

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 23 – 28

SYNTHESIS OF NANOPOWDERS OF TiB₂ IN COMBUSTION MODE**G. A. Khuzhamurova, R. G. Abdulkarimova**

Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: guldary25@mail.ru

Keywords: titanium boride, a self-propagating high-temperature synthesis (SHS), mechanochemical activation (MA).

Abstract. The aim of this investigation is synthesis of nanopowders of titanium diboride on based boron-containing mineral resources of the RK (borate ore of Inder deposit of RK) using self propagating high temperature (SHS) method with pre-mechano-chemical activation of components. The ores of Inder deposit are represented mainly by asharite, hydroboracite and ulexite. The average content of B₂O₃ in Inder ores makes up 15-27, 5%. In relation to the fact that borate ore of Inder deposit is distinguished by a considerable content of gypsum, the initial raw materials was concentrated, maximum content of boron oxide after concentration of ore made up 40 mass.%. SH-synthesis was carried out in the systems TiO₂+B₂O₃+Mg (where B₂O₃ in the composition of borate ore).

To produce refractory powder materials, the amount of titanium dioxide, borate ore, magnesium was varied in the course of experiments and calculated taking into account stoichiometry and possibilities of optimization of magnesium content in the initial mixture of components in order to increase reactivity in the reactions of magnesium thermal combustion. The effect of SHS medium (air, argon), the preliminary mechanical activation before SH synthesis on the phase composition of the synthesized nanopowders and macrokinetic characteristics of the combustion process was stated.

Nano-sized titanium boride powder was synthesized by self-propagating high temperature synthesis (SHS) with boron ore, titanium oxide, and magnesium. The general technological scheme of production of powders of SHS-products is distinguished by simplicity of apparatus, rapidity of the process and low power intensity. After combustion, the synthesized product was washed with 37.5 % HCl and distilled water.

The presence of high temperature phases- borides of titanium, oxide of magnesium and their spinels were determined in SHS products by X-ray phase analysis.

The microstructure of obtained materials was studied by the method of electron spectroscopy (SEM, EDAX).

The possibility using of borates of Inder deposit of the RK as a boron containing component for production of nano-sized powder materials by the method of self propagating high temperature synthesis was shown. Boron containing composite SHS-powders can be used as bioprotection in nuclear engineering, abrasive powders and pastes, refractory ceramic items. Ceramic materials obtained from such powders have high hardness, wear resistance, electrical and thermal conductivity, resistance to the action of melted metals.

УДК 544.46:665.75:662.7

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ TiB₂ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ**Г. А. Хужамурова, Р. Г. Абдулкаримова**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: борид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механохимическая активация (МА).

Аннотация. Целью данного исследования является получения порошка диборида титана на основе борсодержащего минерального сырья РК (боратовой руды Индерского месторождения РК) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с предварительной механохимической активацией

компонентов. Руды Индерского месторождения представлены в основном ашаритом, гидроборацитом и улукситом. Среднее содержание B_2O_3 в Индеровских рудах составляет 15-27,5%. В связи с тем, что боратовая руда Индерского месторождения отличается значительным содержанием гипса, проведено обогащение исходного сырья, максимальное содержание оксида бора после обогащения руды составило 40 масс.%. СВ-синтез проводили в системе $TiO_2+B_2O_3+Mg$ (где B_2O_3 в составе боратовой руды).

Для получения огнеупорных порошковых материалов количество диоксида титана, боратовой руды, магния меняли в ходе экспериментов и рассчитывали с учетом стехиометрии и возможности оптимизации содержания магния в исходной смеси компонентов для увеличения реакционной способности в реакции магниитермического горения. Установлено влияние среды проведения СВС (воздух, аргон), предварительной механической активации до проведения СВ-синтеза на фазовый состав синтезированных нанопорошков и макрокинетические характеристики процесса горения.

Наноразмерный порошок бориды титана был синтезирован методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием боратовой руды, оксида титана и магния. Общая технологическая схема получения порошков СВС-продуктов отличается простотой аппаратного оформления, быстротой процесса и малой энергоемкостью. После СВ-синтеза продукт обработали 37,5 % HCl и дистиллированной водой.

