

ISSN 1683-3902



ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ

Том 14

4

2016

ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ

ТОМ 14

№ 4

2016

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....247

I. ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ

Г.И.Ксандопуло..... 251

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ ПЛАМЕНИ В МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЯХ С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ

В.А.Левин, Н.Е.Афоница, В.Г.Громов, И.С.Мануйлович, В.В.Марков, Г.Д.Смехов,
А.Н.Хмелевский..... 258

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТУРБУЛЕНТНОГО ФРОНТА ПЛАМЕНИ В ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЯХ

В.В.Володин, В.В.Голуб, А.Е.Коробов, А.Ю.Микушкин, О.И.Солнцев..... 269

ДАТЧИК МАЛЫХ СИЛ С РАСШИРЕННЫМ ЧАСТОТНЫМ ДИАПАЗОНОМ И КОМПЕНСАЦИЕЙ ВОЗМУЩЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.Б. Кискин, В.Е. Зарко, А.С. Мамаев..... 279

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF ENHANCEMENT OF COMBUSTION OF HAN-BASED PROPELLANT WITH K_2CO_3 -ACTIVATED CARBON

М.К. Atamanov, A.R. Kerimkulova, Keiichi Hori, Rachid Amrousse.....285

II. ТВЕРДОПЛАМЕННОЕ ГОРЕНИЕ

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ СВС-СОСТАВОВ ОТ МИКРОСТРУКТУРЫ СРЕДЫ

А.С.Рогачев, С.Г.Вадченко, Н.А.Кочетов, С.А.Рогачев, Л.М.Умаров..... 294

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ТЕПЛОМ ВЗРЫВ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

В.К. Смоляков, О.В. Лапшин, Р.Г.Абдулкаримова, Н.К. Умарова..... 302

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ –БОРСОДЕРЖАЩИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.Г. Абдулкаримова, С.М.Фоменко, С.Толендиулы, А.С.Спабекова..... 310

Правила для авторов.....320

ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ

**ЕЖЕКВАРТАЛЬНЫЙ ЖУРНАЛ НАУЧНОГО СОВЕТА ПО ГОРЕНИЮ И
ВЗРЫВУ ПРИ ПРЕЗИДИУМЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК И
ИНСТИТУТА ПРОБЛЕМ ГОРЕНИЯ МОН РК**

В журнале публикуются работы по фундаментальным и прикладным аспектам горения и плазмохимии, химической физики, наноматериалов и нанотехнологии

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Главный редактор З.А. МАНСУРОВ
Зам. главного редактора В.Е. МЕССЕРЛЕ
Ответственный секретарь С.Х. АКНАЗАРОВ

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

В.В.Азатян (Россия), В.С.Арутюнов (Россия), И.Г.Ассовский (Россия), Е.Т.Алиев (Казахстан), Р.Г. Абдулкаримова (Казахстан), В.С.Бабкин (Россия), И.П.Боровинская (Россия), В.А.Бородуля (Белоруссия), В.И.Быков (Россия), Р.Бейсенов (Казахстан), А.А.Васильев (Россия), П.А.Власов (Россия), В.В.Голуб (Россия), В.Е.Зарко (Россия), З.Р.Исмагилов (Россия), А.Ж.Калтаев (Казахстан), Е.И.Карпенко (Россия), Т.А.Кетегенов (Казахстан), О.П.Коробейничев (Россия), А.В.Крестинин (Россия), Г.И.Ксандопуло (Казахстан), Ю.А.Лебедев (Россия), В.А.Левин (Россия), Ю.М.Максимов (Россия), А.А.Манташян (Армения), Н.Н.Мофа (Казахстан), А.С.Мукасян (США), Г.Ш.Ониашвили (Грузия), Н.Г.Приходько (Казахстан), В.К.Смоляков (Россия), А.Б.Устименко (Казахстан), Б.Урмашев (Казахстан), С.М. Фролов (Россия), С.М.Фоменко (Казахстан), Н.Чикрадзе (Грузия), В.И.Юхвид (Россия)

Научное издание

ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ

Компьютерный набор и верстка О.Ю.Головченко

ИБ № 10681

Подписано в печать 8.12.2016. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 3,4 п.л. Заказ № 1017. Тираж 500 экз.

Издательство «Казак университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050038 г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.

Отпечатано в типографии издательства «Казак университеті»

УДК 544.46:665.75:662.7:661.65

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ –БОРСОДЕРЖАЩИХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.Г. Абдулкаримова, С.М.Фоменко, С.Толендиулы, А.С.Спабекова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Институт проблем горения г. Алматы, Казахстан
e-mail: Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz, exotherm@yandex.kz

Аннотация

Показана возможность использования боратов Индерского месторождения РК в качестве борсодержащего компонента для получения тугоплавких порошков боридов переходных металлов методом СВС. Разработаны оптимальные составы и условия СВ-синтеза наноразмерных порошков боридов титана и хрома. Установлено, что применение предварительной МА способствует образованию наноразмерных частиц боридов титана и хрома. В установке высокого давления синтезирован сверхпроводящий композит на основе диборида магния. Представлены результаты исследования влияния допирующей добавки (в виде микрочастиц оксида меди) на величину плотности тока и температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Ключевые слова: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, боратовая руда, тугоплавкий порошок, механическая активация, диборид магния

Введение

Соединения и сплавы бора находят все более широкое применение в новой технике как высокотемпературные материалы, обладающие 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. Порошки тугоплавких соединений, таких как бориды титана, хрома, а также композиционных материалов на их основе являются ценным материалом для производства абразивов керамических композиционных материалов и покрытий [1].

