a dispărut în urma tratamentului termic de 1 oră la 2000°C atât oxidul cât și carbura metalică. Alături de liniile aparținând grafitului în exces au apărut la fiecare masă liniile caracteristice diborurilor în cauză.

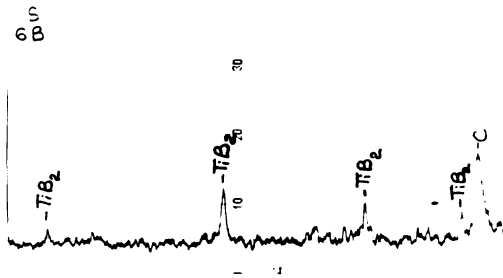


Fig.10.35. Spectrul de difracție a masei 6B reacționată

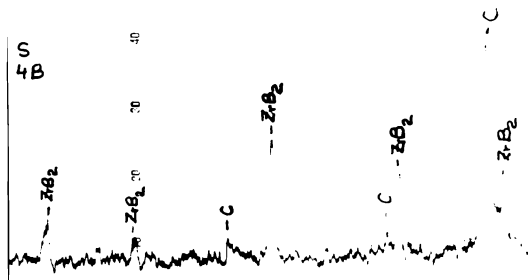


Fig.10.36. Spectrul de difracție a masei 4B reacționată.

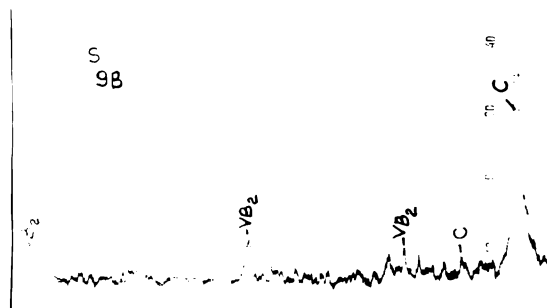


Fig.10.37. Spectrul de difracție a masei 9B reacționată.

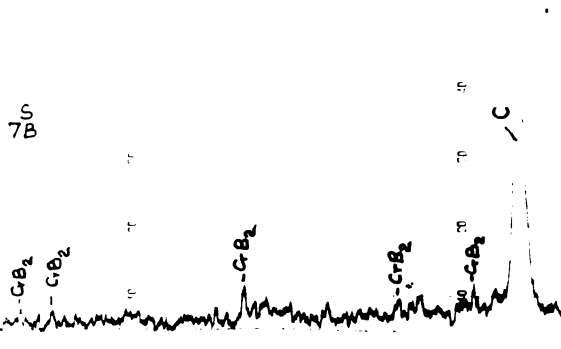


Fig.10.38.Spectrul de difracție a masei S7B reacționată.

Intensitatea acestor linii este relativ redusă, în raport cu intensitatea liniilor grafitului, ceea ce denotă o dezvoltare redusă a cristalelor de borură și prezența acestora în concentrație relativ mică. Comparând între ele compozițiile celor 4 mase reacționate, se observă că  $ZrB_2$  și  $TiB_2$  s-au format în proporția cea mai ridicată, în timp ce  $VB_2$  și îndeosebi  $CrB_2$  au luat naștere în proporție foarte redusă.

Analizând pe cale roentgenografică și masele reacționate cu adăug de 0,1 mol  $NH_4F.HF$  s-a constatat prezența unei proporții de borură mult mai ridicată în comparație cu excesul de grafit. Spectrele de difracție redată în fig.10.39, 10.40, 10.41 și 10.42 reflectă această compoziție fasală.



Fig.10.39.Spectrul de difracție a masei SA16B reacționată.



Fig.10.40.Spectrul de difracție a masei SA14B reacționată.

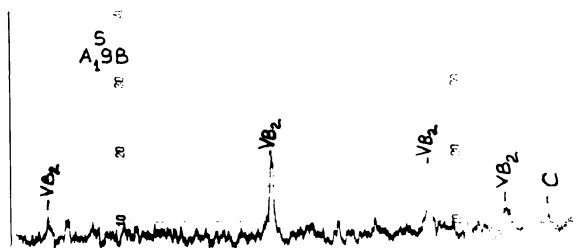


Fig.10.41.Spectrul de difracție a masei SA<sub>19</sub>B reacționată.

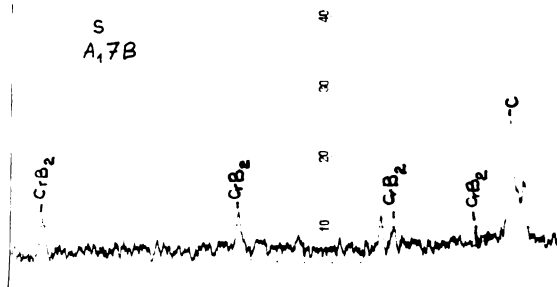


Fig.10.42.Spectrul de difracție a masei SA<sub>17</sub>B reacționată.

Comparind între ele cele 4 spectre se constată doar în cazul CrB<sub>2</sub> prezența unei proporții mai mari de grafit și în consecință intensități mai reduse a liniilor aparținând borului.

Deci în prezența fluorurii acide de amoniu în proporția indicată, cele 4 diboruri s-au format cu un randament mult îmbunătățit, produșii de sinteză fiind bine cristalizați și aproape lipsiți de grafit nereacționat.

La masele cu adăus de 0,2 mol NH<sub>4</sub>F.HF/1 mol Me s-a constatat din nou o impurificare mai accentuată cu grafit în urma tratamentului termic. Acest fapt se atribuie unei corodări mai intense a pereților creusetului la difuzarea prin ele a compușilor volatili cu fluor. (Fig.10.43, 10.44, 10.45 și 10.46).

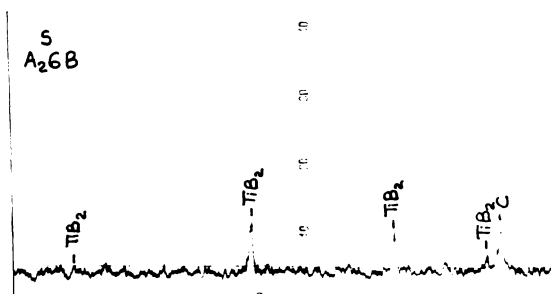


Fig.10.43.Spectrul de difracție a masei SA<sub>26</sub>B reacționată.

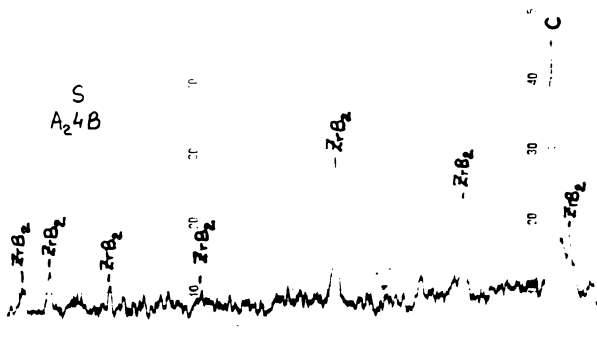


Fig.10.44.Spectrul de difracție a masei SA<sub>2</sub>4B reacționată.

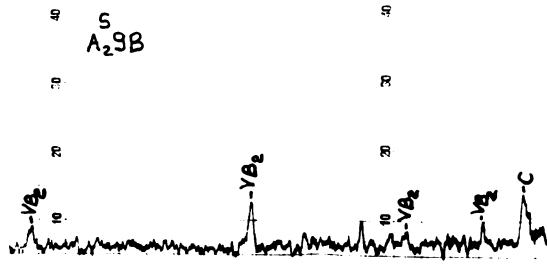


Fig.10.45.Spectrul de difracție a masei SA<sub>2</sub>9B reacționată.

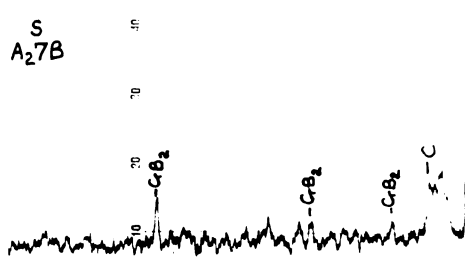


Fig.10.46.Spectrul de difracție a masei SA<sub>2</sub>7B reacționată.

