

УДК: 544.2; 541.053; 546.669

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА ДИБОРИДА ХРОМА

Г.А. Хужамурадова, Р.Г. Абдулкаримова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы
guldary25@mail.ru

Аннотация

Целью данной работы является синтез наноразмерных порошков диборида хрома в режиме горения. Одним из эффективных методов синтеза нанопорошков диборида хрома является самораспространяющийся высокотемпературный синтез с предварительной механохимической активацией исходных компонентов. Исходные компоненты СВ-синтеза: боратовая руда, оксид хрома и магний. После СВ-синтеза продукт обработали 37,5% HCl и дистиллированной водой. Методами РФА, СЭМ исследован конечный состав и микроструктура СВС продуктов. Показана возможность использования боратов Индерского месторождения РК в качестве борсодержащего компонента при получении нанопорошков методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Борсодержащие композитные СВС-порошки могут использоваться в качестве биозащиты в ядерной технике, абразивных порошков и паст, жаропрочных керамических изделий.

Ключевые слова: диборид хрома, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механохимическая активация

Введение

В настоящее время появляется все больше методов для получения наноматериалов с помощью СВС, это довольно перспективная отрасль которая бурно развивается. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – новый технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения [1].

Соединения и сплавы бора находят все более широкое применение в новой технике как высокотемпературные материалы, обладающие часто уникальным комплексом физических, физико-технических и химических свойств. Это способствует развитию соответствующих исследований экспериментального и теоретического характера, которые ведутся специалистами самых различных отраслей науки и техники [2].

Создание новых материалов с различным комплексом свойств нового уровня и качества на базе широко распространенного сырья, в том числе и техногенного, в настоящее время определяется задачами научно-технического прогресса. Одним из основных источников борных руд Казахстана являются месторождения боратов Индерского месторождения.

Руды Индерского месторождения представлены в основном ашаритом, гидробораци- том и улеситом. Среднее содержание B_2O_3 в Индеровских рудах составляет 15-17%, сосредоточено в гипсовых шляхах, реже встречаются и более богатые руды (22-27,5%). Запасы месторождения «Индер» пригодны для открытой добычи, хотя частично обводнены [6]. Это доступное сырье можно использовать для получения борсодержащих огнеупорных композиционных материалов [7,8].

В настоящее время СВС сформировался как крупное технологическое направление, способное решать комплекс задач по получению химических продуктов заданного состава. Исследование условий получения, закономерностей горения и механизма образования тугоплавких порошков контролируемого состава в режиме СВС с использованием борсодержащего сырья имеет, безусловно, научное и практическое значение. Используемые в работе методы СВС и МА относятся к новым перспективным нетрадиционным технологиям. [3,9].

Практические аспекты этого направления, главным образом, связаны с разработкой как в плане экологии и безотходности производств, так и возможности управления процессом получения новых материалов и соединений. Изменяя условия горения (СВС) с помощью раз-

личных физико-химических и технологических параметров, можно решать задачи по регулированию состава, структуры и свойств получаемых тугоплавких порошков, имеющих большое практическое значение в области порошковой металлургии, технической керамики, огнеупоров, ферросплавов и лигатур, композиционных материалов, материалов для электротехники и электроники, химической промышленности [5].

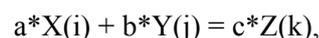
В твердопламенных СВС-процессах реакция горения протекает в режиме диффузии. В результате взаимодействия двух твердых реагентов на зернах одного из них начинает расти сплошной слой из твердых продуктов, который разделяет реагенты. При этом скорость процесса будет определяться диффузией второго реагента через этот слой. Так как изменение удельного объема зерен исходного реагента за счет образования на нем слоя продукта невелико, то размер образовавшейся частицы будет не сильно отличаться от размера частиц исходных реагентов. Благодаря тому, что контакты между частицами имеют большое диффузионное сопротивление, рекристаллизационные процессы в этих системах практически отсутствуют. Таким образом, чтобы получить наноразмерные продукты в процессах твердопламенного горения, нужно использовать наноразмерные реагенты. Механическая активация в мельницах является наиболее распространенной операцией в механохимии из-за простоты проведения эксперимента и в связи с тем, что мельница является одним из самых распространенных аппаратов, в которых осуществляется механическое воздействие на вещество. С применением предварительной механохимической активацией, уменьшаются размеры частиц порошков, повышается реакционная способность компонентов перед СВС [4].

Наноразмерный порошок бориды хрома применяют в составе различных жаропрочных сплавов типа боролитов при значительных нагрузках и высоких температурах, а также для создания износостойких наплавочных сплавов (БХ-2, КБХ) [6].

