

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 11 – 16

**GETTING MAGNESIUM DIBORIDE
BY SHS UNDER HIGH PRESSURE OF ARGON****A. N. Alipbaev, R. G. Abdulkarimova, S. M. Fomenko, Z. A. Mansurov, V. E. Zarko**

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

E-mail: amanbol-87@mail.ru

Key words: magnesium diboride, SHS, magic, boron oxide.

Abstract. The article presents data on the synthesis of magnesium diboride, magnesium and amorphous boron and boron oxide with magnesium restoration mode of combustion in the solid-phase high-pressure reactor at various argon pressures. Diboride magic considered promising compositions for intensification of combustion ramjet boron air-jet engines engines. In this work using advanced MA magnesium and boron compounds, B₂O₃ - Mg system. The work succeeded in SHS. However, in these experiments, it was used as the starting reactant of boric acid. Considering the X-ray diffraction analysis and the presence of the reaction products partially unreacted magnesium oxide, the question of the restoration of the fullness of Mg in these experiments remains open. The most interesting and practically important is the substantial decrease in the temperature of the initiation of the chemical interaction of the reagents in the MA compositions. It is well known that self-propagating exothermic synthesis in mixtures can be carried out in two modes: stratified combustion (SHS) and thermal explosion (TE) Getting magnesium diboride by SHS. The exothermic reactions arising during heating the mixture of magnesium and boron powders to fill the formed product quality. Comparison of the products of combustion of samples of different ways that allow us to make valid conclusions about the influence of mechanical activation on the combustion mechanism. The synthesis of magnesium diboride was confirmed by X-ray diffraction.

УДК 666.72.666.9

**ПОЛУЧЕНИЕ ДИБОРИД МАГНИЯ МЕТОДОМ СВС
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ АРГОНА****А. Н. Алипбаев¹, Р. Г. Абдулкаримова¹, С. М. Фоменко², З. А. Мансуров², В. Е. Зарко³**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,³Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия.

E-mail: amanbol-87@mail.ru, abdulkarimovaroza@mail.ru, exotherm@yandex.ru, zarko@kinetics.nsc.ru

Ключевые слова: диборид магния, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, магния, оксида бора.

Аннотация. В работе приведены данные по синтезу диборида магния из магния и аморфного бора, а также магнийтермическим восстановлением оксида бора в режиме твердофазовой горения в реакторе высокого давления при различных давлениях аргона. Диборид магния считается перспективными композициями для интенсификации горения бора в прямоточных воздушно-реактивных двигателях. В данной работе использовались предварительные МА смесей магния и бора, системы В – Mg. Также нам удалось осуществить СВС. Однако в этих экспериментах в качестве исходного реагента использовался порошок аморфного бора В 94 марки А (20 мкм); порошок магния марки МПФ-1 (250 мкм). Учитывая рентгенофазовый анализа и присутствие в продуктах реакции частично непрореагировавшего оксида магния, вопрос о полноте восста-

новления B_2O_3 в данных экспериментах остается открытым. Наиболее интересным и практически важным является существенное снижение температуры инициирования химического взаимодействия реагентов в МА составах. Хорошо известно, что самораспространяющийся синтез в экзотермических смесях можно проводить в двух режимах: послойного горения (СВС) и теплового взрыва (ТВ), также получили диборида магния методом СВС. В результате экзотермической реакции, возникающей при нагреве смеси порошков магния и бора до воспламенения образуется качественный продукт. Сравнение продуктов горения образцов различным способом, которые позволяют сделать обоснованные выводы о влиянии механической активации на механизм горения. Синтез диборида магния подтвержден данными рентгенофазового анализа.