Prin urmare, lucrările efectuate și rezultatele obținute în condiții industriale conduc la următoarele concluzii:

- diborurile de Ti, Zr, V și Co se pot obține prin reducerea carboterică a amestecului de oxid metalic și anhidridă borică, în atmosferă puternic reductoare, în reactoare de grafit închise etanș;

- la o temperatură de 2000°C, timpul de o oră este suficient pentru transformarea completă a oxizilor metalici în boruri pentru toate cazurile studiate;

- NH<sub>4</sub>F.HF folosită ca mineralizator în proporție de 0,1 mol/1 mol Me conduce la creșterea randamentului procesului

de formare a borurilor și în consecință permite scurtarea timpului de reacție.

### 10.3. Concluzii generale privind formarea borurilor refractare.

Borurile metalelor tranziționale din grupele 4, 5 și 6 a sistemului periodic se formează la încălzirea unui amestec de oxid metalic,  $B_2O_3$  și C în reactoare de grafit, închise etanș. Prin pereții poroși a acestor reactoare se elimină ușor CO și se împiedică volatilizarea  $B_2O_3$  la temperaturi joase.

Folosind la scară de laborator arcul de plasmă ca sursă de temperaturi înalte, s-au obținut în stare roentgenografică pură, următoarele boruri:  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $VB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $CrB_2$ ,  $CrB$ ,  $MoB$ ,  $W_2B_5$ ,  $UB_4$ .

În condiții industriale, folosind drept surse termice cuptoare electrice cu rezistență, s-au obținut diborurile de: Ti, Zr, V și Cr, impurificate cu grafit.

Deci, metoda de obținere a borurilor prin reducerea sub vid a oxizilor metalici și de bor cu carbon, a fost înlocuită cu succes prin reducerea carbotermică a oxizilor în reactoare închise de grafit, încălzite electric. Acest fapt înseamnă o simplificare hotărâtoare a tehnologiei acestor materiale.

Sintezele efectuate la scară de laborator au permis să se stabilească prin analize roentgenografice etapele distincte în procesul de formare a borurilor refractare, având o stabilitate termică mai bună decât carburile respective.

În tabela 10.13, sînt cuprinse fazele inițiale, intermediare și finale puse în evidență la formarea borurilor.

Deci în cazul borurilor:  $TiB_2$ ,  $VB_2$ ,  $NbB_2$ ,  $TaB_2$  și  $MoB$  a apărut ca etapă distinctă a procesului de reducere la temperaturi înalte carbura cea mai stabilă a metalului respectiv:  $TiC$ ,  $VC$ ,  $NbC$ ,  $TaC$ ,  $Mo_2C$ .

Nu s-a semnalat apariția carburilor în cazul borurilor de Zr, W și U, ultimele două luînd naștere în urma reducerii oxizilor de valență superioară la o treaptă de oxidare inferioară.

În cazul borurilor de crom și molibden s-a pus în evidență și metalul elementar, ca etapă distinctă a procesului de reducere.

Borurile de crom se formează cantitativ, în funcție de concentrația  $B_2O_3$  în amestecul inițial.

Tabela 10.13. Etapele distincte a transformării oxizilor metalici în boruri, prin reducere de carbon, în prezența  $B_2O_3$ .

Oxidul metalic	Faze intermediare	Borura formată
$TiO_2$	TiC	$TiB_2$
$ZrO_2$	-	$ZrB_2$
$V_2O_5$	$V_2O_3$ , VC	$VB_2$
$Nb_2O_5$	NbC	$NbB_2$
$Ta_2O_5$	TaC	$TaB_2$
$Cr_2O_3$	Cr, $Cr_5B_3$ , CrB	$CrB_2$
$Cr_2O_3$	Cr, $Cr_5B_3$	CrB
$MoO_3$	Mo, $Mo_2C$	MoB
$WO_3$	$W_xO_y$	$W_2B_5$
$UO_3$	$UO_2$	$UB_4$

La majoritatea borurilor formate s-a constatat o ușoară deplasare a liniilor de difracție (d) spre valori mai mici decât cele indicate în literatură. ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $CrB_2$ , CrB, MoB,  $W_2B_5$ ).

**11. STUDII ROENTGENOSTRUCTURALE ASUPRA  
BORURILOR OBTINUTE**

Reluind și în cazul borurilor analizele difractometrice cu viteză mică a goniometrului și citire directă a unghiurilor de interferență, s-au determinat cu precizie constantele de rețea a acestor faze. Rezultatele măsurătorilor și a calculelor efectuate se redau succint în tabelele de mai jos.

Tabela 11.1. Parametrii reticulari a  $TiB_2$  (P6/mmm) obținută.

Nr. d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați, Å:
1	3,202	001	$a_0 = 3,022$  $c_0 = 3,203$
2	2,607	010	
3	2,018	011	
4	1,607	002	
5	1,509	110	
6	1,3676	111	
7	1,309	020	

Tabela 11.2. Parametrii reticulari a  $ZrB_2$  (P6/mmm) obținută.

Nr. d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați:
1	3,487	001	$a_0 = 3,212 \text{ Å}$  $c_0 = 3,555 \text{ Å}$
2	2,727	010	
3	2,148	011	
4	1,756	002	
5	1,575	110	
6	1,475	111	
7	1,438	020	

Tabela 11.3. Parametrii reticulari a  $VB_2$  (P6/mmm) obținută.

Nr. d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați:
1	3,033	001	$a_0 = 2,995 \text{ Å}$  $c_0 = 3,037 \text{ Å}$
2	2,592	010	
3	1,977	011	
4	1,496	110	
5	1,344	111	
6	1,316	020	
7	1,191	021	

Tabela 11.4. Parametrii reticulari a  $NbB_2$  ( $P6/mmm$ ) obținută.

Nr	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați:
1	2,0901	101	0,2289	$a_0 = 3,098 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,272 \text{ \AA}$
2	1,5617	110	0,4155	
3	1,4019	110	0,5088	
4	1,3659	200	0,5536	

Tabela 11.5. Parametrii reticulari a  $TaB_2$  ( $P6/mmm$ ) obținută.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați:
1	1,5347	110	0,4231	$a_0 = 3,075 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,248 \text{ \AA}$
2	1,3901	111	0,5175	
3	1,3351	200	0,5641	
4	1,2316	201	0,6593	

Tabela 11.6. Parametrii reticulari a  $CrB_2$  ( $P6/mmm$ ) obținută.

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați:
1	3,043	001	0,1080	$a_0 = 2,936 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,081 \text{ \AA}$
2	2,559	010	0,1527	
3	1,956	011	0,2614	
4	1,555	002	0,4136	
5	1,479	110	0,4572	
6	1,328	111	0,5670	
7	1,263	020	0,6269	

Tabela 11.7. Parametrii reticulari a  $\alpha$ - $MoB$  ( $I4/amd$ ) obținută:

Nr.	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați:
1	1,5514	200	0,4155	$a_0 = 3,101 \text{ \AA}$ $c_0 = 16,992 \text{ \AA}$
2	1,3419	110	0,5553	
3	1,2838	215	0,6067	
4	1,2526	208	0,6373	

Tabela 11.8. Parametrii reticulari a  $CrB$  ( $Cmcm$ ) obținută.

Nr	d (Å)	hkl	1/d <sup>2</sup>	Parametrii calculați:
1	1,9638	040	0,2593	$a_0 = 2,967 \text{ \AA}$
2	1,6295	041	0,3766	$b_0 = 7,852 \text{ \AA}$
3	1,3080	060	0,5845	$c_0 = 2,918 \text{ \AA}$
4	1,2537	151	0,6362	



Tabela 11.9. Parametrii reticulari a  $UB_4$  (P4/mbm) obținută.

