

# ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОРАТОВОЙ РУДЫ ИНДЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РК В РЕЖИМЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ

А.Н. Баткал, Н.М. Асанбек, Х.М. Болатбек, А.С. Сейдуалиева, С.С. Мадиев, Р.Г. Абдулкаримова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

Дата поступления:  
5 декабря 2019

Принято на печать:  
10 января 2020

Доступно онлайн:  
19 марта 2020

УДК: 541.053:546.669

## АННОТАЦИЯ

В статье представлены экспериментальные результаты по получению композитов на основе системы  $ZrSiO_4$ -Mg- $B_2O_3$  и  $ZrSiO_4$ -Al- $B_2O_3$  с использованием боратовой руды Индерского месторождения РК при широком варьировании концентрационных соотношений компонентов в исходных смесях методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), являющегося разновидностью горения. Показано, что продуктами экзотермического взаимодействия в процессе горения являются высокотемпературные соединения бората циркония и оксидов алюминия и магния, которые в керамическом композите образуют дисперсную фазу и керамическую связку. Установлено влияние состава исходной шихты, предварительной механической активации до проведения СВ-синтеза на формирование микроструктуры, морфологию и прочностные характеристики синтезированных композиционных материалов. Показана возможность использования боратов Индерского месторождения РК в качестве борсодержащего компонента при получении композиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

*Ключевые слова:* диборид циркония, боратовая руда, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация.

## Введение

Развитие современной науки и техники тесно связано с разработкой и получением новых материалов, улучшением их свойств, снижением стоимости их промышленного производства, возможности их многократной утилизации и регенерации, особенно в условиях истощения невозобновляемых источников сырья. Поэтому с материаловедческими задачами тесно связаны проблемы разработки ресурсосберегающих процессов комплексной переработки минерального сырья, позволяющие получать целевой продукт в одну-две технологические операции [1].

Развитие производства и технологии соединений бора связано с открытием, освоением и промышленным использованием месторождений борсодержащего сырья. Создание новых материалов с различным комплексом свойств нового уровня качества на базе широко распространенного сырья, в том числе и техногенного, в настоящее время определяется задачами научно-технического прогресса [2].

Достаточно крупное месторождение борного сырья было открыто в Казахстане – Индерское месторождение. Руды Индерского месторождения представлены в основном ашаритом, гидроборацитом и улекситом. Среднее содержание  $B_2O_3$  в Индеровских рудах составляет 15-17, сосредоточено в гипсовых шляпах, реже встречаются и более богатые руды (22-27,5%). Запасы месторождения «Индер» пригодны для открытой добычи, хотя частично обводнены [3].

Крупные промышленные скопления борных минералов объясняются своеобразием геохимии бора. Бор, образуя летучие соединения с водородом, галогенидами и другими элементами в природных процессах, хорошо обособляется, и поэтому, несмотря на небольшое распространение в земной коре, слагает большое разнообразие минеральных видов [4].

Бориды переходных металлов представляют особый интерес благодаря уникальным физико-химическим свойствам (высокой твердости, жаростойкости, жаропрочности, высокой электро- и

теплопроводности, стойкости к действию расплавленных металлов в сочетании с низким удельным весом, коррозионной, радиационной устойчивости, износостойкости) и находят широкое применение в качестве наиболее перспективных материалов во многих областях техники, машиностроения, электроники, энергетики [5-9].

В настоящее время СВС сформировался как крупное технологическое направление, способное решать комплекс задач по получению химических продуктов заданного состава. Наибольшее распространение получила СВС-технология тугоплавких композитов, отличающаяся простотой и малой энергоемкостью [10-12].

При этом важнейшая задача – сокращение или замена сложных, энергоемких, экологически опасных процессов пиро- и гидрометаллургии при обработке минерального сырья. Этой задаче в полной мере отвечают эффективный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получения высокодисперсных порошков тугоплавких соединений и объемных материалов, обеспечивающий безотходность производства, получение материалов заданной структуры и свойств [13, 14].

В последнее время метод СВС используется наряду с механохимической активацией (МА), так называемый, МА СВС. Механическая активация (МА) реагентов перед проведением СВС-процесса является очень важной стадией. С помощью МА можно существенно интенсифицировать гетерогенные процессы, МА приводит к увеличению химической активности обрабатываемых частиц за счет повышения их дефектности и/или увеличения реакционной поверхности (за счет уменьшения размеров частиц). Таким образом, МА подготавливает частицы к активному реагированию. Механическая активация может оказывать влияние как на скорость и условия распространения фронта волны горения (макрокинетический эффект), так и на форму и размеры кристаллитов, и пористость структуры (структурный эффект) [15].