Введение. Открытие в 2001 г. японскими учеными сверхпроводимости диборида магния произошло спустя полвека после того, как само соединение было синтезировано [1-7]. На сегодняшний день существует очень много способов синтеза данного материала, таких как взрывной синтез, синтез под давлением, СВД и и.д. Бориды металлов, также как и неметаллические соединения бора, могут использоваться для изготовления сверл, применяемых при обработке точных технических камней в приборостроении. Спеченные бориды используются для обработки пластмасс, стекла и фарфора [8-15]. Соединения металлов с бором – важные неорганические соединения, отличающиеся тугоплавкостью высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, а также металлоподобностью, выражающейся в их высоких электро- и теплопроводности, магнитных свойствах, в специфической электронной структуре. Применение боридов магния и соединений бора, обладающих комплексом интересных свойств, сдерживается недостаточной разработкой способов их получения и недостаточной изученностью их свойств. В настоящее время диборид магния получают в основном в поликристаллическом состоянии твердофазным синтезом из элементов. Перспективным является магнийтермический способ восстановления борного ангидрида. Магний – чрезвычайно активный, низкокипящий восстановитель с большой летучестью. Поэтому процессы рекомендуется проводить в замкнутых объемах под повышенным давлением инертных газов. С другой стороны, известно, что в последние годы наблюдается растущий интерес к совмещению методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механической активации (МА) [15-20]. Объясняется это тем, что предварительная механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить возможности безгазового горения для высокотемпературного синтеза неорганических материалов.

Методика эксперимента

СВ-синтез в условиях высокого давления аргона проводился порошковой смесью, на исследовательской установке, представленной на рисунке 1. Корпус реактора емкостью 45 литров снабжен верхней и нижней крышкой. 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. Топографию и микроструктуру поверхности образцов, а также качественный и количественный анализ состава в точечных областях осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA «JEOL».

Результаты и обсуждение

Из порошков магния и бора приготавливали механоактивированные (МХА) смеси, для чего использовалась шаровая планетарная мельница АГО-2. МХА образцы выгружались из барабанов в среде аргона, из механоактивированных смесей готовились образцы, которые помещались в реактор и производился синтез диборида магния методом СВС в режиме твердофазного горения. Время механохимической обработки варьировали от 30–210 с. Давления аргона изменялось в пределах 5–10 атмосфер. Условия проведения эксперимента и результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 1.

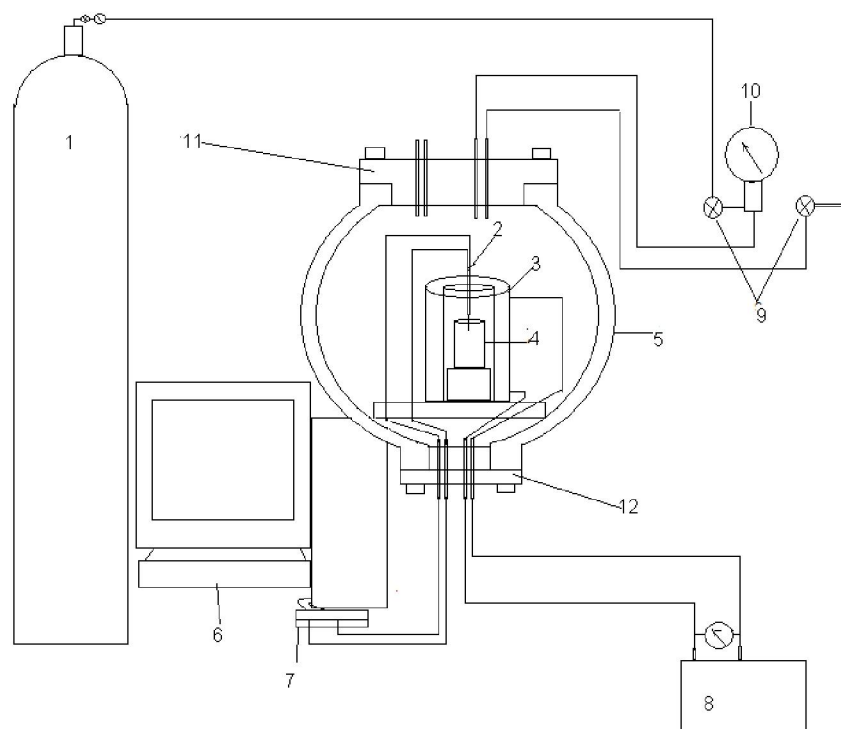


Рисунок 1 – СВС-реактор высокого давления: 1 – баллон с азотом, 2 – термопара, 3 – трубчатая нагревательная печь, 4 – образец, 5 – корпус реактора, 6 – компьютер, 7 – системы сбора данных LTR-U-1, 8 – трансформатор, 9 – впускной и выпускной вентили, 10 – манометр, 11 – верхняя крышка реактора, 12 – нижняя крышка реактора