Nr. d (Å)	hkl	$1/d^2$	Parametrii calculați.
1	2,9626	201	0,1432 $a_0 = 7,081 \text{ Å}$
2	2,2746	211	0,1633 $c_0 = 3,967 \text{ Å}$
3	2,1101	221	0,2231
4	1,6830	212	0,3527

Pentru a oferi o imagine de ansamblu asupra rezultatelor determinărilor structurale, în tabela 11.10, se redau parametrii reticulari stabiliți pe cale experimentală, alături de valori indicate în literatură pentru compușii respectivi.

Tabela 11.10. Constantele de rețea a borurilor formate.

Borura	Parametru	Valori	
		experimentale	din literatură
		Fise ASTM	Alte surse
TiB <sub>2</sub>	$a_0$	3,022	3,028
	$c_0$	3,203	3,228
ZrB <sub>2</sub>	$a_0$	3,212	3,169
	$c_0$	3,555	3,530
VB <sub>2</sub>	$a_0$	2,995	2,998
	$c_0$	3,037	3,060
NbB <sub>2</sub>	$a_0$	3,098	3,100
	$c_0$	3,272	3,300
TaB <sub>2</sub>	$a_0$	3,075	3,078
	$c_0$	3,248	3,265
CrB <sub>2</sub>	$a_0$	2,936	2,972
	$c_0$	3,081	3,069
CrB	$a_0$	2,967	2,969
	$b_0$	7,852	7,858
	$c_0$	2,918	2,932
MoB	$a_0$	3,101	3,105
	$c_0$	16,992	16,970
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	$a_0$	2,970	2,982
	$c_0$	13,656	13,870
UB <sub>4</sub>	$a_0$	7,081	7,075
	$c_0$	3,967	3,979

Din datele tabelii 11.10, se observă că la toate borurile formate, parametrii reticulari sînt apropiați de valorile indicate în literatură, (ceea ce pledează pentru compoziții apropiate de cele teoretice) prezentînd totodată o ușoară deplasare a constantelor de rețea (cu cîteva sutimi de Å). Această contracție este mai accentuată după direcția axei C.

Totuși diferențele observate (cîteva sutimi de Å) depășesc erorile instrumentale.

## 12. COMPORTAREA TERMICA A BORURILOR OBTINUTE.

Intrucit borurile s-au obtinut in prezenta carbonului și in majoritatea cazurilor prin intermediul carburilor, este necesar să se urmărească prezenta carbonului fin divizat in masa borurilor. Metoda experimentală adecvată, folosită și la carburi, este cea termogravimetrică, care prin sensibilitatea ei poate să pună in evidență cantități mici de carbon, nedecelabil pe cale roentgenografică. Urmărindu-se termogramele din fig.12.1 - 12.5, se observă o asemănare pronunțată in alura curbelor T-G, indiferent de borura cercetată. Termogramele pun in evidență o scădere de greutate care incepe in jur de  $100^{\circ}$ , urmată de un palier a cărui extindere depinde intr-o măsură oarecare de metalul prezent.

Palierul este urmat de o creștere de greutate, pentru ca depășirea unei anumite temperaturi limită să ducă la o nouă scădere.

Corelând procesele evidențiate cu datele curbei DTA, o interpretare univocă se poate da, doar porțiunii curbei T-G corespunzătoare creșterii de greutate. Ea corespunde oxidării borurii pulverulente la oxid metalic și  $B_2O_3$ , printr-o reacție exotermă.

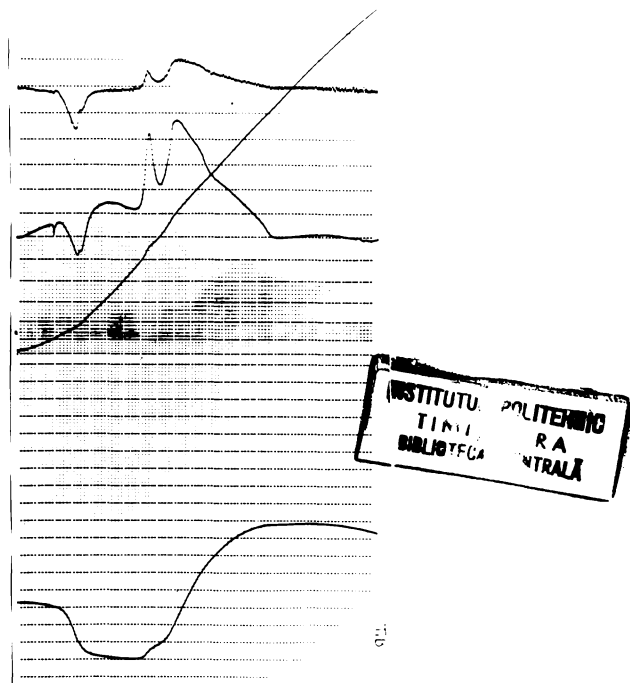


Fig.12.1. Termograma descompunerii  $TiB_2$ .

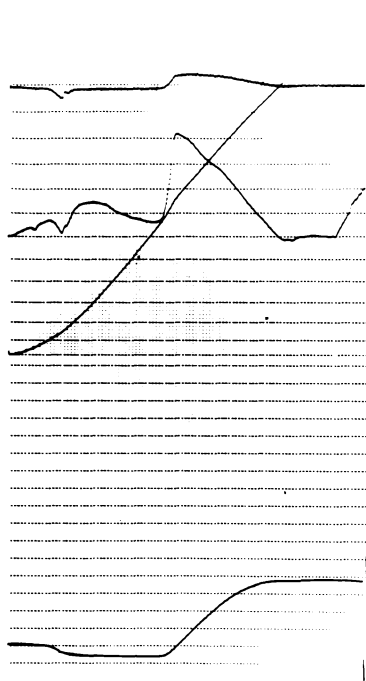


Fig.12.2.Ternograma descompunerii  $ZrB_2$ .

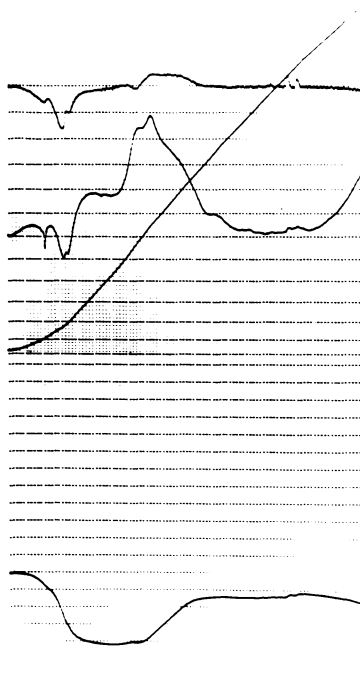


Fig.12.3.Ternograma descompunerii  $VB_2$ .

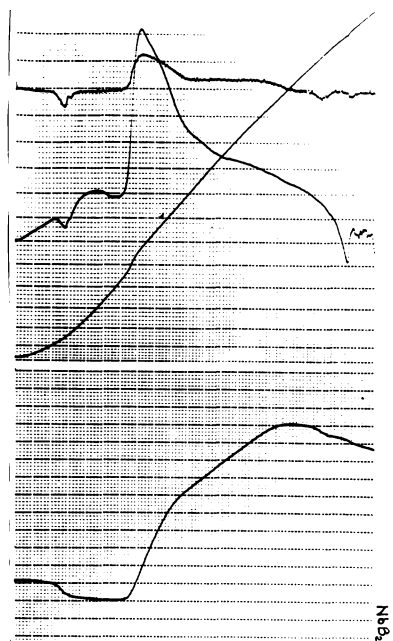


Fig.12.4. Termograma descompunerii NbB<sub>2</sub>.