## Экспериментальная часть

В данной работе в качестве основных исходных компонентов были выбраны следующие реагенты:

- Обогащенная руда Индерского месторождения с содержанием  $B_2O_3$  до 39%

Для приготовления реакционных смесей также были использованы переходные металлы и их оксиды:

-  $ZrSiO_4$  – природный циркон

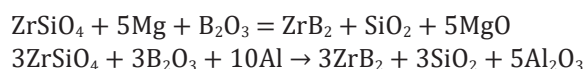
В качестве восстановителя использовали порошки алюминия и магния:

- Al – алюминий, порошок марки ПА-4 (чистота 99%, дисперсность 65 мкм).

- Mg – кристаллический магниевый порошок серого цвета, чистотой 99 %.

Компоненты взвешивали в стехиометрическом соотношении на электронных весах, затем добавляли определенное количество дистиллированной воды, достаточное для приготовления полувлажной смеси с целью изготовления образцов прессованием. Предварительную механическую активацию проводили в высокоэнергетической планетарно-центробежной мельнице «Пульверизетте 5»

В качестве объекта исследования использовали керамический композит, синтезированный на основе боридов титана, хрома и циркония по реакции:



Приготовленные составы помещали в реактор, где при давлении аргона проводили СВ-синтез борсодержащих тугоплавких композиционных материалов. Поджиг реакционной смеси в реакторе высокого давления осуществляли при помощи вольфрамовой спирали, через которую пропускался электрический ток. На рисунке 1 представлена схема реактора высокого давления, СВ-синтез проводили в среде аргона.

Температура образца после инициирования процесса горения фиксировалась с помощью компьютера и специального программного обеспечения, которое в реальном времени считывает данные с вольфрамовых ренийевых термопар ВР5/20 с толщиной спая 200 мкм. После СВ-синтеза порошок выщелачивали соляной кислотой и промывали дистиллированной водой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового  $K\alpha$ -излучения в интервале  $2\theta=20^\circ-70^\circ$ . Морфологию полученных образцов (SEM) изучали методом сканирующей электронной микроскопии (QUAN-TA 3D 200i, FEI, USA) electron.

## Результаты и обсуждения

Одним из параметров, влияющих на процесс СВС, является начальная температура ( $T^\circ$ ). Синтез керамических материалов на основе боридов проведен в инертной среде (в установке высокого давления).

Изменение температуры от начала воспламенения до ее максимальной величины, соответствующей моменту теплового взрыва с последующим охлаждением было снято с помощью оптического пирометра. Как правило, первый период повышения температуры обусловлен окислением магния или алюминия в образце, затем следует воспламенение и непосредственно СВ-синтез.

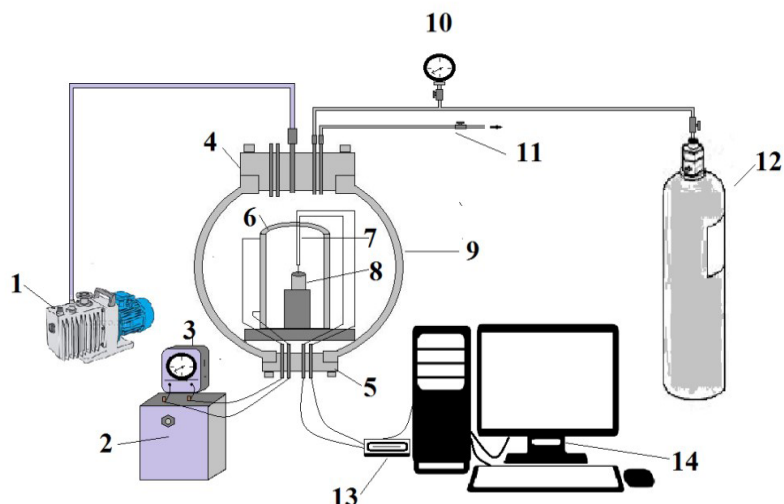


Рис. 1. Реактор высокого давления: 1 – вакуумный насос; 2 – трансформатор; 3 – амперметр; 4 – верхняя крышка реактора; 5 – нижняя крышка реактора; 6 – трубчатая нагревательная печь; 7 – термопара; 8 – образец; 9 – корпус реактора; 10 – манометр; 11 – впускной и выпускной вентили; 12 – баллон с аргоном; 13 – блок системы сбора данных LTR-U-1; 14 – компьютер.