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. Одним из основных источников борных руд Казахстана являются бораты Индерского месторождения. Это доступное сырье можно использовать для получения борсодержащих тугоплавких порошковых материалов [2–4]. Известные методы получения подобных

материалов отличаются большими энергозатратами и высокой трудоемкостью. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в настоящее время является одним из эффективных подходов при создании новых материалов [5]. Немаловажную роль при получении материалов в СВС – режиме играет предварительная механохимическая активация (МА), которая позволяет достичь высокой степени дисперсности частиц, изменить структуру, энергоемкость и, следовательно, обеспечить высокую реакционную способность материала [6,7].

Особое положение среди борсодержащих соединений занимает диборид магния, у которого в 2001 г. были обнаружены сверхпроводящие свойства с температурой перехода ≈ 40 К, что примерно вдвое более высокой чем у известных бинарных низкотемпературных сверхпроводников [8,9]. На сегодняшний день существует очень много способов синтеза данного материала, таких как взрывной синтез, синтез под давлением, СВД и т.д. Наиболее доступным является синтез диборида магния методом длительного температурного воздействия (спекания) на смеси порошков элементарного бора и магния. [10] Существует способ синтеза образцов, проводимый методами жидкофазных реакций MgB_2 с Li, Rb, Cs и Ba и твердофазных реакций MgB_2 с Cu и Ag. Весьма эффективен метод получения диборида магния с помощью техники высоких давлений. В [11] исследованы сверхпроводящие свойств мас-

сивных материалов на основе диборида магния, полученных путем нагрева при высоких квазигидростатических давлениях (1–2 ГПа), методами горячего прессования (30 МПа), электроспекания под давлением (16–96 МПа).

Благодаря использованию внешнего давления удалось получить материал с отличными функциональными характеристиками – плотность на уровне 98% от теоретического значения, высокие значения сверхпроводящих характеристик и механических свойств. Три группы исследователей независимо обнаружили, что допирование соединения MgB_2 некоторыми веществами приводит к заметному повышению величины критического тока и критического магнитного поля, разрушающих сверхпроводимость.

Разрушение сверхпроводимости связано с появлением большого количества вихрей и с диссипацией энергии при взаимодействии движущихся вихрей с кристаллической решеткой сверхпроводника. Примеси создают в кристаллической решетке дефекты, которые задерживают вихри. Обнаруженный эффект делает диборид магния еще более перспективным для практического использования.

Пиннинг происходит из-за дефектов в сверхпроводящем материале, которые возникают за счет образования фаз с различными свойствами по сравнению с сверхпроводящей фазой, наличие дефектов на границе зерен, или других неоднородностей сверхпроводящей матрицы [12–14]. Одним из перспективных способов синтеза диборида магния является самораспространяющийся высокотемпературный синтез в той или иной модификации. В работе [15] был продемонстрирован способ получения диборида магния в среде аргона методом СВС. Высокая скорость нарастания температуры в волне горения ведет к формированию неравновесной метастабильной структуры, изменению растворимости примесей и, вследствие действия этих факторов, к искажению кристаллической решетки.

Экспериментальная часть

Для получения тугоплавких порошков боридов переходных металлов готовили образцы из шихты, содержащей, порошок диоксид титана, оксид хрома, обогащенную

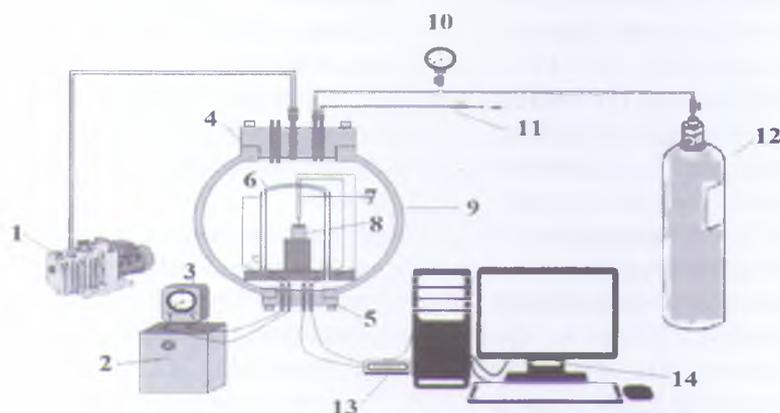
боратовую руду Индерского месторождения РК (содержание оксида бора до 40%), порошок магний.

Предварительную механическую активацию проводили в высокоэнергетической планетарно-центробежной мельнице «Пулверизетте 5» Смеси готовили при стехиометрическим соотношением компонентов.

