

SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS OF CHROMIUM BORIDE

M. M. Koldasbekova, A. J. Seydualyeva, R. G. Abdulkarimova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: m.koldasbekova@gmail.com

Keywords: chromium, boride, composites, ceramic, self-propagating, high-temperature, synthesis (SHS), mechanochemistry.

Abstract. Composite and ceramic materials – the third largest producer class of powdered materials, widely used in industry. In this research, have been shown the possibility of obtaining composite materials containing high-CrB₂ and Al₂O₃ mixture of Cr₂O₃, H₃BO₃ and Al by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The influence of mechanical activation time on the phase composition and properties of the synthesized composite materials. It was found that the implementation of solid phase due to formation of SHS during mechanochemical activation of the powder mixture "layered composites", which goes to ultrafine grinding reagents size multiplied their area of contact. After preliminary mechanical activation acceleration of chemical reactions, moreover, a decrease of the initial temperature SH-synthesis of new materials. SHS products were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscope. In the products of high-temperature phase of the SHS found: chromium boride, aluminum oxide and spinel.

УДК 544.46:665.75:662.7

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ХРОМА

М. М. Колдасбекова, А. Ж. Сейдуалиева, Р. Г. Абдулкаримова

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

Ключевые слова: хром, бориды, композиты, керамика, самораспространение, высокотемпературность, синтез (СВС), механохимия.

Аннотация. Композиционные и керамические материалы – третий по объемам производства класс порошковых материалов, широко используемых в промышленности. В этом исследовании показаны возможности получения композиционных материалов, содержащих высокотемпературные CrB₂ и Al₂O₃ из смеси

Cr_2O_3 , H_3BO_3 и Al методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследовано влияние времени механической активации на фазовый состав и свойства синтезированных композиционных материалов. Было установлено, что реализация твердофазного СВС обусловлена образованием при механохимической активации из порошковой смеси “слоистых композитов”, в которых идёт измельчение реагентов до ультрадисперсных размеров, многократно увеличивается площадь их контакта. После предварительной механической активации происходит ускорение химических реакций, кроме того наблюдается уменьшение начальной температуры СВ-синтеза новых материалов.

Продукты СВС были исследованы методом рентгенофазового анализа и сканирующего электронного микроскопа. В продуктах СВС обнаружены высокотемпературные фазы боридов хрома, оксида алюминия и их шпинели.

Введение. Композиционные материалы на основе боридов хрома (III) и оксидов алюминия (III) обладают высокими эксплуатационными характеристиками и находят широкое применение при изготовлении разного типа износостойких металлокерамик [1, 2]. Применение для таких целей технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет синтезировать материалы определенного состава и структуры, обуславливающих химические и механические свойства за одну технологическую операцию, минуя длительный дорогостоящий обжиг [3, 4].

В настоящее время СВС – это мировая проблема, которая, несмотря на более чем 40-летнюю историю, продолжает прогрессивно развиваться [5]. СВС-технологии относятся к числу энергоэффективных, так как позволяют получать за один технологический цикл новые вещества и материалы, в том числе порошковые и объемные керамические материалы, используя тепло химических реакций [6]. К настоящему времени наиболее распространены два типа систем: смеси порошков (спрессованные или насыпной плотности) и гибридные системы газ-порошок или спрессованный агломерат [7]. Инициирование реакции горения исходных компонентов шихты возможно путём подвода кратковременного теплового импульса (электрическая спираль, лазерный луч и т.д.) или нагрева в печи [8].

Для СВ-синтеза материалов с определенной структурой и свойствами необходимы исследования как закономерностей горения (прежде всего, скорости и максимальной температуры горения от различных параметров процесса), так и изучение процессов, происходящих в микрообъеме реагирующей среды в каждой конкретной системе [9-11]. В связи с этим представляло интерес проведение комплексного исследования изменения физико-механических свойств материалов, полученных методом СВС на основе системы Cr_2O_3 - H_3BO_3 -Al-NaCl в широком диапазоне соотношения компонентов в зависимости от условий приготовления шихты и проведения синтеза. Механическая активация (МА) реагентов перед проведением СВС- процесса является очень важной стадией. Она приводит к увеличению химической активности обрабатываемых частиц за счет повышения их дефектности и или увеличения реакционной поверхности. Механохимическая активация подготавливает частицы к активному реагированию. Наибольший эффект от механохимической активации наблюдается в случае «идеального» твердопламенного СВС - процесса; при проведении СВС в жидкой фазе эффект может быть слабым или вообще отсутствовать. Таким образом, механохимическая активация является простым эффективным методом изменения физико-химических свойств и реакционной способности твердых тел и находит в последнее время все более широкое применение для модифицирования свойств различных материалов [12-16].