Методом РФА в продуктах СВС определено присутствие высокотемпературных фаз – боридов титана, оксидов магния и их шпинелей.

Методом электронной спектроскопии (SEM, EDAX) исследована микроструктура полученных материалов.

Показана возможность использования боратов Индерского месторождения РК в качестве борсодержащего компонента при получении наноразмерных порошковых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Борсодержащие композитные СВС-порошки могут использоваться в качестве биозащиты в ядерной технике, абразивных порошков и паст, жаропрочных керамических изделий. Керамические материалы, получаемые из таких порошков, имеют высокую твердость, износостойкость, электро- и теплопроводность, стойкость к действию расплавленных металлов и др.

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является использование порошковых наноматериалов. TiB_2 является интерметаллическим соединением титана и бора, который имеет превосходные свойства, такие как высокая твердость (~25-35 GPa при комнатной температуре), высокая температура плавления (3225 °C), высокая теплопроводность (60-120 W/(m K)), высокая электрическая проводимость (~105 S/cm) [1]. Бориды и другие тугоплавкие соединения бора находят все более широкое применение в промышленности и технике. Порошок бориды титана применяют для изготовления жаропрочных, огнеупорных и износостойких сплавов и как основу для режущих высокотемпературных материалов, в керметах для ядерной техники, для изготовления чехлов термодар погружения, футеровки электролизеров в производстве алюминия, тиглей для плавок металлов, труб для перекачки расплавленных металлов; в инструментальной промышленности – как абразивный материал и как наполнитель в алмазных кругах и пастах для обработки различных материалов [2]. 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 месторождения боратов Индерского месторождения. Руды Индерского месторождения представлены в основном ашаритом, гидроборацитом и улукситом. 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 [6]. Это доступное сырье можно использовать для получения борсодержащих огнеупорных композиционных материалов [5].

Одним из эффективных методов синтеза бориды титана является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Общая технологическая схема получения порошков СВС-продуктов отличается простотой аппаратного оформления, быстротой процесса и малой энергоемкостью. 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 МХО относятся к новым перспективным нетрадиционным технологиям [3]. 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].

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 механохимически активированные (5,7 мин) порошки TiO_2 , борной руды, Mg взвешивали на электронных весах CAS и тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. СВС проходит по следующей реакции:



Перемешанный порошок 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 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 $TiO_2 + B_2O_3 + Mg$. 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 обеспечение 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 $TiO_2 + B_2O_3 + Mg$ представлена на рисунке 1.

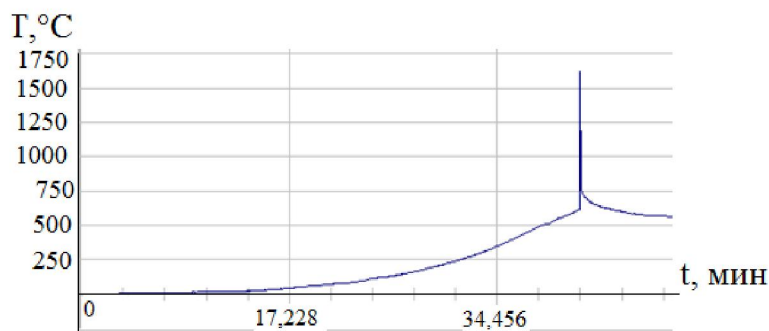


Рисунок 1 – Термограмма системы $TiO_2 + B_2O_3 + Mg$

Из рисунка 1 видно, что температура горения повышается до 1600°C. 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.

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 горения химической реакции.

Исследование фазового состава титансодержащих СВС-систем после прохождения процесса СВС.