Для проведения СВ-синтеза с целью получения тугоплавких порошков боридов титана и хрома были выбраны системы $TiO_2-B_2O_3$ (руда)–Mg, и $Cr_2O_3-B_2O_3$ (руда)–Mg.

Эксперименты проводили в реакторе высокого давления (рисунок 1). Основным элементом установки является металлический толстостенный шаровидный корпус, с толщиной стенки 60 мм и емкостью 45 литров. Для термодарных выводов и подачи электроэнергии в нижней крышке установлены токоподводящие штуцеры. Подача и выпуск газа осуществляется через гибкие шланги высокого давления, снабженные быстро-разъемными соединениями, установленными на верхней крышке. Для увеличения концентрационных пределов проведения СВ-синтеза внутри реактора размещена трубчатая нагревательная печь, позволяющая предварительно нагреть исследуемый образец до 1000 °С. Для контроля измерения температурных данных процессов СВ-синтеза использовалась компьютерная установка регистрации температур. Удаление остаточного воздуха из реактора осуществляется с помощью вакуумного насоса.

Приготовленные составы (исходные порошки в стеклоуглеродном тигле) помещали в реактор, где при давлении аргона $0 + 3,0$ МПа проводили самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) борсодержащих тугоплавких порошков. Поджиг реакционной смеси в реакторе высокого давления осуществляли при помощи вольфрамовой спирали, через которую пропусклся электрический ток ($I=10A$; $U=20V$). 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. После СВ-синтеза порошок выщелачивали соляной кислотой и промывали дистиллированной водой.



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

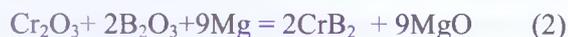
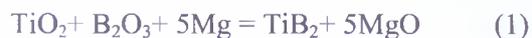
Рис. 1 – Реактор высокого давления

Для синтеза диборида магния использовались порошки аморфного бора, магния и оксида меди. Смесь из исходных порошков магния, бора и оксида меди прессовали на гидравлическом прессе при усилии 0,5 ГПа таблетки высотой 20 мм и диаметром 30 мм. Нестехиометрическую смесь (избыток магния) готовили с целью восполнения возможных потерь магния при синтезе вследствие его высокой летучести. Эксперименты проводились при давлении аргона 2,5 МПа. Так как система магний и бор слабоэкзотермическая, был использован предварительный нагрев до температуры 600–650 °С. При достижении данных температур происходило самовоспламенение и СВ-синтез образцов. Диапазон температур при экзотермической реакции находился в пределах 1000–1200 °С.

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

1. Синтез тугоплавких наноразмерных порошков боридов титана и хрома

Процесс синтеза диборидов титана и хрома проходит по следующим реакциям в волне горения:



На рисунках 2 и 3 представлены температурный профиль волны горения систем



Для СВС – систем характерно быстрое повышение температуры в зоне химических реакций с последующим охлаждением.

Как видно из рисунков 2,3 максимальная температура СВС довольно высокая достигает 1700–1800 °С, что свидетельствует о прохождении СВ-синтеза, при этом для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда})$ температура синтеза выше, т.к реакция (2) более экзотермическая. После СВ- синтеза порошок выщелачивали соляной кислотой и промывали дистиллированной водой.

Известно, что с применением предварительной механохимической активации в высокоэнергетической планетарной мельнице уменьшаются размеры частиц порошков, повышается реакционная способность компонентов при СВС. Скорость твердофазных реакций, в которых один или несколько компонентов находятся в твердой фазе, определяется как величиной поверхности раздела реагирующих фаз, так и удельной реакционной способностью.



Рис. 2 – Термограмма системы $\text{TiO}_2 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда})$

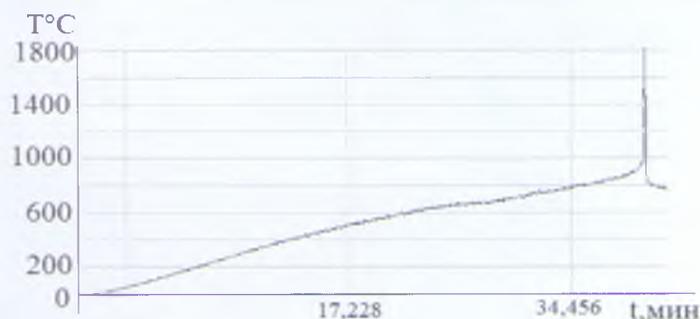


Рис. 3 – Термограмма системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда})$

Как следствие, после предварительной МА происходит ускорение химических реакций, кроме того наблюдается уменьшение начальной температуры СВ–синтеза [6,7].

Исследован рентгенофазовый состав продуктов СВС титан-, хромсодержащих – систем после прохождения процесса СВС, а также после обработки соляной кислотой (таблицы 1–2). По результатам таблицы 1 видно, что при увеличении времени механохимической активации увеличивается и процентное содержание исследуемого продукта диборида титана, примеси из соединений кальция, магния уменьшаются.

В таблице 2 приведены продукты СВС системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) + \text{Mg}$. Как видно из таблицы 2 в результате СВС кроме

диборида хрома, образуются оксид магния и различные соединения бора. При использовании предварительной МА и обработки соляной кислотой увеличивается содержание диборида хрома.