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа образцов после синтеза механоактивированных смесей

Образец	Mg, %	B, %	P, atm	MgB ₂	MgO	Mg
1 МХА 30 с	52	48	10	33,6	30,4	36,0
2 МХА 30 с	–	–	5	28,0	29,4	42,6
3 МХА 210 с	–	–	10	79,1	14,3	6,6
4 МХА 210 с	–	–	5	38,5	27,0	34,5

Также эксперимент осуществлялся безмеханической активацией прессованных образцов в таблеточной форме. Образец тщательно перемешался в стехиометрическую смесь исходных порошков. Загружаем в емкость в виде цилиндрической формы, с помощью карверпресс аппарата изготовим образцы. Эксперимент проводился в реакторе высокого давления. Давление аргона изменилось от 25 до 30 атмосфер. Составы экспериментальных образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы исходных экспериментальных образцов в системе Mg – B

Компонент	Mg	B	B ₂ O ₃
Содержание, % масс.	52	48	–
	50	50	–
	58	–	42
	60	–	40

Важнейшей характеристикой горения является температура. От нее зависит морфология и структура образующихся фаз и возможность образования тех или иных продуктов (рисунок 2).

Температура горения изменялась в интервале 1150–950 °С. Необходимо отметить, что именно в этом интервале температур находится температура кипения расплавленного магния, которая

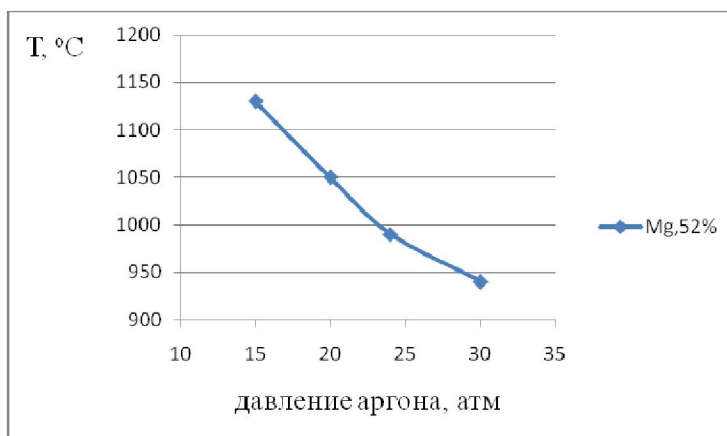


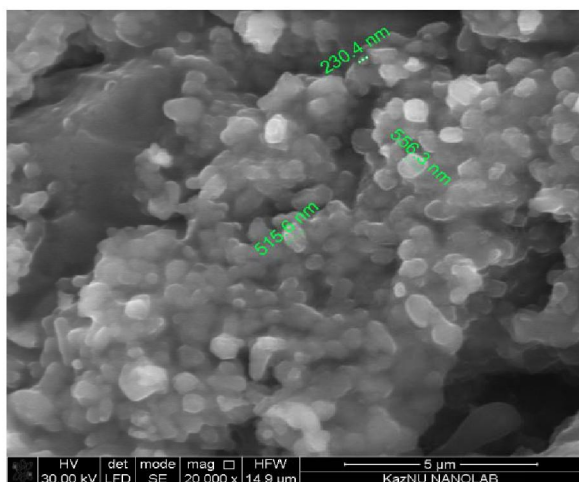
Рисунок 2 – Зависимость температуры горения от давления аргона в системе Mg – B

равна 1107 °С. При этих температурах интенсивность испарения и выноса магния из зоны реакции очень велика. Предотвратить эти явления возможно посредством наложения избыточного давления инертного газа.