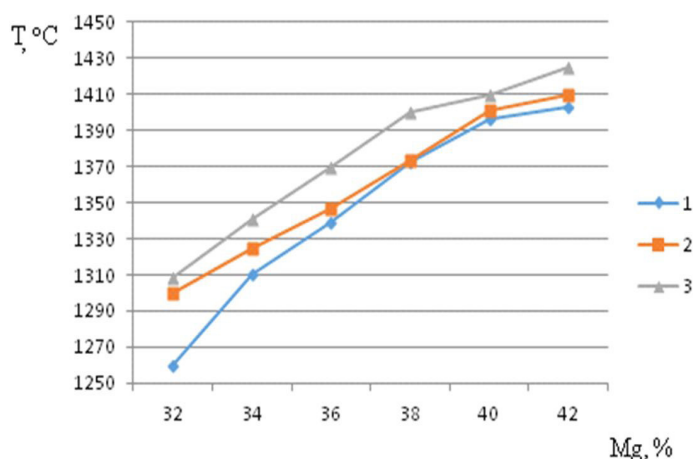


Рис. 2. Зависимость температуры горения от содержания магния и времени МА системы  $ZrSiO_4$ -Mg- $B_2O_3$ : 1 – неактивированная система; 2 – 5 мин; 3 – 10 мин.

Измельчение компонентов снижает кинетические затруднения протекания химических реакций в гетерогенных средах. В связи с этим, перед СВ-синтезом порошок подготовленной шихты активировали 10 мин, исследовали влияние МА на процесс СВ-синтеза. На рисунке 1 представлена зависимость температуры горения системы  $ZrSiO_4$ -Mg- $B_2O_3$  (где  $B_2O_3$  в составе боратовой руды) от содержания магния и времени предварительной МА для системы при проведении синтеза при комнатной температуре. Как видно из рисунка 2 температура горения возрастает при увеличении содержания магния.

Время предварительной активации шихты также влияет на температуру горения, чем больше время активации, тем выше температура горения, следовательно, более полно проходят реакции в волне горения. С помощью МА удастся ускорять химические реакции путем повышения реакционной способности смесей. Накопление реакционной смесью (шихтой) энергии в виде дефектов структуры (дислокации, вакансии, границы зерен, дефекты упаковки и т.д.) и образование метастабильных фаз повышают свободную энергию системы, что приводит к возрастанию реакционной способности [14].

Проведен качественный и полуколичественный рентгенофазовый анализ (РФА) состава продуктов СВС для всех исследованных систем. Продукты горения на примере системы  $ZrSiO_4 + Mg + B_2O_3$  в зависимости от состава шихты и времени механической активации представлены в таблице 1.

На рисунке 3 приведены состав и морфология полученных продуктов СВС системы  $ZrSiO_4 + Mg + B_2O_3$  (боратовая руда).

Таким образом, показана возможность получения композитов при начальной комнатной температуре СВС при использовании боратовой руды. При этом использование обогащенной руды Индерского месторождения дает наилучшие результаты. Оптимальный состав согласно результатам РФА- $ZrSiO_4 + Mg + B_2O_3$  (Mg 34%) без МА и  $ZrSiO_4 + Mg + B_2O_3$  (Mg 34%) при МА 5-10 мин.

Время предварительной активации шихты также влияет на температуру горения. На рисунке 4 видно, что чем больше время активации, тем выше прочность.

Сравнительное изучение прочностных характеристик показывает повышение прочности на сжатие образцов в инертной среде.

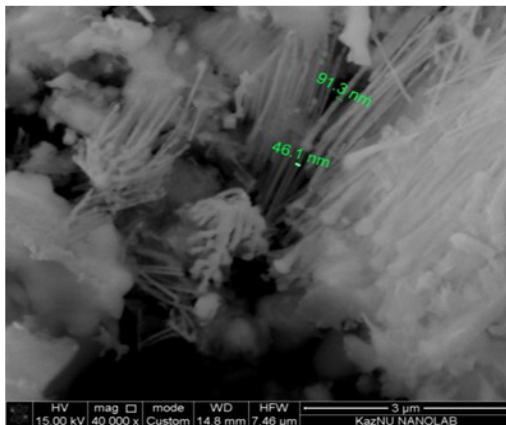
Определение огнеупорности проведено в высокотемпературной печи Таммана с графитовыми нагревателями. Для синтезированных керамических материалов на основе  $ZrB_2$  огнеупорность составила  $-2250$  °С; Огнеупорность придают материалам высокотемпературные фазы: дибориды соответствующих металлов, корунд, оксид магния, имеющие высокие температуры плавления.