Состав шихты и время МА влияют на количественный выход продуктов СВС, оптимальным временем предварительной МА является 5–7 минут. При использовании предварительной МА шихты 10 минут выход диборида хрома высокий и без примесей соединений магния.

Представляло интерес исследовать микроструктуру и морфологию полученного СВС– продукта системы $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) - \text{Mg}$ методом сканирующей электронной микроскопии.

Таблица 1 – Состав продуктов СВС системы $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3(\text{руда}) + \text{Mg}$

$\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$	Время МА, мин	Продукты СВС, %								
		TiB_2	TiB	$\text{Ca}(\text{TiO}_3)$	MgO	TiO	CaB_6	$\text{Ti}(\text{BO}_3)$	Mg_2TiO_4	CaS
	–	9,2	0	8,2	77,9	0	0	0	2,7	2,0
	3	15,6	15,4	57,9	0	11,0	0	0	0	0
	5	77,9	0	0	14,4	0	3,9	3,8	0	0
	7	87,4	0	0	9,3	0	3,3	0	0	0
	10	98,2	0	0	0	0	1,8	0	0	0

Таблица 2 – Состав продуктов СВС системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5(\text{руда}) + \text{Mg}$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mg}$	Время МА, мин	Продукты СВС, %							
		CrB_2	CrB	Cr_2B	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$	Cr_2O_3	MgCr_2O_4	CaB_6	MgO
	–	0	25,0	7,7	18,1	16,0	33,2	0	0
	3	60,5	3,3	4,7				31,4	0
	5	88,0	0	0	0	0	0	12	0
	7	93,3	0	0	0	0	0	0	6,7
	10	98,6	0	0	0	0	0	1,4	0

На рисунке 4а представлена микроструктура и размеры частиц СВС продукта без предварительной механоактивации исходных реагентов системы $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5(\text{руда}) - \text{Mg}$. Из рисунка 4а видно, что получены ультрадисперсные порошки, размер частиц составляет 251,5–926,0 нм.

На рисунке 4б представлена микроструктура и элементный анализ (SEM, EDAX) СВС – продукта после 5 минутной предварительной механоактивации исходных реагентов системы $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5(\text{руда}) - \text{Mg}$. Применение предварительной МА способствует образованию наноразмерных частиц боридов титана.