Бориды хрома привлекают внимание разработчиков жаростойких и твердых конструкционных материалов, благодаря уникальному сочетанию их стойкости к высокотемпературному окислению, твердости, износостойкости, электро- и теплопроводности. [17]. Керамика на основе боридов хрома востребована, в частности, в технологиях ионно-плазменного распыления ультра-твердых и жаростойких наноструктурных покрытий [18,19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы, использовавшиеся в процессе выполнения работы. В работе в качестве основных исходных компонентов были выбраны следующие реагенты:

- H_3BO_3 - борная кислота, кристаллическое вещество белого цвета с чистотой не менее 99, 9%.

- Cr_2O_3 - оксид хрома, порошок зелёного цвета чистотой не менее 99, 8%.
- Al - алюминий, порошок марки ПА-4 (чистота 99%, дисперсность 65 мкм) марки ПА-4 (чистота 99,1%, частицы <40 мкм).
- NaCl - соляная кислота 5-10%

Оборудование:

1. Планетарно-центробежная мельница (ПЦМ) «Пульверизетте 5»
2. Электронные весы ВЛЭ-134
3. Лабораторный пресс марки "Carver"
4. Пирометр марки Raytek Zi 1M
5. Растровый электронный микроскоп Quanta 200i 3D
6. Дифрактометр «ДРОН-4М» с использованием кобальтового K_α -излучения в интервале $2\theta = 10^\circ-70^\circ$

Компоненты взвешивали на электронных весах, затем добавляли определённое количество дистиллированной воды, достаточное для приготовления полувлажной смеси с целью изготовления образцов прессованием.

Эксперименты проводили при комнатной температуре в атмосферной среде: приготовленные составы поджигали, инициируя реакцию порошковым магнием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности горения в системе Cr_2O_3 - H_3BO_3 -Al-NaCl. Целью настоящей работы является синтез керамических композитов на основе боридов хрома. Для получения композиционных материалов самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) проводили в системе Cr_2O_3 - H_3BO_3 -Al-NaCl.

Хлорид натрия рассматривается, как реагент способный выполнять функции: а) среда, которая предохраняет частички продукта от слипания, б) добавка, понижающая температуру горения и позволяющая получать продукт с меньшим размером частиц при процессах кристаллизации. Важно также, что конечный продукт очень легко очистить от хлорида натрия просто промыванием водой [20].

Реакция между реагентами, растворёнными в разбавителе с низкой температурой плавления, происходит в жидкой фазе и сопровождается кристаллизацией конечного продукта из раствора.

Синтез проводили на прессованных образцах ($l = 20$ мм, $d = 20$ мм) на воздухе при комнатной температуре согласно следующей реакции:



Для проведения СВ-синтеза были приготовлены составы с содержанием Cr_2O_3 , H_3BO_3 , Al и NaCl (10 масс. %). В процессе СВС пары борной кислоты окрашивали пламя в зелёный цвет.

На рисунке 1 приведена зависимость температуры горения образца от различного количества алюминия в системе Cr_2O_3 - H_3BO_3 -Al-NaCl.

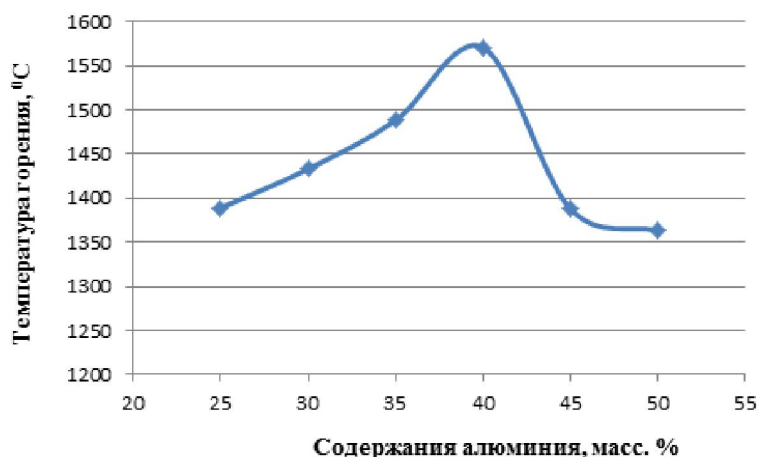


Рисунок 1 — Зависимость температуры горения образца от содержания алюминия

Как видно из рисунка 1, увеличение содержания алюминия до 40% приводит к росту температуры от 1389 до 1571^oC. Рост температуры объясняется тем, что реакция между хромом и бором, восстановленных алюминием из оксидов носит экзотермический характер. Дальнейшее увеличение содержания алюминия выше 40% приводит к снижению температуры СВС. Установлено оптимальное содержание алюминия 25-40 масс. %.