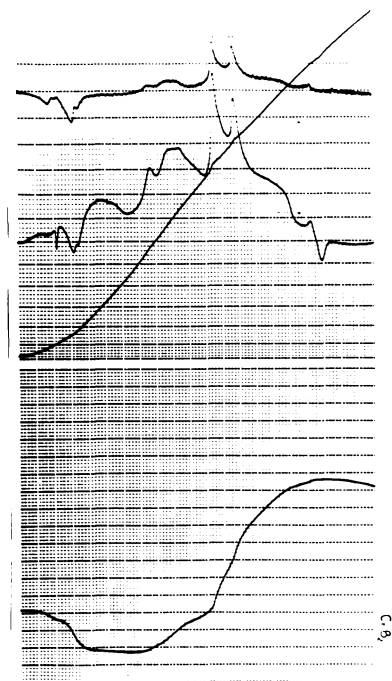


Fig.12.5. Termograma descompunerii CrB<sub>2</sub>.

In legătură cu acest proces ar fi de remarcat existența unor trepte la majoritatea borurilor cercetate, evidențiate atât prin DTA cit și prin curba T-G.

Interpretarea de mai sus a creșterii de greutate este confirmată de roentgenogramele produsului obținut la sfârșitul determinării (1500°C) precum și de spectrele IR ale aceluiași masă.

Roentgenogramele din fig.12.6 - 12.10, prezintă liniile  $B_2O_3$  cristalin și a oxizilor metalici de valență superioară,

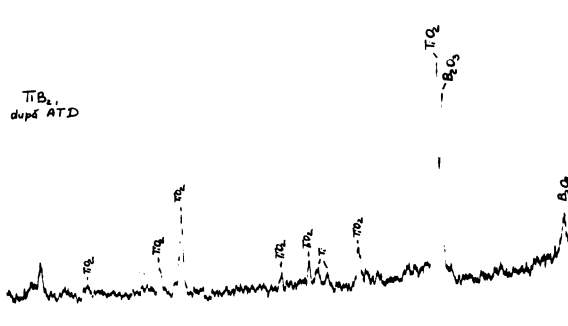


Fig.12.6. Roentgenograma produșilor de oxidare a  $TiB_2$ .

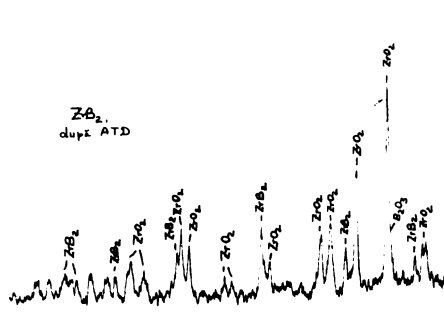


Fig.12.7. Roentgenograma produșilor de oxidare a  $ZrB_2$ .

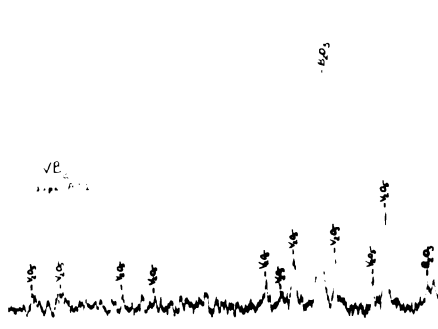


Fig.12.8. Roentgenograma produșilor de oxidare a  $VB_2$ .

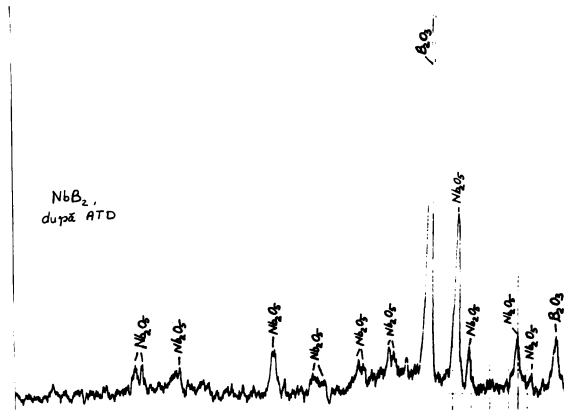


Fig.12.9. Roentgenograma produșilor de oxidare a NbB<sub>2</sub>.

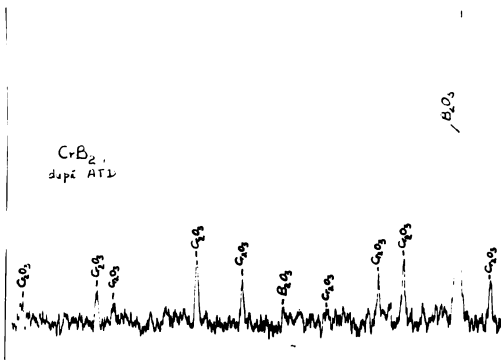


Fig.12.10. Roentgenograma produșilor de oxidare a CrB<sub>2</sub>.

iar spectrele IR (fig.12.11 - 12.15) maximele B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parțial hidratat, (în urma păstrării și a pastilării cu KBr).

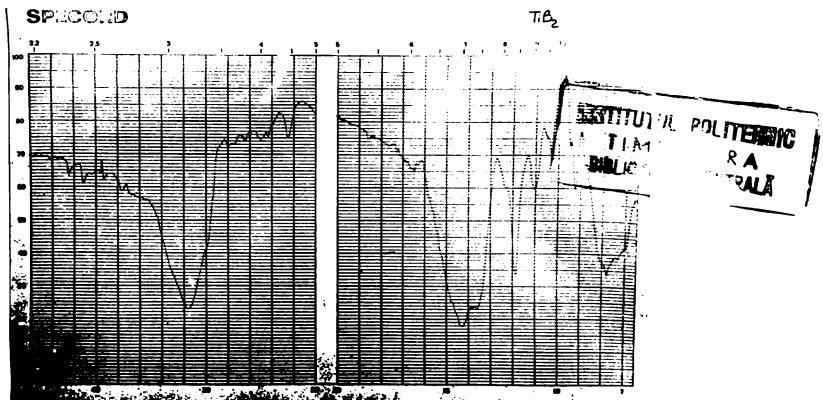


Fig.12.11. Spectrul IR a produșilor de oxidare a TlB<sub>2</sub>.

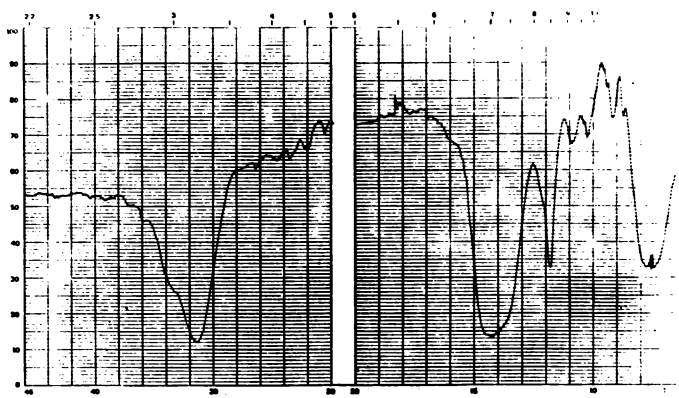


Fig.12.12.Spectrul IR a produşilor de oxidare a ZnO.

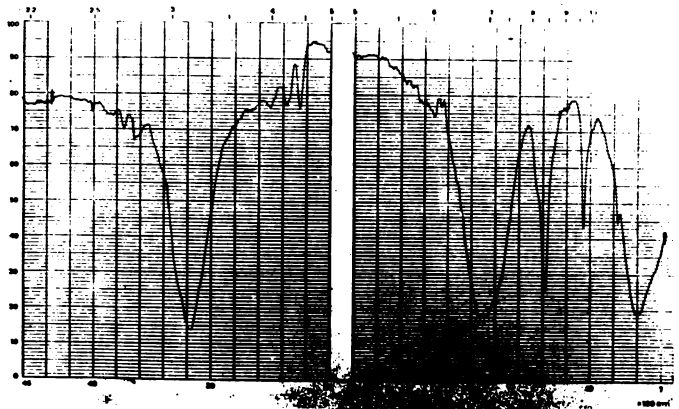


Fig.12.13.Spectrul IR a produşilor de oxidare a V₂O₅.