Экспериментальная часть

СВС проводили в камере постоянного давления в атмосфере аргона при давлении 5 атм. Температура образца после инициирования процесса горения фиксировалась с помощью компьютера и специального программного обеспечения, которое в реальном времени

считывает данные с вольфрам-рениевых термопар ВР5/20 с толщиной спая 200 мкм, для установки которых в образце просверливалось отверстие глубиной 6 мм и диаметром 2 мм. Предварительно механоактивированные (5,7 мин) порошки Cr_2O_3 , боратовой руды, Mg взвешивали на электронных весах CAS и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. В самом общем виде схему процесса СВС можно представить в следующем виде:



где $X(i)$ и $Y(j)$ – исходные компоненты,
 $X(i)$ – Cr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W и др.,
 $Y(j)$ – C, B, Si, N_2 , H_2 , O_2 , S, Se и др.,
 $Z(k)$ – карбиды, бориды, силициды, нитриды и другие продукты синтеза,
a, b, c – стехиометрические коэффициенты.

Таким образом процесс синтеза диборида хрома проходит по следующей реакции:



Исходный порошок в стеклоуглеродном тигле помещали в высокотемпературный реактор и сжигали в атмосфере аргона при давлении 5 атм. Измерение температуры СВС процесса проводили термопарным способом. После СВ-синтеза порошок выщелачивали соляной кислотой и промывали дистиллированной водой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового K_α -излучения в интервале $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$. Морфологию полученных образцов (SEM) изучали методом сканирующей электронной микроскопии (QUANTA 3D 200i, FEI, USA) electron.

Результаты и обсуждение

Закономерности горения в системе $Cr_2O_3 + B_2O_3 + Mg$

Важным параметром СВС-систем, влияющим в итоге на качество синтезированного продукта является температура горения. Именно при максимальной температуре, развиваемой в СВС-системах происходит фазо – и структурообразование материала. Для СВС – систем характерно быстрое повышение температуры в зоне химических реакций с последующим охлаждением.

Для расчета температуры горения существует большое количество методик, в том числе и перенесенных в программное обеспе-

чение современных компьютеров. В основе всех методов расчета положены основные законы термодинамики и физико-химические свойства синтезируемых продуктов. Для регистрации температур горения в исследуемой системе в современных работах применяются термопарные методики. Профиль волны горения в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mg}$ представлена на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что температура горения повышается до 1800 °С. 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 [4].

Ускорение химической реакции при механической активации обусловлено «накачкой» в реагирующие вещества дополнительной (избыточной) энергии, которая накапливается в образующихся структурных дефектах. Избыточная энергия уменьшает активационный барьер химической реакции. Влияние избыточной энергии на скорость реакции – кинетический фактор ускорения химической реакции.

Исследование фазового состава титансодержащих СВС-систем после прохождения процесса СВС

Представляли интерес исследуемые микроструктуры полученного СВС-продукта.

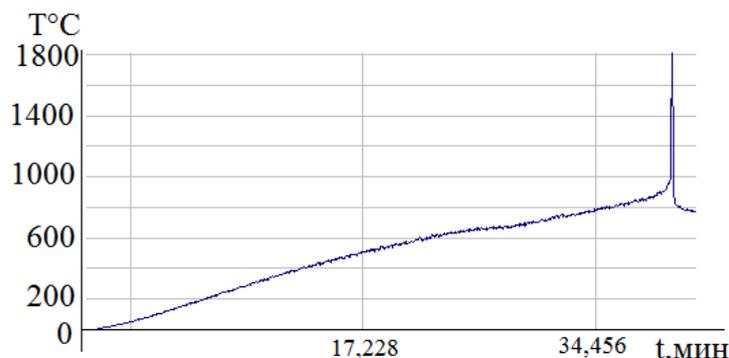


Рис. 1 – Термограмма системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mg}$

Таблица 1 – Состав продукта после сжигания системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mg}$

	Время МА, мин	Продукты					
		CrB_2	CrB	Cr_2B	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$	Cr_2O_3	MgCr_2O_4
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{Mg}$ (Mg % масс.)	-	0	25,0	7,7	18,1	16,0	33,2
	5	88	0	0	0	12	0
	7	93,3	0	0	0	6,7	0