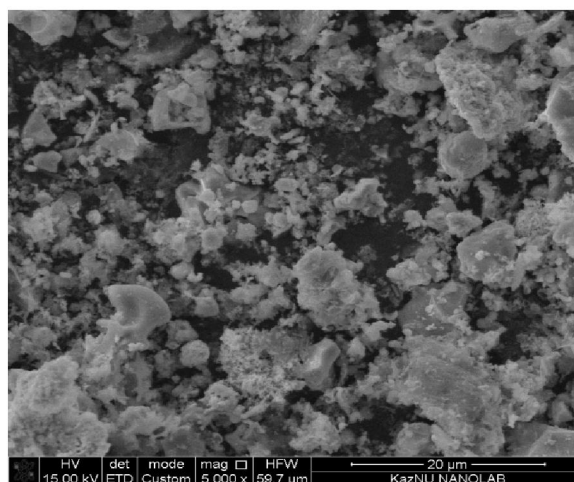
В таблице 3 приведены результаты рентгенофазового анализа синтеза образцов из элементов (Mg + B) и магнийтермического восстановления оксида бора (Mg + B₂O₃) неактивированных смесей. Состав продуктов синтеза указывает на то, что в процессе магнийтермической реакции магний окисляется, образуется оксид и борат магния, которые не дают возможности образования диборида магния. Из элементов диборид магния образуется весьма успешно.

Таблица 3 – Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Компонент, содержание, % масс.			Давление аргона в реакторе, атм	Продукты синтеза, %			
Mg	B	B ₂ O ₃		MgB ₂	MgO	MgB ₄	Mg ₃ (BO ₃) ₂
52	48	–	25	67,8	21,0	10,1	1,1
52	48	–	30	69,7	18,1	11,7	0,5
58	–	42	30	–	89,6	2,9	7,5
60	–	40	30	–	69,8	–	30,2
50	50	–	30	78,1	18,2	3,6	–



а



б

Рисунок 2 – Микроструктура, внешний вид и характерные размеры синтезированного диборида магния в системах:
а – система Mg–B; б – система Mg– B₂O₃

Изучение микроструктур исследуемых образцов показало некоторое морфологическое отличие структуры продуктов синтеза, полученных различным путем. Диборид магния представлен плотной зернистой структурой, с размером частиц 250–500 нм (рисунок 2а), борат магния имеет рыхлую слоистую структуру с развитой поверхностью и высокой пористостью (рисунок 2).

Таким образом, синтезировать диборида магния удалось только из чистых порошков магния и бора, поэтому дальнейшие эксперименты проводились только с ними.