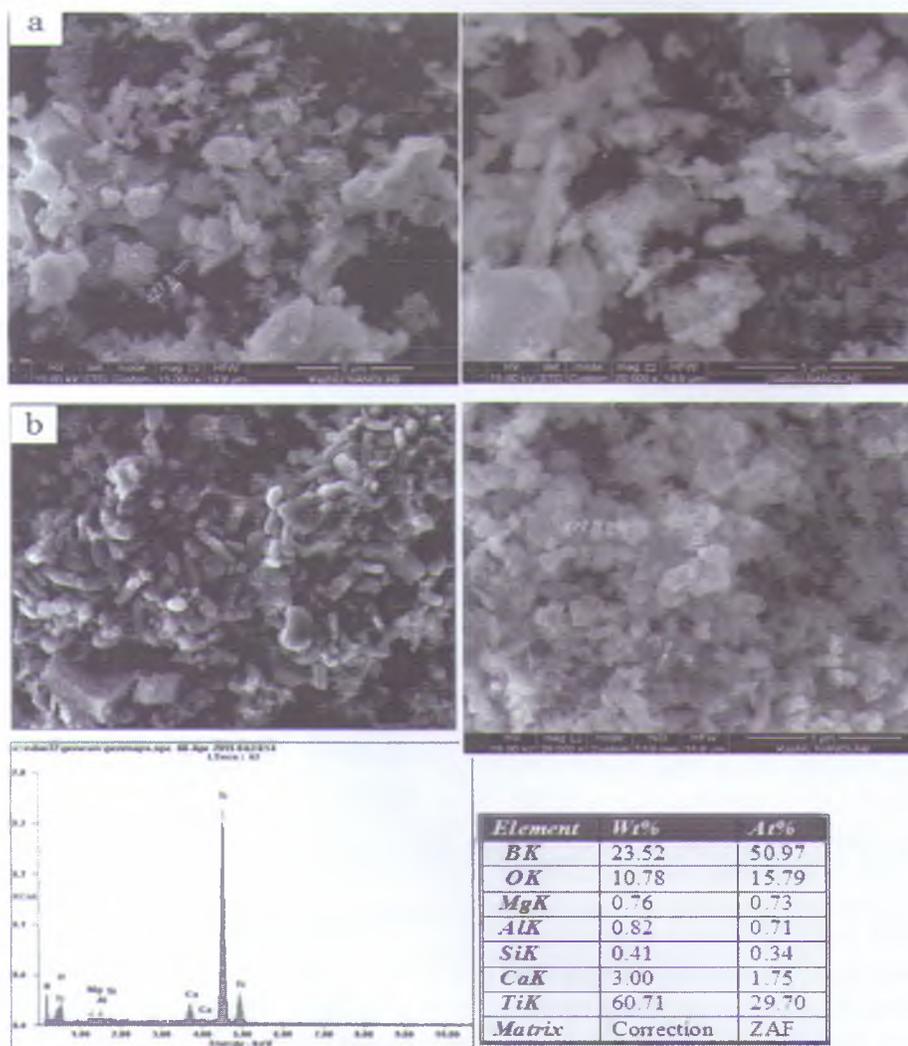
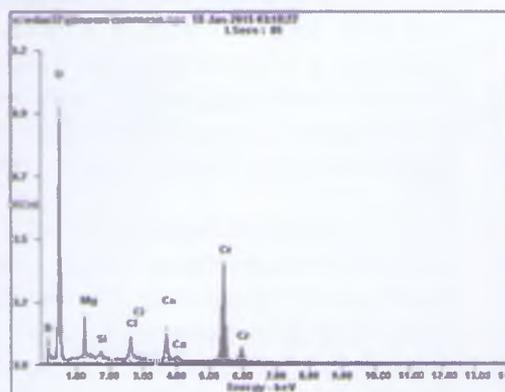
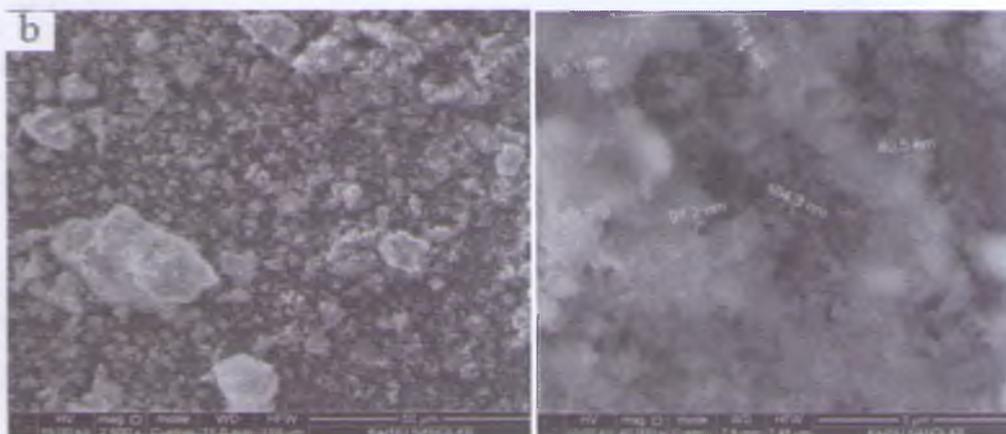
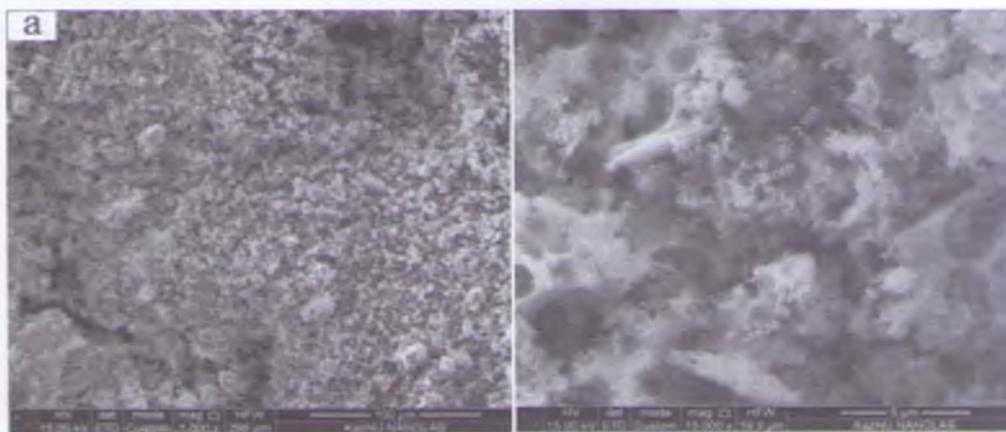


Рис. 4 – Микроструктура продуктов СВС и элементный анализ (SEM) системы $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5(\text{руда}) - \text{Mg}$ (а–без МА, б– 5 мин МА)



Element	Wt%	At%
<i>BK</i>	19.70	36.14
<i>OK</i>	35.84	44.42
<i>MgK</i>	3.35	2.73
<i>SiK</i>	0.48	0.34
<i>ClK</i>	2.18	1.22
<i>CaK</i>	4.26	2.11
<i>CrK</i>	34.18	13.04
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Рис. 5 – Микроструктура продуктов СВС системы $Cr_2O_3 - V_2O_5$ (руда) – Mg (а–без МА, б– 5 мин МА)

Таблица 3 – Результаты РФА после СВ–синтеза

Наименования образца	Результаты РФА, масс. %				
	MgO	MgB ₄	MgB ₂	Mg	CuMg ₂
А	20,6	–	71,7	6,5	1,2
Б	22,9	–	69,3	4,1	3,7
В	21,1	6,6	67,5	–	2,9
Г	22,7	6,4	59,2	4,5	7,1