Состав продукта после сжигания системы TiO₂+ B₂O₃+ Mg

TiO ₂ + B ₂ O ₃ + 5Mg (Mg % масс.)	Время МА, мин	Продукты								
		TiB ₂	TiB	Ca (TiO ₃)	MgO	TiO	CaB ₆	Ti (BO ₃)	Mg ₂ TiO ₄	CaS
	–	4,6	0	8,2	77,9	0	0	0	2,7	2,0
	5	15,6	15,4	57,9	0	11,0	0	0	0	0
	7	77,9	0	0	14,4	0	3,9	3,8	0	0

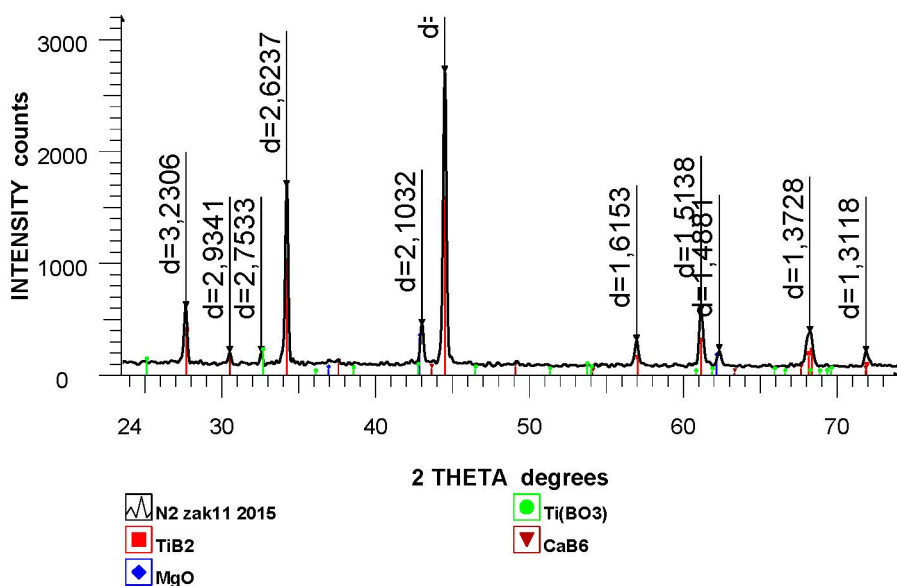


Рисунок 2 – Дифрактограмма системы TiO₂+ B₂O₃+ Mg (7 мин МА)

По результатам таблицы и дифрактограмме (рисунок 2) видно что при увеличении времени механохимической активацией увеличивается и процентное содержание исследуемого продукта диборида титана.

Из рисунка 3 можно сделать вывод, что предварительная механохимическая активация влияет не только на увеличения содержание TiB₂ в полученном порошке, но и на размеры частиц: размеры частиц TiB₂ составляет 224,4 нм. Комплексное использование МА и СВС дает возможность к получению ультрадисперсного порошка при использовании доступного сырья и перспективного метода СВС.

Таким образом показана возможность получение наноразмерного диборида титана в системе TiO₂+ B₂O₃(руда)+ Mg. Установлено влияние МА на выход и размеры частиц синтезируемого порошка диборида титана.