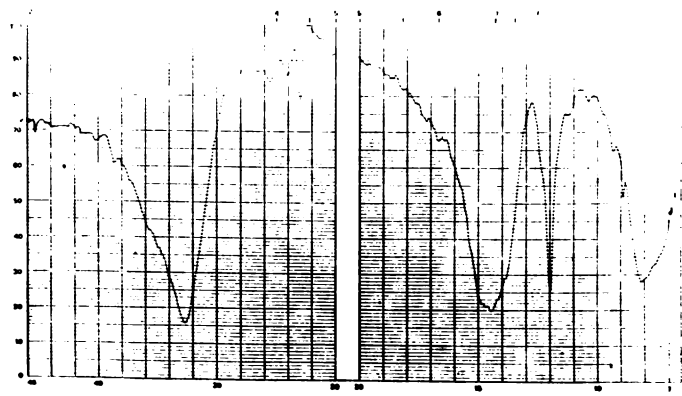


Fig.12.14.Spectrul IR a produşilor de oxidare a Nb₂O₅.



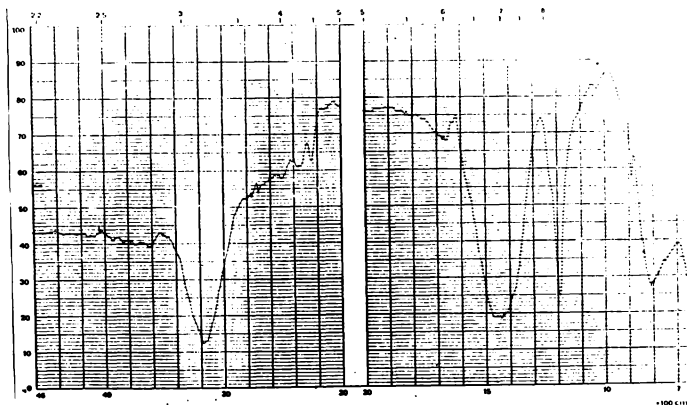


Fig.12.15. Spectrul IR a produşilor de oxidare a  $\text{CrB}_2$ .

În domeniul temperaturilor ridicate curba T-G prezintă o alură ușor descrescătoare, indicând începutul volatilizării  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Este interesant de remarcat că în funcție de compusul urmărit, curba T-G prezintă inflexiuni specifice. Astfel, oxidarea pulberii diborurii de titan, vanadiu, niobiu și crom începe în jur de  $500^\circ\text{C}$ , pe când la  $\text{ZrB}_2$ , oxidarea devine vizibilă abia la  $700^\circ\text{C}$ . Treptele de viteză mică care se observă la începutul oxidării  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{VB}_2$  și  $\text{CrB}_2$  pot fi atribuite unui mecanism specific și nu unei etape distincte stoechiometric. În comparație cu diborurile metalice din perioada IV, cele de Zr și Nb prezintă o creștere uniformă a greutateii, paralelă cu creșterea temperaturii. Diferența de comportare considerăm că se datorește densității relative mai mari a borurii față de oxid în cazul metalelor din perioada a V-a (1,124 pentru Zr) în comparație cu cele din perioada a IV-a (1,079 pentru Ti). Ca atare, în cazul  $\text{TiB}_2$ , pelicula oxidică formată la începutul procesului are un rol protector mai accentuat.

Variația de greutate calculată din termogramele prezentate, precum și alura curbelor ATD arată că procesul de oxidare nu se desfășoară separat de volatilizarea  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Curba T-G semnalează volatilizarea  $\text{B}_2\text{O}_3$  doar în momentul în care viteza acestui proces depășește pe cea a reacției de oxidare a borurii. Astfel devine explicabil faptul că atât creșterea maximă de greutate cât și temperatura corespunzătoare depind de stabilitatea termică a diborurii cercetate și nu de cantitatea substanței luate în lucru. Spre exemplu, creșterea de greutate în cazul  $\text{CrB}_2$  raportată la cantitatea inițială de substanță este de peste 50%.

pe cînd în cazul  $ZrB_2$  reprezintă mai puțin de 30%.

Palierul care precede oxidarea, corespunde domeniului de stabilitate a diborurii pulverulente pure.

Difractograma produsului încălzit pînă în apropierea temperaturii de început a reacției de oxidare ( $500^\circ\text{C}$  în cazul  $TiB_2$ ) arată prezența exclusivă a diborurii ca fază cristalină. Spectrele IR indică prezența în cantități foarte reduse a  $B_2O_3$  hidratat, apărută în urma unei oxidări superficiale a materialului pulverulent. Este de remarcat că spectrul IR a unei diboruri pulverulente netratată termic prezintă aceeași alură a spectrului IR.

Prima porțiune a curbei T-G, care corespunde scăderii de greutate pînă la palierul ce marchează domeniul de stabilitate a diborurilor pulverulente este dificil de interpretat. Faptul că se desfășoară într-un interval de temperatură relativ redus - în general de la  $100^\circ$  la  $200^\circ$  - și printr-un proces endoterm ne determină să apreciem că nu poate fi determinată de arderea carbonului fin divizat provenit de la sinteză.

În măsura în care ar fi prezent carbonul, ar trebui să ardă la temperaturi mai mari de  $200^\circ$  și ca stare abateră de la orizontală a palierului ar fi o măsură pentru proporția de carbon. După cum se observă din diagramă, această pîntă indică un conținut neînsemnat de carbon liber în toate borurile cercetate. În urmărire, scăderea de greutate de la temperaturi scăzute trebuie să se atribuie îndepărtării unor volatili care în cazul diborurilor studiate nu pot fi decît gaze adsorbite în cursul răcirii ce a urmat procesul de sinteză.

Datele obținute asupra comportării la oxidare a diborurilor pulverulente au o valoare orientativă doar în ceea ce privește utilizarea lor, întrucît toate aplicațiile acestor materiale implică piese compacte, fasonate în prealabil. În același timp însă compararea termogramelor produsului compactat cu cele ale produselor pulverulente permit alegerea parametrilor optimi ai procesului de compactare - fasonare.

Datele din literatură [ 40 ] arată că  $ZrB_2$  în stare sintetizată prezintă o rezistență avansată la oxidare, stratul de oxid fiind doar de 0,54 mm pentru o durată de încălzire în aer de 170 ore la  $1000^\circ\text{C}$ .

Pentru mărirea rezistenței la oxidare la temperaturi ridicate ( $1500^\circ$ - $1700^\circ$ ) se recomandă adăugarea în masa borurilor

de siliciu sau siliciuri metalice ca  $\text{MoSi}_2$  [9].

Acstea în timpul oxidării la temperaturi ridicate, pun volatilizarea oxidului metalic de valență superioară, determină formarea unui strat sticios de  $\text{SiO}_2$ , care protejează proba împotriva corodării ulterioare.

Pentru a putea urmări influența compactizării și a adaosului de  $\text{MoSi}_2$  asupra comportării la oxidare a diborurilor obținute, s-au fasonat pastile cilindrice prin presare la cald.

Instalația folosită în acest scop, de concepție proprie, este prezentată în fig.12.16.

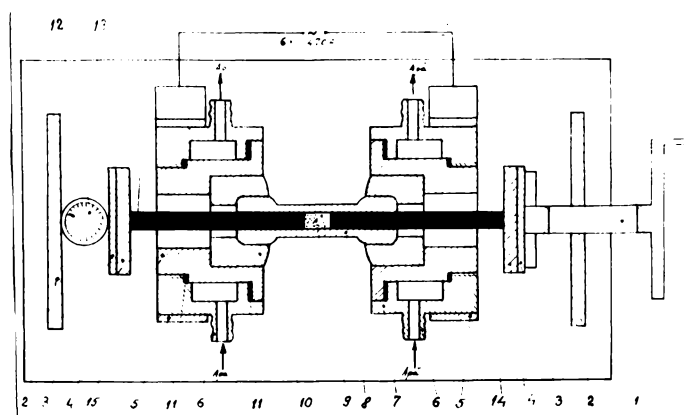
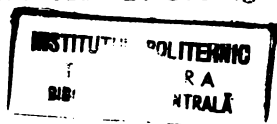


Fig.12.16. Instalație de presare la cald.