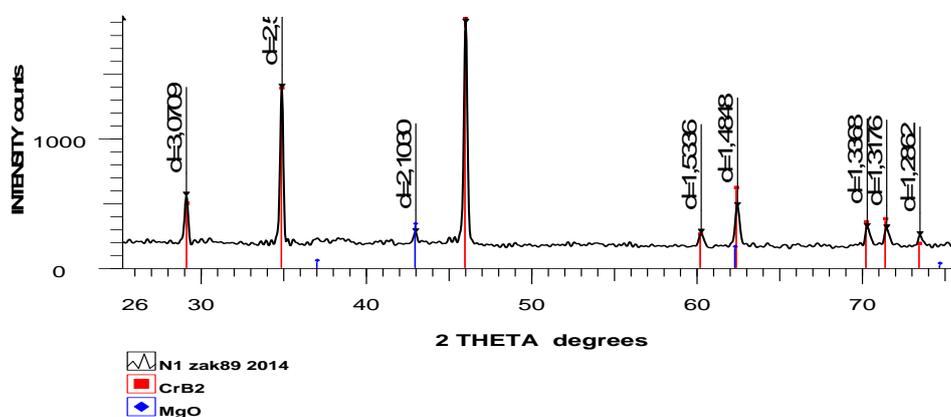
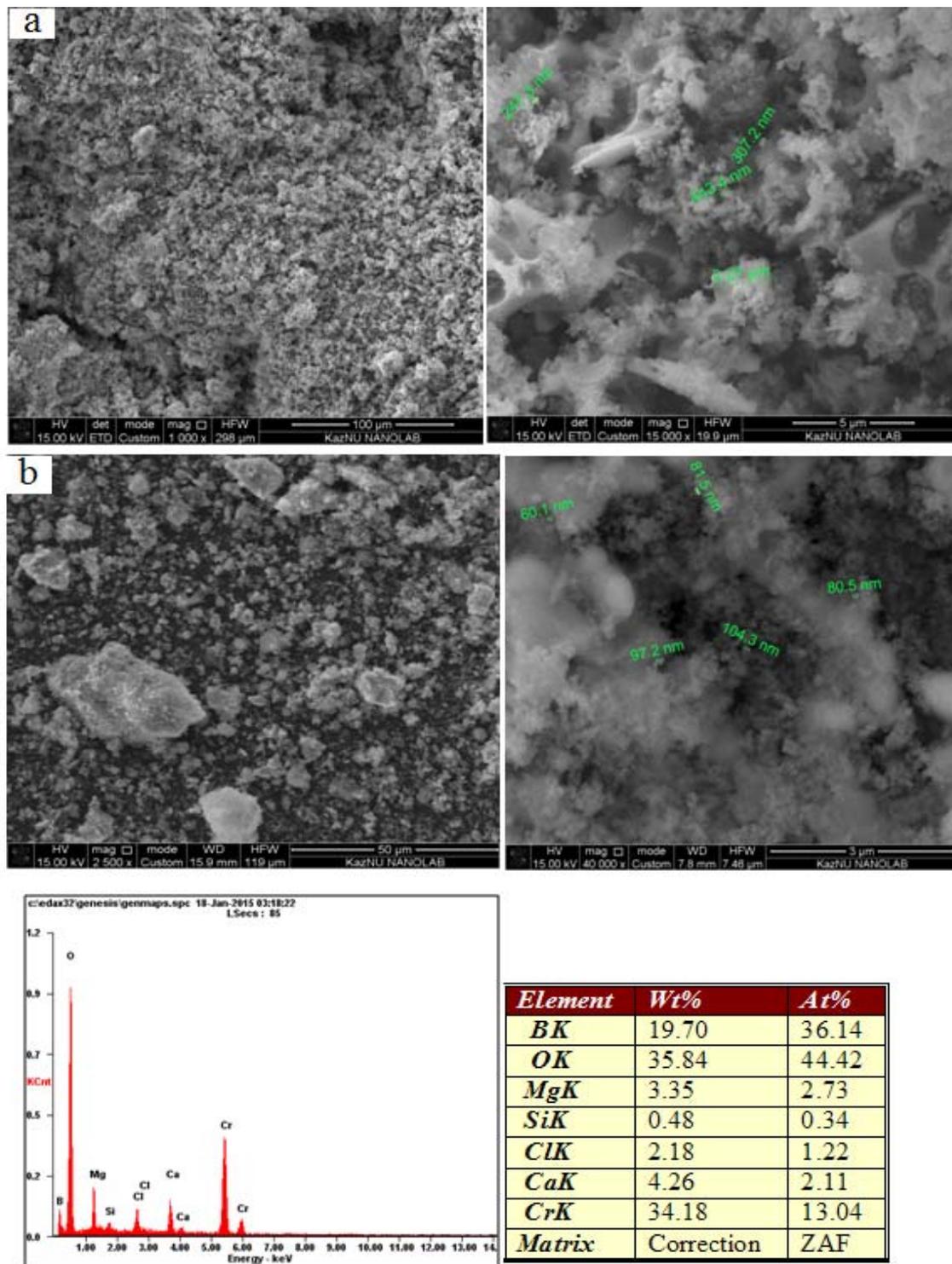


Рис. 2 – Дифрактограмма системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mg}$ (7 мин МА)

По результатам таблицы 1 и дифрактограмме (рис. 2) видно, что при увеличении времени механохимической активации увели-

чивается и процентное содержание исследуемого продукта диборида хрома.



a – без МА, b – 7 мин МА

Рис. 3 – Микроструктура продуктов СВС и элементный анализ (SEM) системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$

Из рисунка 3 можно сделать вывод, что предварительная механохимическая активация влияет не только на увеличения содержания

CrB_2 в полученном порошке, но и на размеры частиц: размеры частиц CrB_2 составляет 60,1 нм. Комплексное использование МА и СВС

дает возможность получения наноразмерного порошка при использовании доступного сырья и перспективного метода СВС.