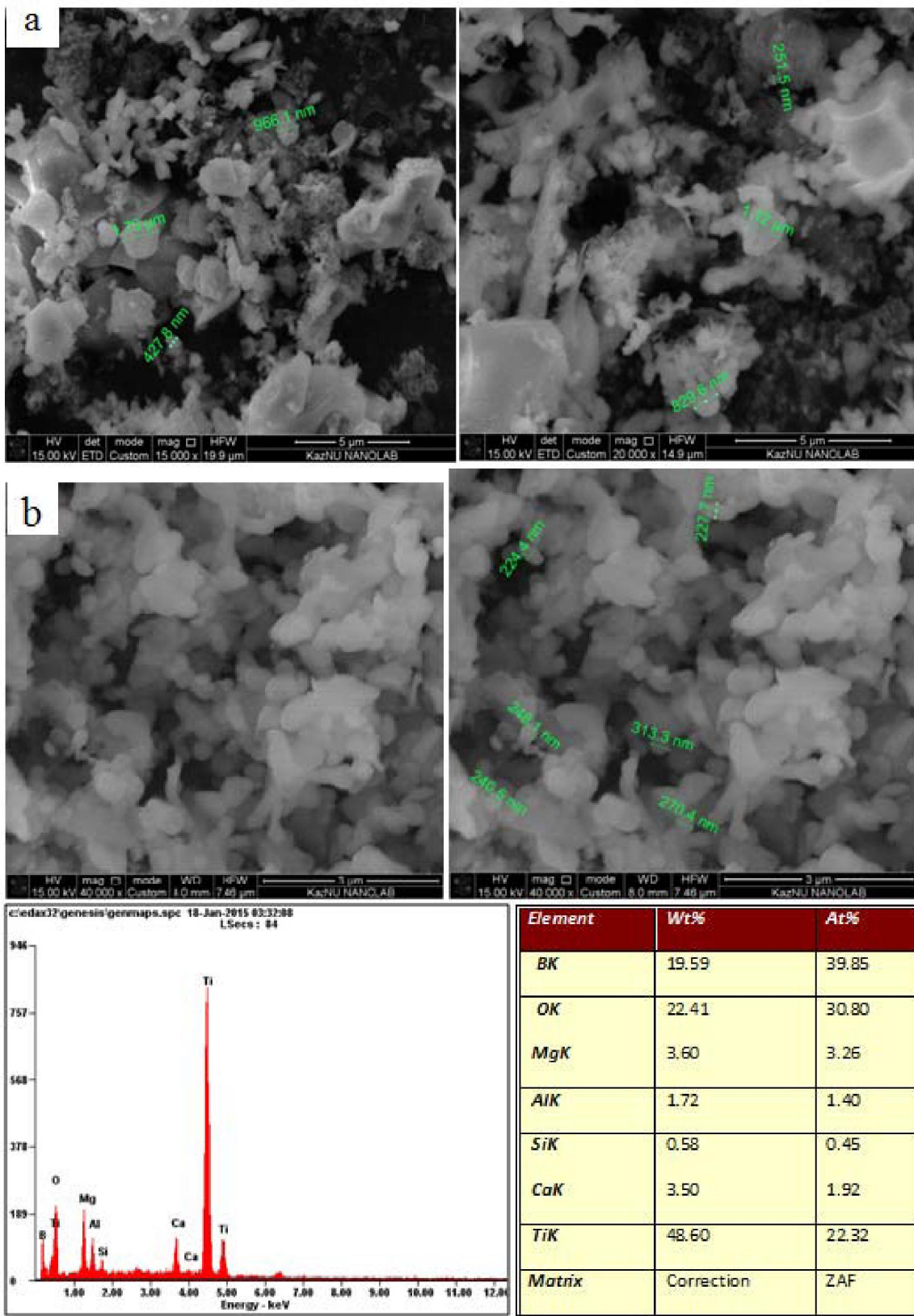


Рисунок 3 – Микроструктура продуктов СВС и элементный анализ (SEM) системы TiO₂+ B₂O₃+ Mg (а – без МА, б – 5 мин МА)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Narumon Chaichana, Napisorn Memongkol, Jessada Wannasin and Sutham Niyomwas. Synthesis of Nano-sized TiB_2 Powder by Self-Propagating High Temperature Synthesis // *CMU. J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 7(1). – P. 51.
- [2] Нечепуренко А.С. Бескислородные соединения бора - материалы нового поколения // Сб. науч. тр. – Екатеринбург, 2000. – Вып. 71. – С. 40-58.
- [3] Левашов Е.А., Рогачев А.С. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИССИС, 2011. – 377 с.
- [4] Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.
- [5] 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 плазменная химия». – Алматы: Қазақ университеті, 2013. – Т. 11. – С. 190-199.
- [6] 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*. – 2011. – Vol. 13, N 3-4. – P. 169-175.

