

4. Мулдахметов З.М., Минаев Б.Ф., Кецле Г.А. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния. АлмаАта: «Наука», 1983, 263 с.
5. Lee C., Yang W., Parr R.G. Phys. Rev.B. 1988, V.B37, p.785.
6. Schlegel H.B., Optimisation of Equilibrium Geometries and Transition Structures. J.Com.Chem. Soc, 1982,-V. 3, p. 214.

ПРОТОНДЫҚ ҚАЙТА ТОПТАСУДАҒЫ C₂-СИНГЛЕТТІ ЖӘНЕ ТРИПЛЕТТІ КҮЙІ

Е.Е. Діlmұхамбетов, С.Н. Түсіпбаев, С.Т. Қазақбаев

Жану мәселелерінің институты, Әл Фараби атындағы ҚазҰУ,
050012, Алматы, Богенбай батыр, 172, esen.dil@yandex.ru

Кванттық химиялық есептеулер арқылы минималды энергия активациясымен ішкі молекулалық протондық қайта топтасуда C₂-карбендердегі синглет-триплетті жіктелудің әсері анықталды. 1→2 механизм бойынша протондық қайта топтасудағы энергетикалық кедергі винилиден үшін синглетті күйге және этилиден үшін триплетті күйге жақын беттік потенциалдық энергияның қиылысына сәйкес келеді.

SINGLET AND TRIPLET STATES OF C₂-CARBENES IN A PROTON REARRANGEMENT

E.E.Dilmukhambetov, C.N.Tusupbaev, S.T.Kazakbaev

Institute of combustion problems of al-Farabi Kazakh national university
050012, Almaty, Bogenbai Batyr, 172, esen.dil@yandex.ru

The effect of singlet-triplet splitting in C₂-carbenes on the intermolecular proton rearrangement with minimum activation energies was stated by quantum chemical calculations. It is shown that energy barriers of the proton rearrangement by 1→2 shift mechanism correspond to intersections of potential surfaces of singlet states for vinylidene singlet and the nearest triplet states for ethylidene.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННЫХ БОРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ СВС

Д.С. Абдулкаримова, И.М. Вонгай, З.А. Мансуров, О. Одавара*

ДГП «Институт Проблем горения», г.Алматы, Казахстан
*Tokyo Institute of Technology

В представленной работе были изучены и исследованы модельные системы с химически чистым V₂O₃, переходными металлами и порошком Al. Методом СВС были получены бориды титана и хрома с использованием химически чистого V₂O₃, которые представляют высокие перспективы для промышленного применения в разработке композитов с металл-боридной матрицей. Были проведены термодинамические расчеты для системы Al - 3V₂O₃ - 3TiO₂.

Ключевые слова: синтез горения, композиционная керамика, бориды.

Введение

Современные темпы развития техники требуют нахождения новых материалов, удовлетворяющих всем требованиям для их применения. Здесь большое место занимают

тугоплавкие соединения. Тугоплавкие бескислородные соединения обладают высокой огнеупорностью и жаропрочностью, отличной коррозионной стойкостью, большими модулями упругости [1, 2].

TiB₂ (31,1 % бора) борид переходных металлов, с высокой точкой плавления (3243 К), высокой твердостью, высокой электропроводностью обладают рядом интересных механических, теплофизических, электрических и других свойств. Карбиды, бориды, силициды и другие тугоплавкие неорганические соединения широко используются в различных областях науки и техники. Бориды переходных металлов обладают рядом интересных механических, теплофизических, электрических и других свойств. Они хорошо сопротивляются окислению при нагреве и обладают высокой химической устойчивостью в различных агрессивных средах. Бориды металлов используют в качестве защитных покрытий поверхностей деталей, подвергаемых воздействию агрессивных сред; в радиоэлектронике, а также в ядерной технике в качестве материалов для регулирования нейтронного излучения и защиты от него. *Борид титан*, обладая высокой твердостью и износостойкостью, используется в составе металлокерамических твердых сплавов для резания металлов и бурения горных пород. Такие покрытия повышают твердость, химическую стойкость и износостойкость изделий. Так, например, борид хрома и *борид титана* входят в состав наплавочных сплавов и смесей, повышающих износостойкость стального инструмента в 10 - 12 раз, а также в состав металлокерамических твердых сплавов для резания металлов и бурения горных пород. Порошок борида хрома применяют в составе различных жаропрочных сплавов типа боролитов при значительных нагрузках и высоких температурах, а также для создания износостойких наплавочных сплавов [3, 2]. Синтез ZnO₂ происходит благодаря своим составным группам [5]. Борид вольфрама имеет множество полезных характеристик, таких как высокая твердость, химически инертен, электропроводность и др. Он может использоваться как абразивный, коррозионно стойкий и электродный материал.