Таким образом, прочностные характеристики и огнеупорность полученных материалов обусловлены как фазовым составом исходных компонентов, так и конечных продуктов СВС, условиями синтеза в режиме горения: среда синтеза, время предварительной МА шихты.

## Заключение

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Установлены закономерности и особенности алюмо- и магнийтермического горения борсодержащих соединений с оксидом циркона –  $ZrSiO_4$ . Определена зависимость макрокинетических параметров



Element	Wt%	At%
BK	58.91	72.91
MgK	19.33	17.88
SiK	8.66	6.12
ZrL	7.43	1.09
FeK	2.2	0.84
CaK	3.47	1.16
Matrix	Correction	ZAF

Рис.4. Микроструктура и элементный анализ (SEM) продуктов СВС системы  $ZrSiO_4 + Mg + B_2O_3$  (боратовая руда).

Таблица 1

Продукты горения системы  $ZrSiO_4 + Mg + B_2O_3$

Состав шихты	Время МА, мин	Продукты СВС, %								
		MgO	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> - rombic	ZrB <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> - tetragonal	ZrN	ZrSi <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> mono clinic	ZrSi	ZrSiO <sub>4</sub>
ZrSiO <sub>4</sub> +Mg+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg 34%)	-	56,4	21,1	13,4	2,3	3,4	1,1	1,0	1,2	-
ZrSiO <sub>4</sub> +Mg+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg 38%)	-	49,9	24,9	5,4	9,8	-	-	8,4	-	1,4
ZrSiO <sub>4</sub> +Mg+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg 34%)	5	50,1	25,5	13,0	3,7	3,0	2,4	1,3	1,0	-
ZrSiO <sub>4</sub> +Mg+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg 34%)	10	47,7	29,2	14,2	4,4	1,8	-	1,1	1,5	-
ZrSiO <sub>4</sub> +Mg+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg 38%)	10	62,5	13,3	11,4	2,4	4,7	3,8	0,6	1,3	-

СВ-синтеза от состава исходных реагентов, среды проведения СВ-синтеза, предварительной механической активации. На основании полученных результатов показана перспективность использования доступных исходных компонентов для синтеза огнеупорных композиционных материалов.

2. Установлено влияние предварительной механической активации (МА) шихты на макрокинетические характеристики СВС, фазовый состав структуру, прочностные характеристики полученных композитов в системах  $B_2O_3$ -Mg-MeO,  $B_2O_3$ -Al-MeO с использованием боратовой руды (MeO – оксид циркона –  $ZrSiO_4$ ). Оптимальным временем для всех исследованных составов является время МА 3-10 минут. Установлено, что увеличение времени МА влияет на параметры СВС и приводит к ухудшению свойств синтезированных материалов.

3. На основании полученных результатов показана возможность и перспективность использования боратовой руды Индерского месторождения РК для получения боридсодержащих композиционных материалов в системах  $B_2O_3$ -Mg-MeO,  $B_2O_3$ -Al-MeO (где MeO – оксид циркона –  $ZrSiO_4$ ).