1. Surub de presare.
2. Reazeme.
3. Izolație de azbest.
4. Plăci de oțel.
5. Inele de cupru.
6. Stufuri pentru apa de răcire.
7. Inel cu canal de răcire.
8. Matrită de grafit.
9. Proba de fasonat.
10. Inel de grafit.
11. Garnitură de etanșare.
12. Dinamometru.
13. Placă suport.
14. Piston.
15. Inel interior de cupru.

Ea permite realizarea unei presiuni maxime de  $150 \text{ kgf/cm}^2$  cu încălzirea simultană controlată pînă la  $2200^\circ\text{C}$ .

Pastila de  $\text{ZrB}_2$  pură, fasonată la parametrii maximi ai instalației se obține sinterizată cu o densitate aparentă de  $5,67 \text{ g/cm}^3$  (0,92 din valoarea teoretică). Termograma pastilei, prezentată în fig.12.17, arată o stabilitate remarcabilă pînă la  $1000^\circ$ , procesele de oxidare fiind practic absente. Menținînd în continuare proba la  $1000^\circ$ , după 2 ore, ea se acoperă cu un strat poros de  $\text{ZrO}_2$  monoclinic (identificat roentgenografic), cu o grosime sub  $0,1 \text{ mm}$ .



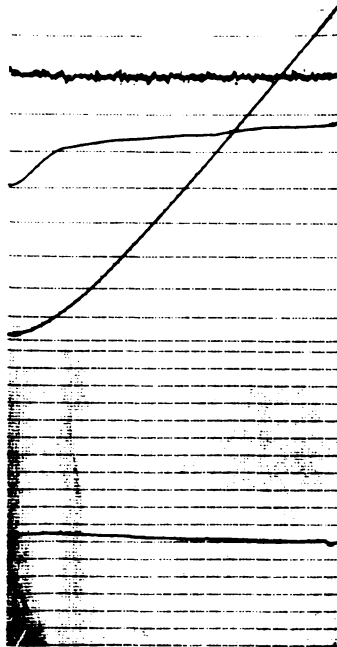


Fig.12.17. Termograma unei pastile din  $ZrB_2$ .  
(presată la  $150 \text{ kgf/cm}^2$  și  $2000^\circ\text{C}$ ).

Aceste rezultate arată că pentru stabilizare în timp a diborurii de zirconiu nu este suficientă doar compactizarea. Din aceste motive s-a urmărit în continuare comportarea unor pastile obținute în condiții diferite de fasonare, la care s-a adăugat însă  $15\% \text{ MoSi}_2$ .

Termograma din Fig.12.18, arată că în condițiile unui grad redus de compactizare ( $50 \text{ kgf/cm}^2$ ;  $1500^\circ$ ) prezența  $\text{MoSi}_2$  atenuază oxidarea unei probe de  $ZrB_2$ , însă nu o poate împiedica. Cele afirmate rezultă din compararea creșterilor de greutate -  $34\%$  pentru proba pulverulentă (fig.12.2) față de  $6\%$  pentru proba fasonată. Ridicarea temperaturii de fasonare la  $2000^\circ$  ameliorează și mai mult rezistența la oxidare printr-o compactizare mai avansată.

Din fig.12.19 se observă că în aceste condiții creșterea de greutate deși evidentă, reprezintă doar  $3\%$ .

Folosirea unei presiuni mai ridicate la sinterizare în prezența  $\text{MoSi}_2$  permite obținerea unor probe practic insensibile la acțiunea oxidantă a aerului.

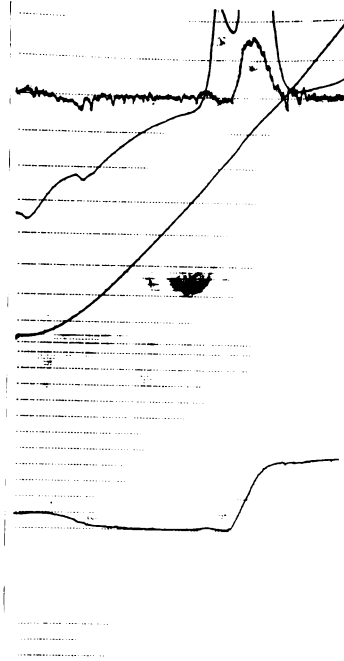


Fig.12.18.Termograma unei pastile din  $ZrB_2 + 15\% MoSi_2$ .  
(presată la  $50 \text{ kgf/cm}^2$  și  $1500^\circ C$ ).

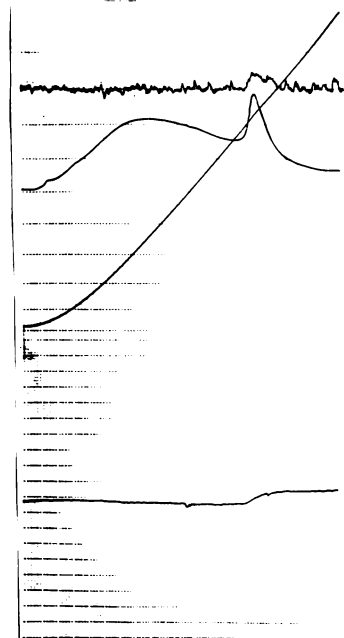


Fig.12.19.Termograma unei pastile din  $ZrB_2 + 15\% MoSi_2$ .  
(presate la  $50 \text{ kgf/cm}^2$  și  $2000^\circ C$ ).

Termogramele din fig.12.20 și 12.21, arată că pastilele obținute la presare cu  $100 \text{ kgf/cm}^2$  și temperatură de  $1500^\circ\text{C}$  respectiv  $2000^\circ\text{C}$ , nu prezintă variații de greutate până la  $1000^\circ\text{C}$ .

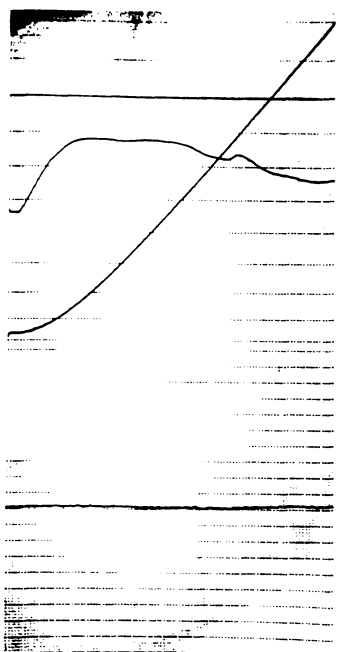
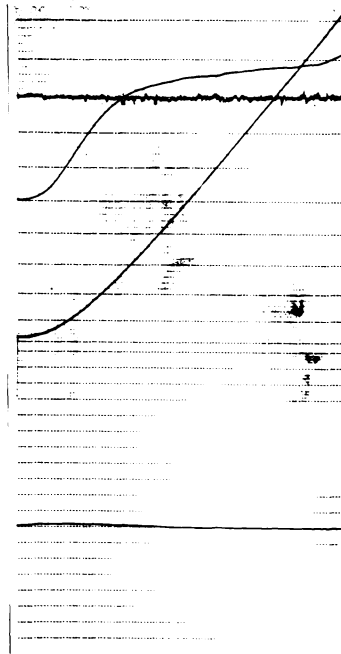


Fig.12.20. Termograma unei pastile din  $4rB_2+15\% \text{ MoSi}_2$ .  
(presată la  $100 \text{ kgf/cm}^2$  și  $1500^\circ\text{C}$ ).

Micile inflexiuni ale curbei T-G se datoresc formării stratului protector de  $\text{SiO}_2$ , sub forma unei pelicule sticloase vizibile.

Sintetizînd determinările efectuate asupra comportării termice a diborurilor se poate afirma că oxidarea la temperaturi joase, cu formarea oxidului metalic și  $\text{B}_2\text{O}_3$ , este caracteristică doar materialului pulverulent. Atît viteza cit și gradul de oxidare sînt condiționate de stabilitatea rețelei, în esență deci de metalul respectiv.