Заключение

Таким образом показана возможность получение наноразмерного диборида хрома в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ (боратовая руда) + Mg. Установлено влияние МА на выход и размеры частиц синтезируемого порошка диборида хрома.

Литература

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение – 1, 2007. – 567 с.

2. Верхотуров А.Д., Бутуханов В.Л., Ершова Т.Б., Лебухова Н.В. Физико-химические основы получения порошковых материалов из вольфрам- и борсодержащего минерального сырья. Владивосток: Дальнаука, 2001. – 105 с.

3. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. Черноголовка, «Территория», 2003.

4. Болдырев В.В. // Механохимия и механическая активация твердых веществ. Успехи химии, 2006, Т. 75. № 3. С. 203-216.

5. Левашов Е.А., Рогачев А.С. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИССИС, 2011. – 377 с.

6. Нечепуренко А.С. Бескислородные соединения бора – материалы нового поколения // Сб. науч. тр., Екатеринбург, 2000. В. 71. С. 40-58

7. Абдулкаримова Р.Г., Милихат Б., Камунур К., Байсейтов Д., Кудьярова Н., Исагалиев А., Мансуров З.А. СВ-синтез композиционных материалов с использованием боратовой руды Индерского месторождения РК // «Горение и плазмохимия». – Алматы: Казак университети, 2013. – Т.11. С.190-199.

8. Abdulkarimova R.G., Suleimenova A.S., Mansurov Z.A., Abdulkarimova D.S., Self-propagating high temperature synthesis of composition materials using mineral raw materials // Eurasian chemico-technological journal. V. 13 – №3-4, 2011, – P.169-175.

9. Vongai I.M., Abdulkarimova R.G., Dilmukhambetov E.E., Mansurov Z.A. Exploration of the SHS-processes in the aluminium amorphous silicium oxide system long before the colloid solution of silica // IX International symposium on self-propagating high-temperature synthesis. – Dijon, France, 2007. – T4.18.

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF NANOPOWDERS OF CHROMIUM DIBORIDE

G.A. Hujamuradova, R.G. Abdulkarimova

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Abstract

The aim of this work is the synthesis of nanosized powders of chromium diboride in the combustion mode. One of the most effective methods for the synthesis of nanopowders chromium diboride is a self-propagating high-temperature synthesis with pre-mechano-chemical activation of the initial components. SH- synthesis initial components: borate ore, chromium oxide and magnesium. After SH- synthesis product processed 37,5% HCl and distilled water. SHS products were investigated by XRD, SEM to study the final composition and microstructures. The possibility using of borates of Inder deposit of RK as a boron containing component for production of nanopowders materials by the method of self propagating high temperature synthesis was shown. The boron-containing composite powders SHS can be used as a nuclear engineering biosecurity, abrasive powders and pastes refractory ceramic products.

Keywords: chromium diboride, self-propagating high-temperature synthesis, mechanochemical activation

**ХРОМ ДИБОРИДИНІҢ НАНОҰНТАҚТАРЫНЫҢ ӨЗДІГІНЕН ТАРАЛАТЫН ЖОҒАРЫ
ТЕМПЕРАТУРАЛЫ СИНТЕЗІ****Г.А. Хужамурадова, Р.Г. Абдулкаримова**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

Аннотация

Берілген жұмыстың мақсаты хром диборидінің наноразмерлі ұнтақтарын жану режимінде синтездеу болып табылады. Хром диборидінің наноұнтақтарын алудың тиімді әдістерінің бірі бастапқы компоненттерді алдын ала механохимиялық активтеу арқылы өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез әдісі. ӨЖ-синтезінің бастапқы компоненттері: борат кені, хром оксиді және магний. ӨЖ-синтезінен кейін өнім 37,5% HCl және дистилденген сумен өңделді. РФА, СЭМ әдістерімен ӨЖС өнімдерінің соңғы құрамы мен микроқұрылымы зерттелді. ҚР Индер кен орнының борат кенін наноразмерлі ұнтақты материалдарды ӨЖС әдісімен алуға борқұрамды компонент ретінде қолдануға болатыны анықталды. Борқұрамды композиттік ӨЖС ұнтақтар ядролық техникада биокорғаныс ретінде, абразивті ұнтақтар мен пасталар, қызуға берік керамикалық өнімдер ретінде қолданылады.

Түйінді сөздер: хром дибориді, өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез, механохимиялық активация