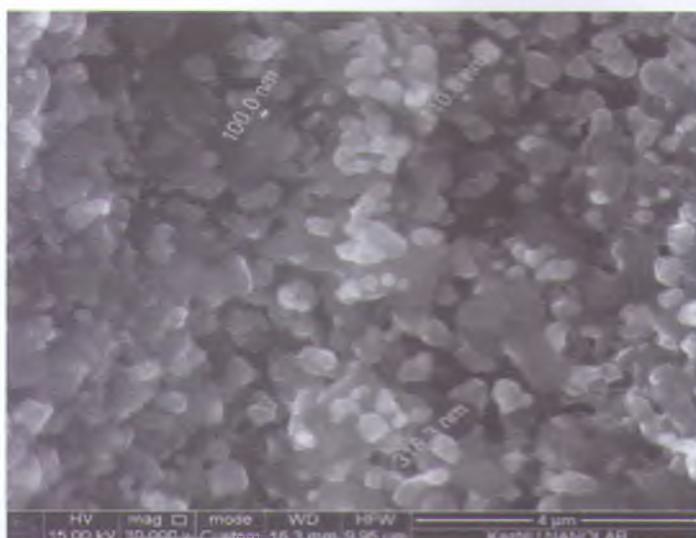


Рис. 6 – Микрофотография диборида магния, допированного оксидом меди

Методом электронной микроскопии показано образование кристаллических фаз продуктов горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ (руда) – Mg (рисунок 5) без предварительной МА и после предварительной МА образование наноразмерных частиц.

Таким образом, показано, что комплексное использование МА и СВС дает возможность получить субмикронный и наноразмерный порошок диборидов металлов в инертной среде при использовании в качестве восстановителя магния, боратовой руды и оксидов соответствующих металлов. Установлено, что применение предварительной механической активации способствует образованию наноразмерных частиц тугоплавких порошков боридов титана и хрома.

2. Синтез сверхпроводников на основе диборида магния

В установке высокого давления синтезирован диборид магния с различным содержанием микрочастиц оксида меди (1–7%). Выбор меди для допирования диборида магния обусловлен желанием повысить концентрацию свободных вакансий в материале, т.к. его сверхпроводимость вызвана небольшой концентрацией свободных дырок в борных плоскостях.

По данным рентгенофазового анализа в системе Mg–B–CuO образовались следующие фазы: диборид магния (59 – 72 %), оксид магния (20 – 23%), и интерметаллидная фаза CuMg_2 , а также были обнаружено незна-

чительное количество непрореагировавшего магния.

Из таблицы 3 видно, что при допировании диборида магния оксидом меди с 1% по 7%, выход основной фазы MgB_2 уменьшается в конечном продукте от 72% до 59%, но с одновременным увеличением допирующей фазы CuMg_2 .

Установлено, что увеличение содержания этой фазы с 3 масс.% в продукте синтеза приводит к незначительному повышению критической температуры перехода.

На рисунке 6, приведена микроструктура допированного оксидом меди диборида магния.

Из рисунка видно, что образец состоит из плотноупакованных частиц округлой и неправильной кубической форм. Имеет место наличие незначительных пустот и микропор. Важной характеристикой является средний размер частиц, который находится в пределах 250 нм, именно размер частиц является определяющим фактором для величины критической плотности тока.

Методом магнитометрических измерений (Quantum Design PPMS EverCool-II) в области температур 4.2–100 К и магнитных полей 10 Ое были измерены сверхпроводящие характеристики образцов.

Обозначения ZFC и FC указывают на наличие либо отсутствие магнитного поля при проведении измерений. ZFC – предварительное охлаждение образцов до $T < T_c$ (в нашем случае до $T = 4,2$ К) в отсутствии магнитного поля, а FC – при $H \neq 0$.

На рисунке 6 приведены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов системы $Mg-B-CuO$, измеренные в поле 10 Oe в режиме ZFC и FC.

