

Қазақстан Республикасының білім және ғылым министрлігі  
Министерство образования и науки Республики Казахстан  
Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan



Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті  
Казахский национальный университет имени аль-Фараби  
Al-Farabi Kazakh National University



Химия және химиялық технология факультеті  
Факультет химии и химической технологии  
Faculty of chemistry and chemical technology



ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ БОЙЫНША  
ІХ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ БІРІМЖАНОВ СЪЕЗІНІҢ  
ЕҢБЕКТЕРІ

ТРУДЫ  
ІХ МЕЖДУНАРОДНОГО БЕРЕМЖАНОВСКОГО СЪЕЗДА  
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

PROCEEDINGS OF  
THE 9<sup>th</sup> INTERNATIONAL BEREMZHANOV CONGRESS  
ON CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

9-10 желтоқсан 2016 ж., Алматы, Қазақстан  
9-10 декабря 2016 г., Алматы, Казахстан  
December, 9-10, 2016, Almaty, Kazakhstan

УДК 544.46:665.75:662.7

Абдулкаримова Р.Г.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
E-mail: [Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz](mailto:Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz)

**Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких порошковых материалов на основе боридов переходных металлов**

Показана возможность использования боратов Индерского месторождения РК в качестве борсодержащего компонента при получении тугоплавких порошков боридов переходных металлов методом СВС. Разработаны оптимальные составы и условия СВ-синтеза наноразмерных порошков боридов титана и хрома.

**К.почевые слова:** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), боратовая руда, тугоплавкий порошок, механическая активация (МА).

Абдулкаримова Р.Г.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

ӨЖС әдісімен ауыспалы металдар боридтерінің қиынбалқитын 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.

**Түйін сөздер:** өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез, борат кені, қиын балқитын ұнтақ, механикалық активтеу (МА).

Abdulkarimova R.G.

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

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.

**Keywords:** Self-propagating high temperature synthesis (SHS), borate ore, refractory powder, mechanical activation (MA).

**Введение**

Развитие современной науки и техники тесно связано с разработкой и получением новых материалов, повышением их свойств, снижением стоимости промышленного производства, возможности их многократной утилизации и регенерации, особенно в условиях истощения невозобновляемых источников сырья. При этом существуют два основных подхода к получению материалов из сырьевых ресурсов: селективное извлечение элементов с дальнейшим получением веществ и материалов из них и комплексная переработка сырья с максимальным использованием большинства входящих в него элементов и получением композиционных материалов.

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 [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. Немаловажную роль при получении материалов в СВС - режиме играет предварительная механохимическая активация (МА), которая позволяет достичь высокой степени дисперсности частиц, изменить структуру, энергоёмкость и, следовательно, обеспечить высокую реакционную способность материала [5].

### Экспериментальная часть

Образцы готовили из шихты, содержащей, порошковый диоксид титана, оксид хрома, обогащенную боратовую руду Индерского месторождения РК (содержание оксида бора до 40%), порошковый магний.

Предварительную механическую активацию проводили в высокоэнергетической планетарно-центробежной мельнице «Пульверизетте 5» Смеси готовили при стехиометрическом 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.

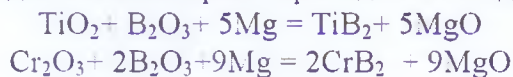
Эксперименты проводили в реакторе высокого давления. Приготовленные составы (исходные порошки в стеклоуглеродном тигле) помещали в реактор высокого давления, где в инертной среде аргона проводили самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) борсодержащих тугоплавких порошков. Из реактора откачивался воздух и затем заполнялся аргоном в диапазоне давлений до 30 атм.

Поджиг реакционной смеси в реакторе высокого давления осуществляли при помощи вольфрамовой спирали, через которую пропускался 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-ренийевых термопар ВР5/20 с толщиной спая 200 мкм. После СВ- синтеза порошок выщелачивали соляной кислотой и промывали дистиллированной водой.

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

### Результаты и обсуждение

Процесс синтеза диборидов титана и хрома проходит по следующим реакциям:



На рисунках 1 и 2 представлены температурный профиль волны горения систем  $TiO_2 + Mg + B_2O_3$ (руда),  $Cr_2O_3 + Mg + B_2O_3$ (руда). Для СВС – систем характерно быстрое повышение температуры в зоне химических реакций с последующим охлаждением.