REFERENCES

- [1] Narumon Chaichana, Napisorn Memongkol, Jessada Wannasin and Sutham Niyomwas. Synthesis of Nano-sized TiB_2 Powder by Self-Propagating High Temperature Synthesis. *CMU. J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology*, **2008**, 7(1), 51.
- [2] Nechepurenko A.S. Oxygen-free boron compounds - a new generation of materials. *Proc. Scientific tr.*, Moscow, **2000**, 40, 58 (in Russ.)
- [3] Levashov E.A., Rogachev A.S. Advanced materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. *M.: MRS*, **2011**, 377 (in Russ.)
- [4] Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*, **2006**, 75, № 3. 203-216. (in Russ.)
- [5] Abdulkarimova R.G., Milihat B., Kamunur K., Bayseytov D., Kudyarova N., Isagaliev A., Mansurov Z.A. СВ-synthesis of composite materials using boron ore of Inder deposits of the RK. *J. Combustion and plasma chemistry*. *Almaty: Kazakh University*, **2013**, 11, 190-199. (in Russ.)
- [6] 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*. 13, № 3, 4, **2011**, 169-175.

TiB₂ НАНОҰНТАҚТАРЫН ЖАНУ РЕЖИМІНДЕ СИНТЕЗДЕУ

Г. А. Хужамурадова, Р. Г. Абдулкаримова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: титан бориді, өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (ӨЖС), механохимиялық активтеу (МА).

Аннотация. Осы зерттеудің мақсаты компоненттерді алдын ала механохимиялық активтеу көмегімен ҚР минералды бор құрамды шикізатын (ҚР Индер кенінің бор рудасы) пайдалана отырып, титан диборидінің ұнтағын өздігінен таралатын жоғары температуралы синтезбен алу. Индер кенінің рудасы негізінен апарит, гидроборцит, улексит күйінде көрсетілген. Индер кеніндегі B_2O_3 орташа мөлшері 15-27,5% құрайды. Индер кенінің бор рудасы құрамында гипстің көп мөлшерде болуынан оны байыту жүргізілген, руданы байытқан соң бор оксидінің мөлшері максималды мәнге яғни 40 масс.% өсті. ӨЖ- синтез $TiO_2 + B_2O_3 + Mg$ (мұндағы B_2O_3 борат кенінің құрамында) жүйесінде жүргізілді.

Қиын балқитын ұнтақты материалдар алу үшін титан диоксиді, борат кені, магнийдің мөлшерін тәжірибе кезінде өзгертіп және магнийтермиялық жану реакциясында бастапқы қоспадағы компоненттердің реакцияға қабілеттілігін арттыру мақсатында магнийдің мөлшерін тиімді пайдалану менстехиометрияны есепке алу жүргізілді. ӨЖС жүргізілу ортасы (ауа, аргон) мен ӨЖ-синтезіне дейінгі алдын ала механикалық активтеудің синтезделген наноұнтақтар мен жану процесінің макрокинетикалық сипаттамаларына әсері анықталды.

Наноразмерлі титан боридінің ұнтағы (TiB_2) өздігінен таралатын жоғары температуралы синтезімен (ӨЖС) бор рудасы, титан оксиді және магний ұнтағын қолдану арқылы алынды. ӨЖС өнімдерінің ұнтақтарын алудың жалпы технологиялық сұлбасы құрылғылардың қарапайымдылығымен, процесстің тез өтуі және аз энергияның аз жұмсалыуымен ерекшеленеді. Жанудан кейін алынған өнім 37.5 % HCl және дисстиленденген сумен жуылды.

РФА әдісімен ӨЖС өнімдерінде жоғары температуралы фазалардың – титан бориді, магний оксиді мен оның шпинельдерінің болуы анықталды.

Электронды спектроскопия (SEM, EDAX) әдісімен алынған материалдардың микроқұрылымы зерттелді.

ҚР Индер кен орнының борат рудасын 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. Мұндай ұнтақтардан алынған керамикалық материалдар жоғары қаттылыққа, тозуға төзімді, электр және жылу өткізгіштікке, балқитын металдардың әсеріне тұрақтылық қасиетке ие.

Поступила 03.04.2015г.