В результате исследований СВ-синтеза в системах Cr₂O₃-H₃BO₃-Al-NaCl обнаружено влияние содержания алюминия на структуру (рисунок 2) и формирование продуктов СВС (таблица 1).

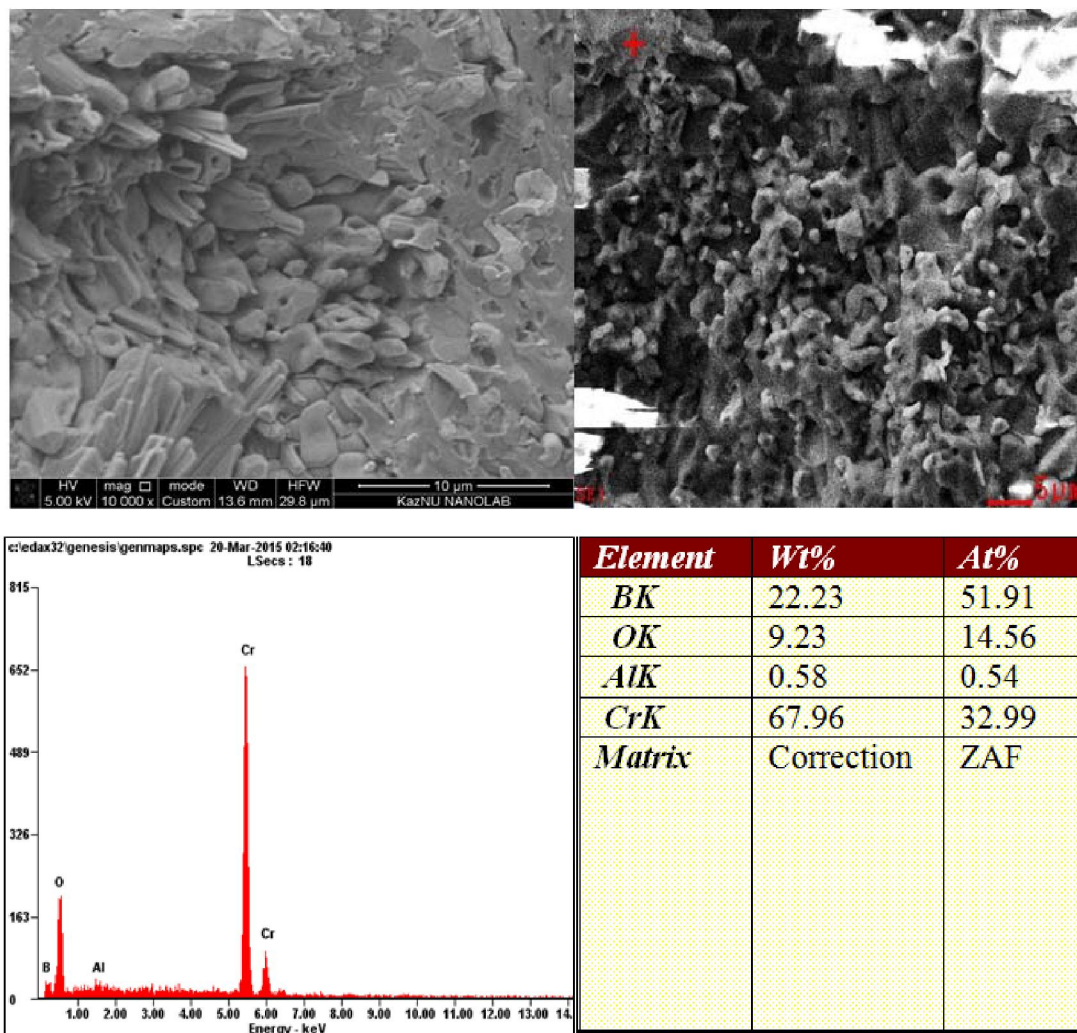


Рисунок 2 – Микрофотография продуктов синтеза горения системы Cr₂O₃-H₃BO₃-Al-NaCl