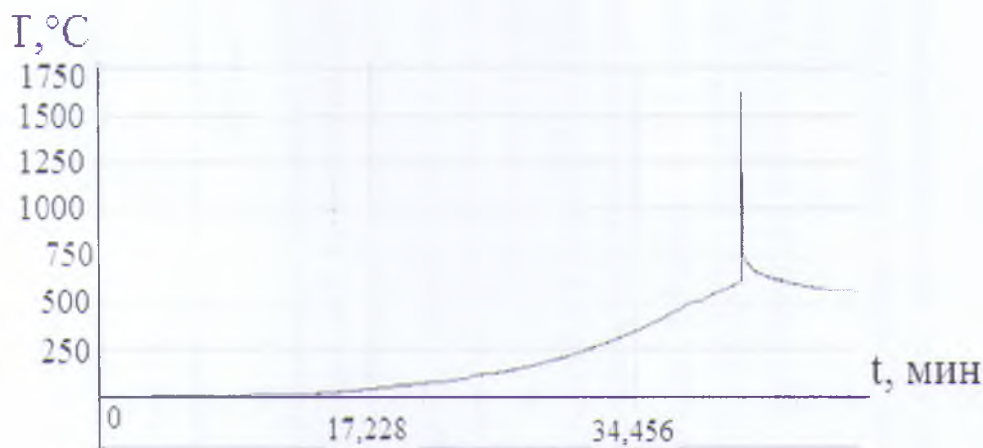


Рисунок 1 – Термограмма системы  $\text{TiO}_2 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (руда)

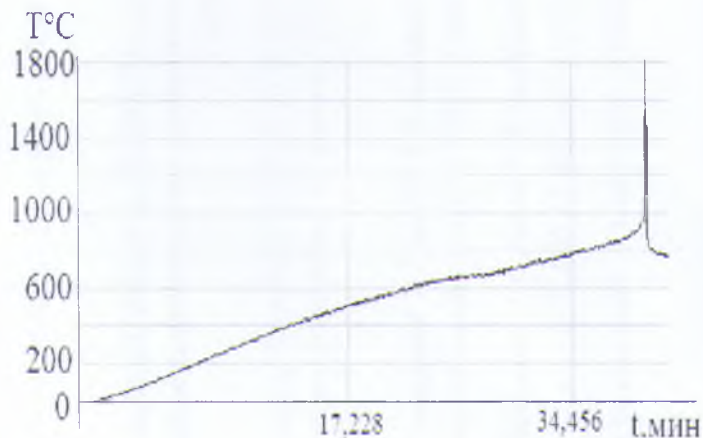


Рисунок 2 – Термограмма системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (руда)

Как видно из рисунков 1,2 максимальная температура СВС довольно высокая достигает 1700-1800°C, что свидетельствует о прохождении СВ-синтеза.

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. Как следствие, после предварительной МА происходит ускорение химических реакций, кроме того наблюдается уменьшение начальной температуры СВ-синтеза [5,6].

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ (руда) + Mg.

Таблица 1 – Состав продуктов СВС системы  $TiO_2 + B_2O_3$  (руда) + Mg

$TiO_2 + B_2O_3 + Mg$	Время МА, мин	Продукты СВС, %								
		$TiB_2$	TiB	Ca ( $TiO_3$ )	MgO	TiO	$CaB_6$	Ti ( $BO_3$ )	$Mg_2TiO_4$	Ca S
	-	4,6	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  $Cr_2O_3 + B_2O_3$ (руда) + Mg

$Cr_2O_3 + B_2O_3 + Mg$	Время МА, мин	Продукты СВС, %							
		$CrB_2$	CrB	$Cr_2B$	$Mg_3(BO_3)_2$	$Cr_2O_3$	$MgCr_2O_4$	$CaB_6$	Mg O
	-	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

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  $TiO_2-B_2O_3$ (руда)-Mg методом сканирующей электронной микроскопии.

На рисунке 3 представлена микроструктура и размеры частиц СВС продукта без предварительной механоактивации исходных реагентов системы  $TiO_2 - B_2O_3$ (руда) – Mg. Из рисунка 3а видно, что получены ультрадисперсные порошки, размер частиц составляет 251,5-926,0 нм.

На рисунке 3б представлена микроструктура и элементный анализ (SEM, EDAX) СВС - продукта после 5 минутной предварительной механоактивации исходных реагентов системы  $TiO_2 - B_2O_3$ (руда) – Mg. Применение предварительной МА способствует образованию наноразмерных частиц борида титана.