Заключение. Диборид магния считается перспективными композициями для интенсификации горения бора в прямоточных воздушнореактивных двигателях. Исследования направлены на получение диборида магния методом СВС. Метод заключается в предварительном нагреве смеси до температуры воспламенения, а также магнийтермическим восстановлении в режиме твердофазовой горения, пресованных образцов из смеси магния и оксида бора, подвергнутых механической активации и без механической активации. Сравнение продуктов горения образцов различным способом, которое позволяет сделать обоснованные выводы о влиянии механической активации на механизм горения. Синтез диборида магния подтвержден данными рентгенофазового анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J. *nature* 410,410,63 (2001).
- [2] Ивановский А.Л. Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: синтез, свойства, электронная структура / А.Л. Ивановский // *Успехи химии*. – 70. – 2001. – С. 811–829.
- [3] Төлөндүлү С., Байдельдинова А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Ксандопуло Г.И., Мартиросян К.С., Фоменко С.М., Акимхан А.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез диборида магния в высокотемпературной центрифуге // *Известия НАН РК*. – 2015. – Т. 2. – С. 40–43.
- [4] Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Воляшко. – Киев: АН УССР, 1960. – 591 с.
- [5] Перминов В.П., Неронов В.А., Мали В.И. Взрывной синтез соединений в системах бор кремний и бор магний // *Металлургия*. – 2006. – Т. 4.
- [6] Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., П.С. Микроструктурный аспекты безгазового горения механически активированных смесей. Высокоскоростная микровидео съемка состава Ni + Al // *Физика горения и взрыва*. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 62–71.
- [7] Leibu I., Rosenband V., Gany A. The boron/titanium composite particle: A novel approach for ignition enhancement // *Proc. Of 31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. – AIAA*. – 1995. – P. 95-2988.
- [8] Rosenband V., Natan B., Gany A. Ignition of boron particles coated by a thin titanium film // *J. Propul. Power*. – 1995. – Vol. 11, N 6. – P. 1125-1131.
- [9] Rosenband V., Gany A. Methods of activation of boron particles ignition and combustion // *Proc. of ISABE*. – Paper ISABE-2007-1354. – 2007.
- [10] Cruise D.R. Theoretical Computation of Equilibrium Composition, Thermodynamic Properties, and Performance Characteristics of Propellant Systems (PEP Code). – Naval Weapons Center, China Lake, CA, 1979.
- [11] Gany A., Netzer D.W. Fuel performance evaluation for the solid-fueled ramjet // *Intern. J. Turbo and Jet-Engines*. – 1985. – V. 2, N 2. P. 157-168.
- [12] Larbalestier D.C., Cooley L.D., et al. Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB_2 // *Nature*. – 2001. – Vol. 410. – P. 186-189.
- [13] Kayikci R., Kurtulus O., Gurbuz R. The formation and growth behavior of aluminum boride crystals in an Al–B alloy // *Solid State Phenomena*. – 2009. – Vol. 144. – P. 140-144.
- [14] Korchagin M.A., Zarko V.E., Fomenko S.M., Alipbaev A.N., Mansurov Z.M. Laboratory production of MgB_2 by thermal explosion of mechanoactivated Mg-B mixes // *Nature*. – V 210. – P. 210-214
- [15] Zlotnikov I., Gotman I., Gutmanas E. Y. Processing of dense bulk MgB_2 Superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol. 25. – P. 3517-3522.
- [16] Yang Guo, Wei Zhang, Ru-Liang Yao. Decomposition and oxidation of magnesium diboride // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2012. – Vol. 95, N 2. – P. 754-759.
- [17] Binary alloy phase diagrams / T. B. Massalski (Ed.). – Amer. Soc. for Metals, Metal Park, OH, 1992.
- [18] Kofstad P. High Temperature Corrosion. – Essex, UK: Elsevier Appl. Sci. Publ., 1988.
- [19] King M.K. Boron particle ignition in hot gasstreams // *Combust. Sci. Technol.* – 1974. – Vol. 8. – P. 255-273.
- [20] Фоменко С.М., Дильмухамбетов Е.Е., Мансуров З.А., Коркембай Ж., Алипбаев А.Н. Процессы СВС в углеродсодержащей оксидной системе при высоких давлениях азота // X Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – 2013. – 320 с.

REFERENCES

- [1] Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Zenitani Y., Akimitsu *nature* 410,410,63 J. (2001) (in Eng.).
- [2] Ivanovsky, A.L., Ivanovo A.L. *Russian Chemical*. 2001. 70. P. 811- 829. (In Russ.).