Таблица 1 – Рентгенофазовый анализ СВС-продуктов

| Cr ₂ O ₃ -H ₃ BO ₃ -nAl | Содержание, % | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------|------|------|-------|------|-------|--------------------|------|--------|-----------|-----------|-----|--------|
| | CrB | CrB2 | Cr2B | Cr5B3 | CrB6 | Cr3B4 | Al1.98 Cr0.02O3 | SiO2 | NaCrO2 | Al2.667O4 | Na (AlO2) | Al | Al5BO9 |
| 25% | 15,1 | 3,7 | 3,5 | – | 2,9 | – | 55,1 | 2,5 | – | – | 7,0 | – | 10,3 |
| 30% | 20,1 | – | – | 4,3 | – | – | 73,7 | – | 2,0 | – | – | – | – |
| 35% | 15,2 | – | – | – | – | 1,8 | 79,4 | 1,6 | 2,0 | – | – | – | – |
| 40% | 7,1 | 5,1 | – | – | – | 3,9 | 80,1 | 1,9 | 1,9 | – | – | – | – |
| 45% | – | 6,7 | – | – | – | 3,1 | 73,6 | – | – | 8,0 | – | 3,3 | 5,3 |

По данным рентгенофазового анализа, видно, что в продуктах горения шихты присутствуют промежуточные продукты реакции – бориды CrB , CrB_2 , Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB_6 и Cr_3B_4 . Эти результаты согласуются с данными по определению температуры горения. Более полному синтезу способствует использование 40 масс.% алюминия.

Морфологию поверхности продуктов синтеза определили с помощью электронного сканирующего микроскопа (рисунок 2).

Из рисунка 2 видно, что в продукте горения системы на поверхности образцов имеется серая масса бориды хрома и оплавленная масса белого цвета, которая характерна для выделяемых из зоны реакции жидких продуктов оксида алюминия. Внутри образца имеются ярко выраженные кристаллические продукты, по данным рентгенофазового анализа основным продуктом горения является смесь CrB_2 и Al_2O_3 .

Изучение влияния механической активации на процесс горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-Al-NaCl}$ проводилось в зависимости от различного содержания алюминия при комнатной температуре на воздухе.

Исследовали влияние времени предварительной механической активации системы на температуру горения. На рисунке 3 представлены зависимости температуры горения в воздухе активированных и неактивированных систем от времени активации и содержания алюминия в смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-Al-NaCl}$.

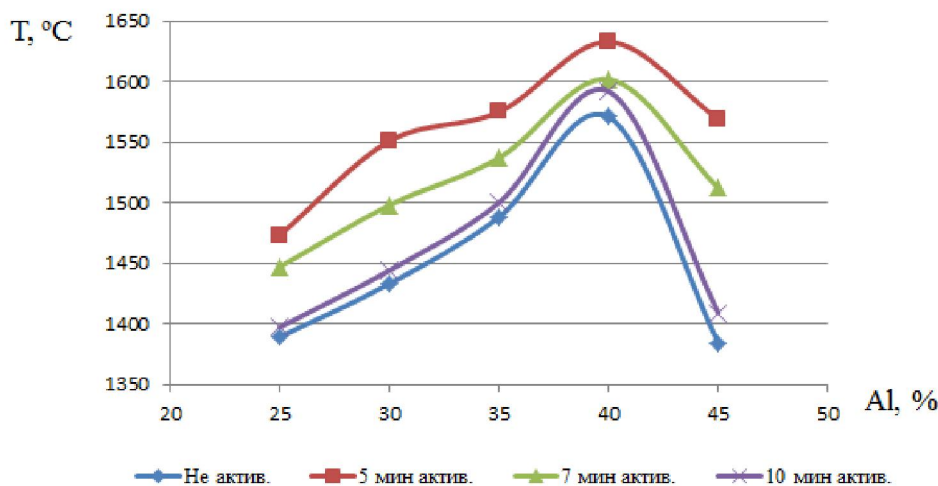


Рисунок 3 – Зависимость температуры горения от содержания алюминия для активированных и неактивированных систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-Al-NaCl}$

Из рисунка 3 видно повышение температуры горения систем с увеличением времени механохимической активации, так для 5 минут МА максимальная температура составляет 1633°C в системе с избытком алюминия 40% и для неактивированной системы 1571°C , что свидетельствует о полноте реакции после активации. При 7 минутах и более продолжительной активации этой же системы максимальная температура снижается. В ходе механохимической активации удельная поверхность шихты возрастает за счет измельчения частиц порошков, образования трещин, накопления микроструктурных и поверхностных дефектов, что способствует увеличению реакционной способности компонентов при СВ-синтезе. В результате проведенных экспериментов по определению температуры горения установлено, что значения температуры горения существенно зависят от времени механохимической активации. Установлено оптимальное время МА – 5 минут.