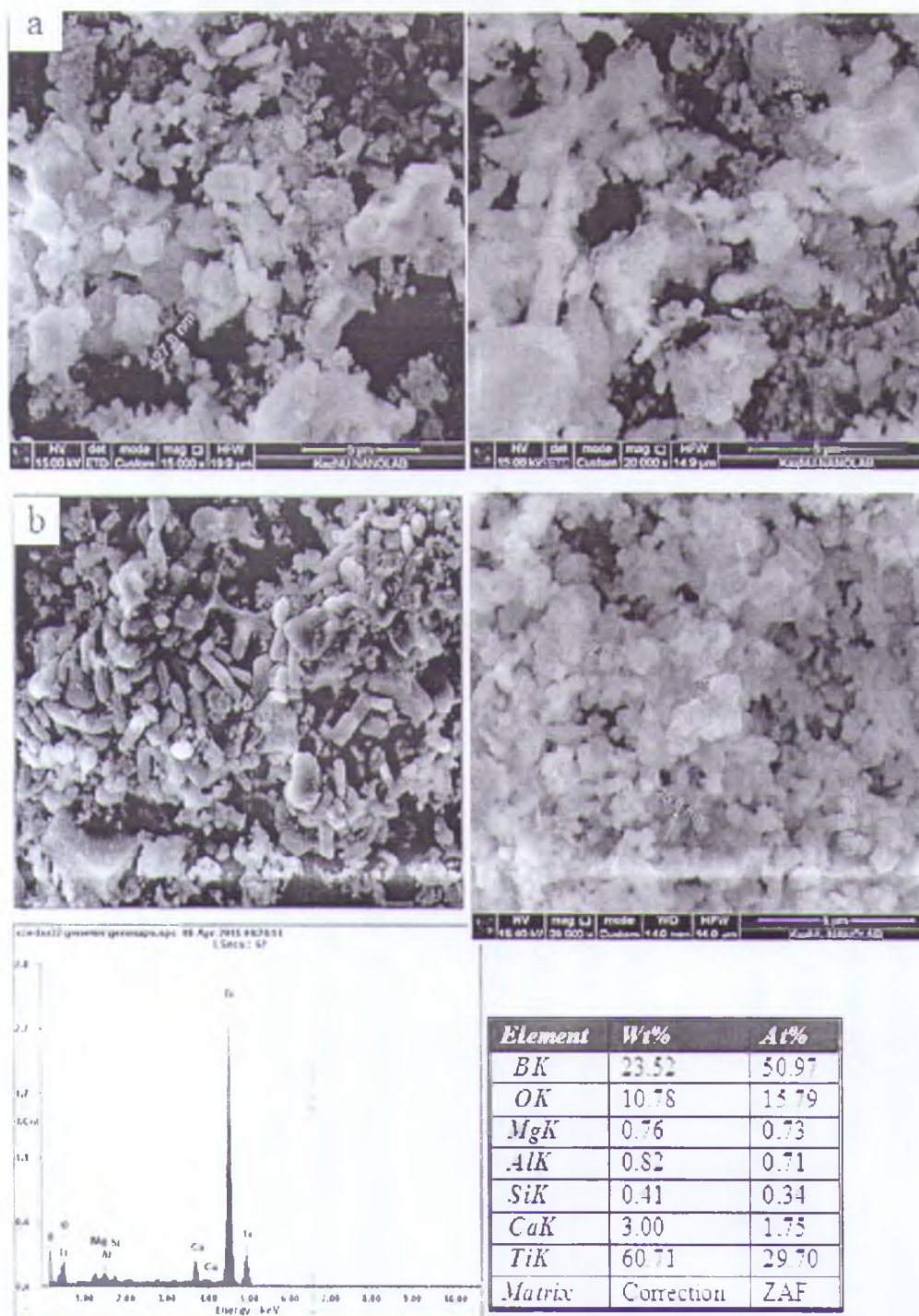


Рисунок 3 – Микроструктура продуктов СВС и элементный анализ (SEM) системы  $TiO_2 - B_2O_3$ (руда) – Mg ( а-без МА , б- 5 мин МА)

### Заключение

Таким образом, показано, что комплексное использование МА и СВС дает возможность получить субмикронный 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.

### Список литературы

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д., Трефилов В.И. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, 1991. –367 с.
2. Mishra S.K., Das S.K., Sherbacov V. Fabrication of  $Al_2O_3$ - $ZrB_2$  in situ composite by SHS dynamic compaction: a novel approach. *Composit.Sci.Eng.* A426(2006) 229-234
3. 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.
4. Дияров М.Д., Каличева Д.А., Мещеряков С.В. Природные богатства Индера и их использование. - Алма-Ата: Наука, 1981.-102 с.
5. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. - Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.
6. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григольева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. - Новосибирск; Параллель, 2008. – 168с.