- [3] Tolendiuly S., Baydeldinova A.N., Abdulkarimova R.G., Ksandopulo G.I., Martirosyan K.S., Fomenko S.M., Akimhan A.M. Proceedings of National Academy of Sciences of Kazakhstan. 2015. Vol. 2. P. 40-43. (In Russ.).
- [4] Samsonov G.V., Markovski L.Y., Zhigach A.F., Volyashko M.G. Ukrainian Academy of Sciences. 1960. 591 p (In Russ.).
- [5] Perminov V.P., Neronov V.A., Mali V.I. Metallurgy. T. April 2006. (In Russ.).
- [6] Rogachev N.A., Kochetov V.V., Kurbatkina E.A., Levashov P.S. Combust. 2006. Vol. 42, N 4. P. 62-71. (In Russ.).
- [7] Leibu I., Rosenband V., Gany A. Proc. Of 31st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. AIAA Paper 95-2988. 1995. (in Eng.).
- [8] Rosenband V., Natan B., Gany A. J. Propul. Power. 1995. Vol. 11, N 6. P. 1125-1131. (in Eng.).
- [9] Rosenband V., Gany A. Proc. of ISABE. Paper ISABE-2007-1354. 2007. (in Eng.).
- [10] Cruise D. R. Naval Weapons Center, China Lake, CA, 1979. (in Eng.).
- [11] Gany A., Netzer D.W. Intern. J. Turbo and Jet-Engines. 1985. Vol. 2, N 2. P. 157-168. (in Eng.).
- [12] Larbalestier D.C., Cooley L.D. Nature. 2001. Vol. 410. P. 186-189. (in Eng.).
- [13] Kayikci R., Kurtulus O., Gurbuz R. Solid State Phenomena. 2009. Vol. 144. P. 140-144. (in Eng.).
- [14] Korchagin M.A., Zarko V.E., Fomenko S.M., Alipbaev A.N., Mansurov Z.M. Nature v 210. P. 210-214. (in Eng.).
- [15] Zlotnikov I., Gotman I., Gutmanas E. Y. Europ. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 3517-3522. (in Eng.).
- [16] Yang Guo, Wei Zhang, Ru-Liang Yao. J. Amer. Ceram. Soc. 2012. Vol. 95, N 2. P. 754-759. (in Eng.).
- [17] Binary. alloy phase diagrams T. B. Massalski (Ed.). Amer. Soc. for Metals, Metal Park, OH, 1992.
- [18] Kofstad P. Elsevier Appl. Sci. Publ., 1988. (in Eng.).
- [19] King M. K. Combust. Sci. Technol. 1974. Vol. 8. P. 255-273. (in Eng.).
- [20] Fomenko C.M., Dilmuhambetov E.E., Mansurov Z.A., Korkembay J., Alipbaev A.N. International Conference "Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nanomaterials., 2013. P. 320-324. (in Russ.).

ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДАҒЫ АРГОН ҒАЗЫ ҚАТЫСЫНДА ӨЖС ӘДІСІ АРҚЫЛЫ МАГНИЙ ДИБОРИДІ АЛУ

А. Н. Алипбаев, Р. Г. Абдулкаримова, С. М. Фоменко, З. А. Мансуров, В. Е. Зарко

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: магний дибориді, өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез, магний, бор оксиді.

Аннотация. Жұмыста магний және аморфты бордан магний диборидін синтезделуі жайлы мәлімет, сонымен қатар әртүрлі аргон қысымындағы реактордағы қатты фазалы режимінде жану оксид борының магнийтермиялық тотығуы келтірілген. Магний дибориді тікелей әуе-реактивті қозғалтқышында бордың жану қуаттылығын артырушы ретінде есептелінеді. Бұл жұмыста В – Mg жүйелі магний және бор қоспасының алдын ала дайындалған механикалық активтеу қолданылды. Сонымен қатар бізге ӨЖ - синтездеу мүмкіндігі болды. Сондай-ақ бұл тәжірибелерде бастапқы реактордың орнына (20 мкм) 94 А маркалы бор ұнтағы және МПФ-1 (250 мкм) маркалы магний ұнтағы қолданылды. Рентгенфазалы анализді және әрекеттеспеген бірегей реакция өнімдеріндегі магний оксидін есепке ала отырып, тәжірибе өткізу барысындағы Mg толық тотығуы әлі сұрақ күйінде қалып отыр.

МА құрамдығы реагенттердің температураның айтарлықтай төмендеуі химиялық әрекеттесудегі практикалық маңызды болып табылады. Экзотермиялық қоспадағы өздігінен таралатын синтезді екі режим бойынша өткізугі болады: ӨЖС- тің қабаты жануы және жылулық жарылыс, сонымен қатар ӨЖС әдісімен магний диборидін алынды.

Экзотермиялық реакция нәтижесінде магний және бор ұнтақтарының қоспаларын қыздыру барысында жануға дейін сапалы өнім аламыз. Әртүрлі жолмен алынған жану өнімдерінің үлгілерін салыстыра отырып механикалық активтеудің жану механизміне әсері бар деген шешімге шығарылды. Магний диборидінің синтезделуі мына рентгенфазалы анализінде көрсетілген.

Поступила 14.03.2016г.