## Список литературы

- [1]. Дияров М.Д., Каличева Д.А., Мещеряков С.В. Природные богатства Индера и их использование. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 102 с. ISBN 9965-9746-3-2.
- [2]. И.П. Маляров, А. В. Сизиков, Л.З. Бишев Разработка техногенных месторождений: Монография / Магнитогорск: МГТУ им. Г. И. Носова, 2002. – 145 с. ISBN 5-89514-302-4
- [3]. С.Э. Фридман, О.К. Щербаков, Н.Я. Еремин Основы обогащения руд и углей и окускования концентратов. – М.: Недра, 1991. – С. 139-166. ISBN 5-247-02318-8
- [4]. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – М.: Недра, 1973. –396 с. ISBN 5-98535-004-5
- [5]. Самсонов Г.В., Серебрякова Г.Н., Неронов В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
- [6]. Г.А. Хужамурадова, Р.Г. Абдулкаримова. Синтез нанопорошков  $TiB_2$  в режиме горения // Известия НАН РК. – 2015. № 2. – С. 23-28.
- [7]. Алипбаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Фоменко С.М., Мансуров З.А., Зарко В.Е. Композиты на основе нитрида титана, полученного методом СВС в условиях высокого давления азота // Известия НАН РК. – 2015г. – № 3. – С 82-87.
- [8]. Derin B., Sonmez S., Korkmaz E. Treatment of acidic waste solutions obtained from SHS produced tungsten borides // XII International symposium on self-propagating High-Temperature Synthesis. Abstract book 21-24 October 2013 South Padre Island. – Texas, USA, 2013. – P. 88-89.
- [9]. Abdulkarimova R.G., Kamunur K., Baiseitov D.A., Fomenko S.M., Mansurov Z.A. The production of composition materials using boron containing mineral raw material // 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB2014), 31August-5 September 2014. – Honolulu, Hawaii, USA, 2014. – P. 126.
- [10]. Abdulkarimova D.S., Mansurov Z.A., Odawara O., Rogachev A.S. Self-propagating high-temperature synthesis of  $TiB_2/Al_2O_3$  and  $CrB_2/Al_2O_3$  ceramic-matrix composites // The 4th KKU International Engineering Conference 2012. –Thailand, 2012. – P. 88.
- [11]. Umud Demircan, Bora Derin, Onuralp Yucel, Effect of HCl concentration on  $TiB_2$  separation from a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) product. // Materials Research Bulletin. –2007. Vol. 42. – P.312-318. doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.05.032
- [12]. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимом Ю.М., Юхвид И.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИССИС, 2011. – 377 с.
- [13]. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 157-170.
- [14]. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical Retrospective of SHS: An Autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – Vol. 17. – P. 242-265.
- [15]. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов А.П., Баринаова Б.Б., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т.39, №1. – С. 51-68.

**Preparation of composite materials using borate ore of the inder deposit RK in the mode of solid-phase combustion**

A.N. Batkal, N.M. Asanbek, H.M. Bolatbek, A.S. Seidualiyeva, S.S. Madiev, R.G. Abdulkarimova

Al-Farabi Kazakh National University, ave. Al-Farabi 71, Almaty, Kazakhstan

#### ABSTRACT

The article presents experimental results on the production of composites based on the  $ZrSiO_4$ -Mg- $B_2O_3$  and  $ZrSiO_4$ -Al- $B_2O_3$  system using borate ore from the Inderskoye field of RK with a wide variation of the concentration ratios of the components in the original mixtures using self-propagating high-temperature synthesis (CBC), which is a type of combustion. It is shown that the products of exothermic interaction in the combustion process are high-temperature compounds of zirconium boride and aluminum and magnesium oxides, which in the ceramic composite form a dispersed phase and a ceramic bond. The influence of the composition of the charge of the initial charge, preliminary mechanical activation before the conduction of SV-synthesis on the formation of the microstructure, morphology and strength characteristics of the synthesized composite materials, is established. The possibility of using borates of the Inder field of the Republic of Kazakhstan as a boron-containing component in the preparation of composite materials by the method of self-propagating high-temperature synthesis is shown.

*Keywords:* diboride, self-propagating high-temperature synthesis, mechanical activation, mineral raw materials.

**Қатты фазалы жану режимінде ҚР индер кен орнының борат кенін пайдалана отырып композициялық материалдарды алу**

A.N. Batkal, H.M. Asanbek, H.M. Bolatbek, A.S. Seydualiyeva, S.S. Madiev, R.G. Abdulkarimova

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

#### АҢДАТПА

Мақалада ҚР Индер кен орнының борат кенін пайдалана отырып,  $ZrSiO_4$ -Mg- $B_2O_3$  және  $ZrSiO_4$ -Al- $B_2O_3$  жүйесі негізінде композитті алу бойынша эксперименталды нәтижелер ұсынылған. Жану процесінде экзотермиялық өзара әрекеттесудің өнімдері цирконий боридінің және алюминий мен магний оксидтерінің Жоғары температуралы қосылыстары болып табылады, олар керамикалық композитте дисперсиялық фаза мен керамикалық байланыстыруды құрайды. Бастапқы шихта құрамының, өж-синтезін жүргізгенге дейін алдын ала механикалық активтендірудің синтезделген композициялық материалдардың микроқұрылымды қалыптастыруға, морфологиясына және берік сипаттамаларына әсері анықталды. Өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез әдісімен Композициялық материалдарды алу кезінде құрамында бор бар компонент ретінде ҚР Индер кен орнының бораттарын пайдалану мүмкіндігі көрсетілген.

*Түйін сөздер:* диборид, өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез, механикалық активтеу, минералды шикізат.