Compactizarea diborurilor ameliorează sensibil rezistența la oxidare, iar cu adaos de  $\text{MoSi}_2$ , în condiții corespunșătoare de fasonare asigură o stabilitate deplină, pînă la  $1600^\circ - 1700^\circ$ .



**Fig.12.21. Termograma unei pastile din  $ZrB_2+15\% MoSi_2$ .  
(presată la  $100\text{ kgf/cm}^2$  și  $2000^\circ\text{C}$ ).**

### 13. CONCLUZII GENERALE.

În vederea elucidării mecanismului reacțiilor de formare a carburilor și borurilor metalelor tranziționale din grupele 4, 5 și 6 ale sistemului periodic, s-a studiat sinteza lor în jet de plasmă de argon.

Reducerea cu carbon a oxizilor metalici la temperaturile oferite de arcul de plasmă are loc cu mare viteză, carburile re-fractare obținându-se în urma unui tratament de ordinul minute-lor.

Sintezele se pot efectua în cazul oxizilor greu fuzibili și de stabilitate ridicată ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ThO_2$ ) prin introducerea amestecului brut direct în flacăra de plasmă, când atmosfera de argon protejează carburile formate în topitură împotriva reoxidării în timpul răcirii.

În cazul oxizilor ușor fuzibili sau instabili ( $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ) sintezele de carburi s-au efectuat într-un reactor de grafit poros, de concepție proprie, încălzit din exterior cu flacăra de plasmă.

Carbura de titan (TiC), zirconiu (ZrC), vanadiu (VC) și wolfram (WC) pot fi produse la scară industrială, introducând amestecul de oxid metalic și carbon, așezat în creuzete închise de grafit, în electrodul de încălzire a cuptoarelor de SiC. Astfel, același cuptor va produce alături de șarja de carborund, șarje mici de carburi metalice.

Carburile de zirconiu, vanadiu și wolfram prezintă deosebiri structurale condiționate de parametrii tratamentului termic de sinteză. Cele obținute prin tratamentul de durată lungă în cuptorul industrial prezintă o accentuare pronunțată a densității unor plane reticulare cu indici mici: (111) în cazul ZrC, (100) în cazul VC și (0001) în cazul WC. Totodată, produșii de sinteză în condiții industriale posedă fără excepție o rețea mai compactă decât carburile preparate în laborator. Diferențele dintre parametrii fundamentali sînt de ordinul sutimilor de Å.

Analiza roentgenografică a amestecurilor de reactanți, după diferite stadii ale procesului de reducere carbotermică, a permis identificarea unor produși intermediari în sinteza carburilor, de stabilitate variabilă.

Prin metoda de sinteză folosită, carburile MoC și  $W_2C$  nu se formează ca produși unici, datorită stabilității lor reduse la temperaturi înalte. Impurificarea carburii de thorin,  $ThC_2$ ,



se datorește instabilității ei la temperatura ambiantă.

Carburile obținute în cuptoare industriale sînt însoțite de cantități variabile de grafit, provenit din materii prime sau pereții reactorului. Cea mai eficientă metodă de purificare constă în eliminarea grafitului prin flotație cu emulsie de apă și petrol. Alte metode de separare luate în studiu sînt legate de cheltuieli prea ridicate sau posedă randament scăzut.

Proportia de carbon rezidual, prezent sub formă fin dispersată, este situat între 0,1 și 0,5%, concentrație stabilită prin termogravimetrie.

În stare pulverulentă, carburile refractare luate în studiu posedă o stabilitate redusă la aer. Astfel, prin analiză termică în domeniul 20 - 1500°C s-a constatat că între 400 și 600°C carburile de titan, zirconiu, tantal, molibden și wolfram sînt complet descompuse.

TiC<sub>2</sub> se descompune la temperatură obișnuită. Produsul solid al descompunerii constă în toate cazurile din oxidul metalic în starea superioară de valență.

Analiza termogravimetrică a permis determinarea compoziției exacte a carburilor de titan, tantal și wolfram obținute, corespunzător următoarelor formule brute: TiC<sub>0,966</sub>; TaC<sub>0,970</sub>; W<sub>2</sub>C<sub>0,973</sub>.

Compactarea TiC prin sinterizare cu liant metalic conduce la rezistențe mecanice superioare în cazul folosirii cobaltului, comparativ cu acțiunea liantă a fierului și a nichelului. Acțiunea fierului ca liant pentru TiC poate egala pe cea a cobaltului, dacă se substituie o parte din fier cu molibden. Acțiunea liantă a nichelului pentru TiC, mult inferioară față de cea a Co și Fe poate fi ameliorată prin adăugare de crom.

Sinteza borurilor metalelor tranziționale din grupele 4,5 și 6 ale sistemului periodic s-a efectuat prin reducerea carboterică a amestecului de oxid metalic și B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la temperaturi înalte. Încălzirea amestecurilor de reactanți s-a realizat într-un reactor de grafit de concepție proprie, încălzit din exterior cu flacăra unui generator de plasmă. S-au elaborat compoziții de amestecuri brute care în condițiile de lucru folosite conduc la boruri de puritate avansată.

Prin analiză difractometrică a amestecurilor încălzite la temperaturi diferite s-au pus în evidență etapele procesului de formare a borurilor. S-a stabilit astfel că la formarea TiB<sub>2</sub>

$VB_2$ ,  $NbB_2$ ,  $TaB_2$  și  $MoB$ , ca etape distincte a procesului de reducere apar carburile metalelor respective.

La formarea  $W_2B_5$  și  $UB_4$ , ca produși intermediari s-au identificat oxizi la valențe inferioare, iar în cazul borurilor de crom s-a pus în evidență o creștere a conținutului de bor în produsul de sinteză o dată cu creșterea concentrației  $B_2O_3$  în amestecul brut.

Formarea  $ZrB_2$  prin reducerea  $ZrO_2$  are loc la o temperatură foarte apropiată de cea a formării  $ZrC$ , astfel încît în prezența borului nu apare carbura ca etapă distinctă a procesului.

Sintezele de  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $VB_2$  și  $CrB_2$  se pot realiza la scară industrială, în atmosfera de  $CO$  a cuptoarelor electrice cu electrozi de grafit. Temperatura de  $2000^\circ C$  asigură formarea celor 4 diboruri în decurs de 1 oră.

Un adaos de  $NH_4F \cdot HF$  ca mineralizator conduce la o îmbunătățire a randamentului procesului de formare a borurilor.

Urmărindu-se comportarea termică a borurilor prin analiză termică, s-a arătat că în stare pulverulentă aceste materiale au un domeniu relativ redus de stabilitate, ele oxidându-se cu formare de  $B_2O_3$  și oxid metalic. O dată cu creșterea temperaturii, paralel cu oxidarea are loc și volatilizarea  $B_2O_3$ , astfel încît creșterea de greutate nu corespunde unor raporturi stoechiometrice.

Compactizarea diborurilor ameliorează sensibil rezistența la oxidare, iar un adaos de  $MoSi_2$ , în condiții corespunzătoare de fasonare asigură o stabilitate deplină, pînă la  $1600 - 1700^\circ C$ .

Deosebirile structurale între borurile preparate în laborator și în cuptoare industriale față de datele din literatură sînt neesențiale, nedepășind erorile experimentale.

Apropierea parametrilor reticulari de valorile teoretice atestă la borurile oit și la carburile obținute, compoziții foarte apropiate de cele stoechiometrice.

Ansamblul determinărilor efectuate asupra proprietăților materialelor sinterizate arată că este pe deplin posibil elaborarea acestora în condițiile existente în industria noastră.