Заключение. Таким образом, показана возможность получения композиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с предварительной механохимической активацией исходных реагентов, на основе бориды хрома, которые представляют большие перспективы для промышленного применения в разработке композитов с металлборидной матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Погожев Ю.С., Рупасов С.И., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных керамических материалов для технологии осаждения функциональных наноструктурных покрытий // Цветная металлургия. – 2010. – №5. – С. 27-53.
- [2] Левашов Е.А., Рогачев А.С. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИССИС, 2011. – 377 с.
- [3] Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 157-170.
- [4] Мержанова А.Г. Концепция развития горения и взрыва как области научно-технического прогресса. – Черногловка: Территория, 2003. – С. 78-93.
- [5] Тавадзе Г.Ф., Штейнберг А.С. Получение специальных материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. –Тбилиси: Меридианы, 2011. – С. 111-112.
- [6] Евтушенко А.Т., Пазарэ С., Торбунов С.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез инструментальной стали // МиТОМ. – 2007. – № 4. – С. 43-46.
- [7] Emiliani L. Characterization and oxidation resistance of hot-pressed chromium diboride // Materials Science and Engineering. – 1993. – № 172. – P. 111-124.
- [8] Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. РАН. – 2000. – Т. 372, №1. – С. 40-42.
- [9] Швейкин Г.П. Керамика: прогнозы развития 2000–2005 гг. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 7. – С. 5-9.
- [10] Матовников А.В., Урбанович В.С., Чукина Т.А., Сидоров А.А., Новиков В.В. Комбинированный метод синтеза диборидов редкоземельных элементов // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 414-416.
- [11] Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research // Intern. J. Self-propagating high-temperature synth. – 2001. – Vol. 10, № 2. – P. 109-132.
- [12] Авакумова Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. – Новосибирск: Наука, 2009. – 342 с.
- [13] Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов А.П., Барина Б.Б., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 51-68.
- [14] Романьков С.Е., Сагдолдина Ж.Б., Калопкин С.Д., Каевидер Е.В. Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 106, № 1. – С. 70-78.
- [15] Корчагин М.А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Тепловой взрыв механически активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ // Физика горения и взрыва. – 2010. – № 1. – С. 48-53.
- [16] Корчагин М.А., Дудин Д.В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокмполитов // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т.43, № 2. – С. 58-71.
- [17] Курбаткина В.В., Левашов А.Е., Пацера Е.И., Кочетов Н.А., Рогачев А.С. Исследование макрокинетических характеристик процессов горения предварительно механически активированных реакционных смесей Cr-B и Cr-Ti-B // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – № 17. – P. 611-619.
- [18] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 187 с.
- [19] Smolyakov V.K., Lappshin O.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical synthesis of nanosize products in heterogeneous systems: macroscopic kinetics // Intern. J. Self-propagating high-temperature synth. – 2008. – Vol. 8, № 1. – P. 20-29.
- [20] Khanra A.K., Pathak L.C., Mishra S.K., Godkhindia M.M. Effect of NaCl on the synthesis of TiB_2 powder by a self-propagating high-temperature synthesis technique // Materials Letters. – 2004. – № 58. – P. 733-738.