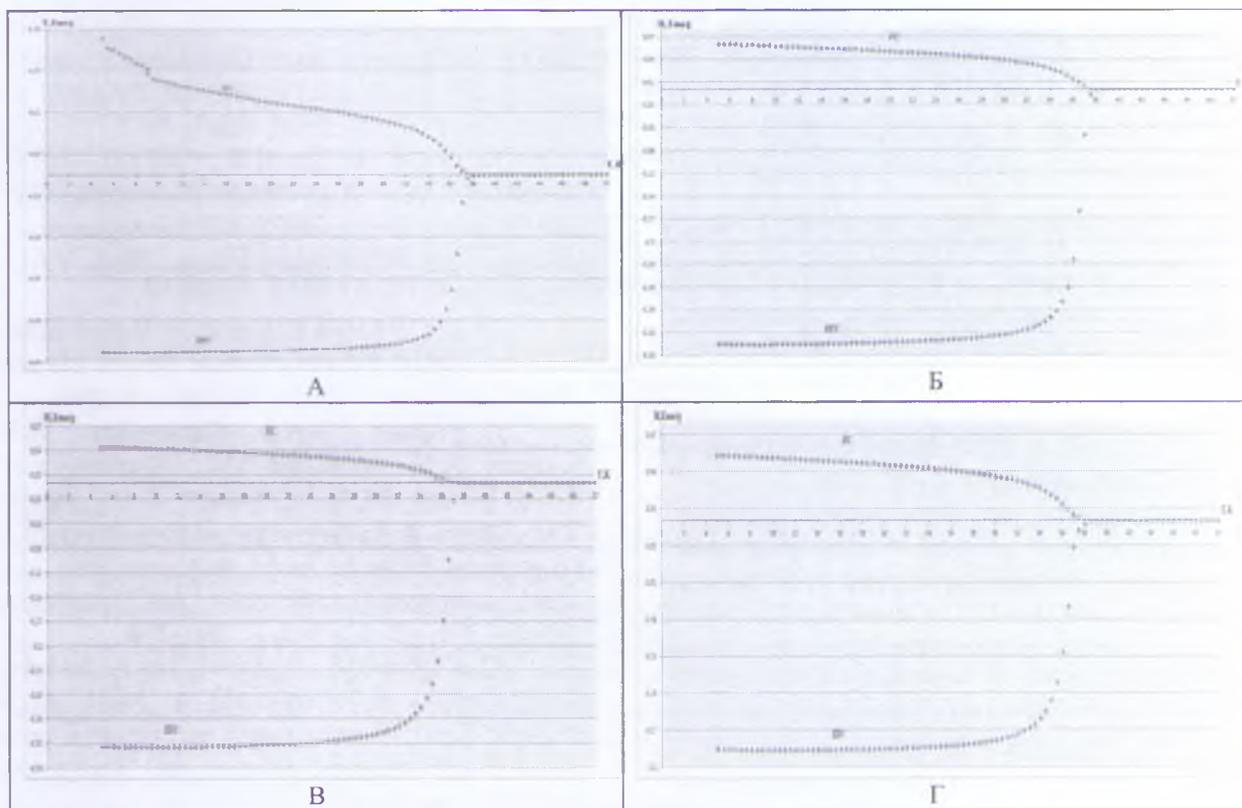
В этом случае образец охлаждается в нулевом внешнем магнитном поле от комнатной температуры до 4,2 К, после чего прикладывается малое магнитное поле (10 Oe). Далее в этом постоянном поле проводится измерение магнитного момента (ZFC) образца при увеличении температуры. И далее образец снова охлаждается до 4,2 К в этом же поле (FC).

При измерении температурных зависимостей от намагниченности образцов системы $Mg-B-CuO$ было обнаружено уменьшение магнитного момента образцов при температу-

рах $38 < T < 40$ К, предшествует резкому отклику магнитного момента в диамагнитное состояние при $T = 38.5$ К.

Данная температура характеризует температуру перехода из нормального состояния в сверхпроводящее. Полученные данные свидетельствуют о зарождении сверхпроводящей фазы в образцах системы $Mg-B-CuO$, при температурах 38.5 К (рис. 7).

Полученные результаты, свидетельствуют, что допирование 1% оксида меди является самой оптимальной дозой допирования, при которой достигаются наилучшие показатели: увеличиваются выход основной сверхпроводящей фазы (MgB_2) в конечном продукте и критическая температура перехода $T_c = 39$ К.



а – 1%, б – 3%, в – 5%, г – 7%

Рис. 7 – Температурная зависимость от намагниченности в системе $Mg-B-CuO$

Произведен расчет предела плотности критического тока (J_c) образцов системы $B-Mg-CuO$.

Величину предела критической плотности тока образцов рассчитали по известной формуле Бина:

$$J_c = 30 \cdot \Delta M / d \quad (3)$$

В нашем случае, средний размер частиц находится в пределах $2.5 \cdot 10^{-5}$ см. Рассчитаны значения критической плотности тока порошков MgB_2 , содержащих оксид меди при разных ее концентрациях в собственном магнитном поле.

Установлено, что увеличение содержания оксида меди в дибориде магния, пропор-

ционально уменьшает значение предельной плотности тока $J_c(0)$ образцов.

В таблице 4, приведены основные сверхпроводящие характеристики диборида магния допированного оксидом меди.

Таким образом, методом СВ–синтеза при высоких давлениях инертного газа аргона получен и исследован сверхпроводящий порошок диборида магния с различным содержанием микрочастиц оксида меди. Определен рентгенофазовый состав продуктов СВС, образец содержит в основном фазы MgB_2 , MgO и интерметаллидную фазу $CuMg_2$.

Таблица 4 – Магнитометрический анализ продуктов СВ–синтеза

Наименование образца	Критическая температура перехода, К	Предельная плотность тока, A/cm^2
А	38.5	$3 \cdot 10^8$
Б	39.0	$2.3 \cdot 10^8$
В	38.5	$2.3 \cdot 10^8$
Г	39.0	$1.2 \cdot 10^8$

Путем магнитометрических измерений, определены параметры критической температуры перехода в системе В–Mg–CuO.

По формуле Бина, рассчитаны пределы плотности тока в СВС порошках, которые находятся в интервале $1-3 \cdot 10^8 A/cm^2$.

Установлено, что оптимальное значение J_c и T_c было получено для образцов, содержащих в исходном составе 1% оксида меди.