## Bibliografie

1. D. Becherescu, R. Cipău și F. Marx. *Keram. Z.* 23, Nr.7, (1971), 387-390.
2. D. Becherescu, I. Menessy, F. Winter și F. Marx. *Bul. St. și Tehn. IPT* 13(27), Nr.1, (1968), 47-55.
3. D. Becherescu, I. Menessy, F. Winter, F. Marx și R. Cipău. *Keram. Z.* 21, Nr.11, (1965), 738-42.
4. D. Becherescu, F. Winter și F. Marx. *Bul. St. și Tehn. IPT* 10(24), Nr.2, (1965), 389-395.
5. F. Benesovsky și S. Rudy. *Mh. Chem.* 92, Nr.6, (1961), 1176-83.
6. W.R. Benn. *Ind. Engn. Chem.* 52, Nr.5, (1960), 40A-45A.
7. A.L. Bowman. *J. Phys. Chem.* 65(1961), 1596-98.
8. L. Brewer și H. Haraldsen. *J. Electrochem. Soc.* 102, Nr.7, (1955), 399-406.
9. I.E. Campbell și E.M. Sherwood. "High-temperature materials and Technology". J. Wiley & Sons. New York. London. Sydney. 1967, 312-379.
10. B. Craven și B.R. Mc Cartney. *J. Amer. ceram. Soc.* 44, Nr.1, (1961), 12-15.
11. F. Eisenkolb. "Fortschritte der Pulvermetallurgie" Bd. II, Akademie - Verlag. Berlin 1963, 452-620.
12. V.A. Epelbaum și E.A. Gurievitch. *Zhur. fiz. Him.* 32(1958), 2274-81.
13. A. Epstein și I.G. Gaib. *J. Electrochem. Soc.* 106, (1959), 995.
14. S. Fujishiro. *J. Physic. Soc. Japan* 16(1961), 1780-81, C.Z. 135(1964), 47-427.
15. C. Gheorghiu. "Aspecte noi in chimia anorganică". E.D.P. București 1971, 276-95.
16. G. Rigg, H. Schönberg. *Acta cryst.* 7(1954), 351-55.
17. J.E. Hove și W.C. Riley. "Ceramics for advanced technologies". J. Wiley & Sons. N.Y., London, 1965, 115-212.
18. J. Huminik. "High-temperature Inorganic coatings" Reinhold Publishing Corporation. New York 1963.
19. R. Kieffer și F. Benesovsky. "Tverdye materialy". Izd. Metalurgia. Moskva 1968, p.54-354.
20. R. Kieffer și P. Etmayer. *Chemie Ing. Technik.* 42, Nr.9+10, (1970), 589-99.
21. P.S. Kislyi și L.S. Golubiak. *Poroshkovaya Met.* 9(81), Nr.9. (1969), 18-22.

22. F.S.Kislyi și G.V.Samsonov. *Flanseeber. Pulvernet.* 8, Nr.1, (1961), 200-206.
23. J.J.Lawrence și D.J.O'Connor. *J.Nuclear Mater.* 5, Nr.3, (1962), 156-57.
24. J.Liciejewics. *Acta cryst.* 14(1961), 200-203.
25. F.Marx, I.Menassy și D.Becherescu. *Keram. Z.* 26, Nr.7, (1974), 382-84.
26. K.J.Matterson și H.Jones. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 60, Nr.7, (1961), 475-91.
27. D.Meinhardt și O.Krisement. *Z.Naturforschung* 15a(1960), 880-89.
28. R.Meyer și H.Pastor. *Bull. Soc. Franc.Céram.* 66(1965), 59-80.
29. L.I.Mirkin. "Spravotshnik po rentgenostrukturnomui analizu". Gos. izd. Fiz. nat. Moskva. 1961. 504-508.
30. H.Nowotny și E.Parthé. *Flanseeber. Pulvernet.* 2(1954), 34-56.
31. H.Nowotny și F.Benesovsky. *Flanseeber. Pulvernet.* 16, Nr.3, (1968), 204-214.
32. H.Nowotny, E.Rudy și F.Benesovsky. *Mh. Chem.* 91, Nr.5, (1960), 963-974.
33. E.Parthé. *Osterr. Chem. Z.* 56, Nr.11-12, (1955), 153-164.
34. H.Pastor. *L'ind. céram.* 615, Nr.2, (1969), 89-104.
35. N.Romanova și P.Chekulaev. "Sintered Metal Carbides". Moscow. Metallurgid. 1972, 40-78.
36. E.Rudy și F.Benesovsky. *Mh. Chem.* 93, Nr.6, (1962), 1279-83.
37. E.Rudy, F.Benesovsky și E.L.Rudy. *Mh.Chem.* 93, Nr.3, (1962), 693-707.
38. E.Rudy, F.Benesovsky și L.Toth. *Z. Metallkunde.* 54, Nr.6, (1963), 345-353.
39. E.Rudy, E.L.Rudy și F.Benesovsky. *Mh. Chem.* 93, Nr.2, (1962), 521-35.
40. G.V.Samsonov. "Tugoplavkie soedineniia". Metallurgid. Moskva. 1963, 25-171.
41. G.V.Samsonov și K.I.Portnoi. "Splavy na osnove tugoplavkih soedinenii". Oborongid. Moskva. 1961, 186-94, 206-11.
42. B.Siegel, J.W.Conant și W.T.Shatzer. *Ind. Engn. Chem.* 54, Nr.6, (1962), 42-49.
43. D.K.Smith și C.F.Cline. *J.Amer. Ceram. Soc.* 46, Nr.8, (1963), 566-68.
44. N.Suzuki, S.Kimura și T.Hozaka. *Bull. Tokyo Inst. Technol.* 1963, Nr.54, 159-61; *C.L.* 136(1965), 25/26 - 2157.

45. N.Terao. Jap. J. Appl. Phys. 3(1964), 104-11; C.Z. 136(1965), 30-504.
46. R.Thomson și A.A.R.Wood. Trans. Inst. Chem. Engr. 41, Nr.2, (1963), 51-55.
47. B.A.Ushakov. Atomnaia Energia. 10, Nr.4, (1961), 343-346.
48. I.A.De Vynck. Silicates Ind. 35, Nr.12, (1970), 308-314.
49. I.A.De Vynck. Silicates Ind. 36, Nr.1, (1971), 17-21.
50. I.A.De Vynck. Silicates Ind. 36, Nr.2, (1971), 49-54.
51. K.Th.Wilke. Z. Physik. Chem. 220(1962), 137-143.
52. M.K.Wilkinson, H.R.Child și B.O.Wellan. J. Phys. Soc. Japan 17(1962), Suppl. B-III, 27-31.
53. G.Will. Nature. 212(1966), 175-76.
54. G.Will. J.Amer. Chem. Soc. 85(1963), 2335-36.
55. W.S.Williams. J. Phys. Chem. 65(1961), 2213-2216.
56. A.Wittmann, K.O.Burger și H.Nowotny. Mh. Chem. 93(1962), 674-80.
57. H.P.Woods, F.E.Wawner și B.G.Fox. Science. 151(1966), 75-80.
58. I.V.Toroshilov și I.B.Kusma. Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Ser. neorg. Mater. 2(1966), 764-765.
59. E.Yron, W.Rieger și H.Nowotny. Mh.Chem. 97(1966), 689-694.
60. G.A.Yurko, J.W.Barton și J.G.Farr. Acta cryst. 12(1959), 909-911.
61. I.M.Savitski, V.V.Baron, I.V.Bfimov și I.I.Gladyashevski. Zhur. neorg. Khim. 7(1962), 1117-25.
62. V.I.Zelankin și V.S.Kutsev. Zhur. strukt. Khim. 4(1963), 865-67.
63. V.I.Zelankin și V.S.Kutsev. Zhur. strukt. Khim. 5(1964), 562-64.
64. V.I.Zelankin, V.S.Kutsev și B.F.Ormont. Zhur. fiz. Khim. 35(1961), 2608-10.
65. L.P.Zelenin, F.A.Bidorenko și F.V.Geld. Izvest. V.U.Z.H.V.O. SSSR. Zvet. Metallurg. 7(1964), 146-51.
66. V.I.Zerebrianski și V.A.Epelbaum. Zhur. strukt. Khim. 2(1961), 748-50.
67. N.N.Zhuravlev și A.A.Stepanova. Atomnaia Energia. 13(1962), 183-84.
68. Zsin Kui Ljan. Acta physica sinica. 17(1961), 569-586; C. Z. 135(1964), 8-367.