REFERENCES

- [1] Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Pogochev Y.S., Rupasov S.I., Rogachev A.S. *Cvetnaya metallurgiya*. **2010**, 27-53. (in Russ.)
- [2] Levashov E.A., Rogachev A.S. Advanced materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. *M.: MISSIS*, **2011**, 377 (in Russ.)
- [3] Sychev A.E., Merzhanov A.G. *Uspеhi himii*. **2004**, 73, 157-170. (in Russ.)
- [4] Merzhanov A.G. The concept of combustion and explosion as a field of scientific and technical progress. – *Chernogolovka: Territoriya*, **2003**, 78-93 (in Russ.)
- [5] Tavazde G.F., Steinberg A.S. Preparation of special materials by self-propagating high-temperature synthesis. *Tbilisi: Meridian*, **2011**, 111-112 (in Russ.)
- [6] Yevtushenko A.T., Pazare S., Torbunov S.S. *MiTOM*. **2007**, 43-46 (in Russ.)
- [7] Emiliani L. *Materials Science and Engineering*. **1993**, 172, 111-124. (in Eng.)
- [8] Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Barinov A.P., Lyakhov N.Z. *RAN*. **2000**, 372, p. 40-42. (in Russ.)
- [9] Shveikin G.P. *Ogneupory i technicheskaya keramika*. **2005**, 7, 5-9. (in Russ.)
- [10] Matovnikov A.V., Urbanowich V.S., Chukina T.A., Sidorov A.A., Novikov V.V. *Neorganicheskie materialy*. **2009**, 45, 414-416. (in Russ.)
- [11] Bernard F., Gaffet E. *Intern. J. Self-propagating high-temperature synthesis*. – **2001**, 10, 2, 109-132. (in Eng.)
- [12] Avakumova E.G. Fundamentals of mechanical activation and mechanochemical mechanosynthesis technologies. *Novosibirsk: Nauka*, **2009**, 342 p. (in Russ.)

- [13] Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Bokhonov B.B., Sharafutdinov A.P., Barinov B.B., Lyakhov N.Z. *Fizika goreniya I vzryva*. **2003**, 1, 51-68. (in Russ.)
- [14] Romankov S.E., Sagdoldina Z.B., Kaloshkin S.D., Kaevitser E.V. *Fizika metallov I metallovedeniya*. **2008**, 106, 1, 70-78. (in Russ.)
- [15] Korchagin M.A., Filimonov V.Y., Smimov E.V., Lyakhov N.Z. *Fizika goreniya I vzryva*. **2010**, 1, 48-53 (in Russ.)
- [16] Korchagin M.A., Dudin D.V. *Fizika goreniya I vzryva*. **2007**, 43, 2, 58-71. (in Russ.)
- [17] Kurbatkina V.V., Levashov A.E., Patsera E.I., Kochetov N.A., Rogachev A.S. *Himiya v interesah ustoichivogo razvitiya*. **2009**, 17, 611-619. (in Russ.)
- [18] Andrievsky R.A., Raguli A.V. Nanostructured materials. *M.: Akademiya*, **2005**, 187 p. (in Russ.)
- [19] Smolyakov V.K., Lappshin O.V., Boldyrev V.V. *Intern. J. Self-propagating high-temperature synthesis*. **2008**, 8, 1. P. 20-29. (in Eng.)
- [20] Khanra A.K., Pathak L.C., Mishra S.K., Godkhindia M.M. *Materials Letters*. **2004**, 58, 733– 738. (in Eng.)

ХРОМ БОРИДИНІН ӨЗДІГІНЕН ТАРАЛАТЫН ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ СИНТЕЗИ

М. М. Қолдасбекова, А. Ж. Сейдуалеева, Р. Г. Абдулкаримова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: хром, боридтер, композиттер, керамика, өздігінен таралу, жоғары температуралық синтез (ӨЖС), механохимия.

Аннотация. Композициялық және керамикалық материалдар – өнеркәсіпте кеңінен қолданылатын, ұнтақ материалдардың өндірісі бойынша үшінші орынды иеленетін материалдар тобына жатады. Бұл зерттеуде өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (ӨЖС) әдісін қолданып Cr_2O_3 , H_3BO_3 және Al қоспасынан, жоғары температуралы SiB_2 және Al_2O_3 құрайтын композициялық материалдарды алудың мүмкіндіктері көрсетілген. Қатты фазалық ӨЖС өтуі механохимиялық активтеу кезінде «қатпарлы композит» ұнтақталған қоспасынан реагенттен ультрадисперсті өлшемге дейін майдалануы, әсерлесу бетін көп есе арттырады. Алдын-ала жасалынған механохимиялық активтеуден кейін, химиялық реакцияның жылдамдауы артып, ӨЖС өнімдерінің бастапқы температурасының төмендеуі байқалады. Механохимиялық активтеудің уақытының синтезделген композициялық материалдардың қасиеті мен фазалық құрамына әсері зерттелді. ӨЖС өнімдері рентгенофазалық анализ және сканирлеуші электронды микроскопия әдістерімен зерттелді. ӨЖС өнімдерінде жоғары температуралы хром боридінің, алюминий оксидінің және олардың шпинелдерінің фазалары анықталды.