Литература

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д., Трефилов В.И. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, 1991. –367 с.
2. Raimkhanova D. S., Abdulkarimova R. G., Mansurov Z.A. Reseach of Nanostructure Formation During SHS of Boride Containing Composite Materials // Journal of Materials Science and Chemical Engineering.– 2014. Vol.2. – P.66–69.
3. Хужамуратова Г.А., Абдулкаримова Р.Г. Синтез нанопорошков TiB_2 в режиме горения // Известия НАН РК – 2015, № 2 – С. 23–28.
4. Дияров М.Д., Каличева Д.А., Мещеряков С.В. Природные богатства Индера и их

использование. – Алма–Ата: Наука, 1981.–102 с.

5. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 157–170.

6. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.

7. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григольева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо– и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе.– Новосибирск; Параллель, 2008. – 168с

8. Nagamatsu J. et al, Nature, 410, 63 (2001)

9. Ивановский А.Л. Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: синтез, свойства, электронная структура //Успехи химии. – 2001 – 70(9) с. 812–829

10. Eom C.B., Lee M.K., Choi J.H., Belenky L.J. et al. High Critical Current Density and Enhanced Irreversibility Field in Superconducting MgB_2 Thin Films // Nature. 2001., V.411, P.558–560.

10. An J.M. and Pickett W.E. Superconductivity of MgB_2 : Covalent Bonds Driven Metallic //Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol.86. – P.4366.

11. Prikhna T.A., Shapovalov A.P., Kozyrev A.V., Moshchil V.E., Sverdun V.B., Belogolovskiy M.A., Grechnev G.E., Boutko V.G., Gusev A.A. Formation of nanostructure in magnesium diboride based materials with high superconducting characteristics Low Temperature Physics. 2016. Т. 42. № 5. С. 380–394.

12. Karpinski J., Angst M, Jun J., Kazakov S.M., Puzniak R, Wisniewski A, MgB_2 single crystals: high pressure growth and physical properties Superconductor. Science and Technology 16 (2003), pp. 34–46.

13. Eom C.B., Lee M.K., Choi J.H., Belenky L.J. et al. High Critical Current Density and Enhanced Irreversibility Field in Superconducting MgB_2 Thin Films //Nature. –2001. – Vol.411. – P.558–560

14. Da Xu, Dongliang Wang, Chen Li, Pusheng Yuan, Xianping Zhang, Chao Yao, Chiheng Dong, He Huang, Microstructure and superconducting properties of nanocarbon–doped internal Mg diffusion–processed MgB_2 wires fabricated using different boron powders Superconductor Science and Technology, 29 (2016), pp. 345–351.

ӨЗДІГІНЕН ТАРАЛАТЫН ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ СИНТЕЗ – КӨП ФУНКЦИОНАЛДЫ БОРҚҰРАМДЫ КОМПОЗИТТІК МАТЕРИАЛДАР

Р.Г.Абдулкаримова, С.М.Фоменко, С.Толендиұлы, А.С.Спабекова

аль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті,
Жану Мәселелер Институты Алматы қ., Қазақстан
e-mail: Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz, exotherm@yandex.kz

Аңдатпа

ӨЖС әдісімен ауыспалы металдар боридтерінің қиынбалкитын ұнтақтарын алу үшін құрамында бор бар компонент ретінде Қазақстан Республикасының Индер борат кен орындарын пайдалану мүмкіндігі көрсетілген. Титан және хром боридтерінің наномөлшерлі ұнтақтарын алу үшін ӨЖ-синтездің оңтайлы құрамы мен шарттары жобаланған. Алдын ала механикалық активтеу, наноөлшемді титан бориді мен хром бөлшектерінің түзілуіне әсер ететінін зерттелді. Жоғары қысымдағы құрылғыда магний дибориді негізінде аса өткізгіш композит синтезделді. Ұнтақталған коспаның (микробөлшек түріндегі мыс оксиді) тығыздық мөлшері мен температураға аса өткізгіштік күйіне өтуінің әсерін зерттеу нәтижелері көрсетілді.

Түйінді сөздер: өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез, борат рудасы, отқа төзімді ұнтақ, механикалық активтендіру, магний диборид

SELF – PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS – BORON- CONTAINING MULTI-FUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS

R.G. Abdulkarimova, S.M.Fomenko, S.Tolendiuli, A.S.Spabekova

al- Farabi Kazakh National University
The Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
e-mail: Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz, exotherm@yandex.kz

Abstract

The possibility of using Inder borate deposits of the Republic of Kazakhstan as a boron-containing component in the preparation of powders of refractory borides of transition metals by SHS method was shown. Optimal compositions and conditions of SH- synthesis of nanosized powders of titanium and chromium borides were designed. It was found that the use of mechanical pre-activation promotes the formation of nanosized particles of titanium and chromium borides. The high-pressure installation is synthesized the superconducting composite that based on magnesium diboride. The results of investigations effect of doping additives (in the form of micro-particles of copper oxide) on the value of the current density and the transition temperature to the superconducting state.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, borate ore, refractory powder, mechanical activation, magnesium diboride