Существующие промышленные методы получения некоторых тугоплавких соединений очень трудоемкие, требуют больших энергозатрат и сложного печного оборудования, загрязняют окружающую среду и т.д. В настоящее время широко развивается самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений. Этот метод позволяет получать тугоплавкие соединения из элементов по простейшей технологии без внешних энергозатрат. Получение боридов металлов методом СВС находит все большее применение во многих отраслях народного хозяйства, однако их использование в чистом виде для машиностроения и металлообработки затруднено в силу высокой хрупкости и хладноломкости. Поэтому в последнее время большое внимание уделено технологии получения композиционных материалов на основе боридов, одно из направлений которой предполагает их жидкофазное спекание с металлической связкой [3]. В настоящее время имеется четкая тенденция на развитие работ по созданию твердых керамических материалов с применением боридов для инструментальной и конструкционной керамики. Известны работы по созданию керамики в системе TiB₂ – Al₂O₃ [4, 5]. При этом исходные вещества должны быть высокочистыми. Кроме того, необходимы большие энергозатраты при спекании порошков исходных веществ – 1900 °С.

Экспериментальная часть

В представленной работе были изучены и исследованы боратовые руды Индерского месторождения, представляющие собой полезное ископаемое, содержащее бор, главным образом, в форме соединений с кальцием, магнием, калием и натрием. Методами РФА установлен полуколичественный анализ двух образцов боратовой руды. РФА проводили на дифрактометре DRON-4M (Co-K_α излучение) в 2θ = 10–70°.

Реагентами в СВС были использованы TiO₂ (98.84% чистый), Cr₂O₃ (97% чистый), B₂O₃ (99% чистый) и порошок алюминия (99.95% чистый). Для СВС были приготовлены макросмеси систем Al + B₂O₃ + TiO₂ (образец 1) and Al + B₂O₃ + Cr₂O₃ (образец 2) (дисперсность ~100 м, масса ~100г) в стехиометрическом соотношении. Компоненты систем

были взвешены на лабораторных электронных весах и смешены в тщательно смешены в фарфорной ступке. В качестве цементатора раствора нитроцеллюлозного лака НЦ-2144, для образца 2 обычной дистиллированной воды.

Образцы получали прессованием цилиндрических образцов диаметром 20 мм на лабораторном прессе Carver с силой 5 т.

Эксперименты также проводили в атмосфере воздуха, далее СВС проходил в автоволновом режиме. Иницирование проводили термитом и магнием Mg.

Методом рентгено-фазового анализа (РФА) был определен состав полученных образцов после синтеза.

На оптическом микроскопе были сняты продукты синтеза для систем Al – В2О3 – TiB2 и Al – В2О3 – Cr2O3 (Рис 1).

Были проведены термодинамические расчеты для системы Al - В2О3 - TiO2 помощью программы “TERRA”(Рис 2)..

Согласно, что бориды переходных металлов обладают высокой электропроводностью измерение электрофизических свойств представляет большой интерес. Все твердые материалы благодаря своим электрохимическим свойствам делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики.(1) Диапазоны их значений для основных классов твердых соединений следующие: проводники - 10^5 - 10^8 Ohm*m; полупроводники - 10^6 - 10^9 Ohm*m и диэлектрики - 10^{-7} - 10^{-17} Ohm*m.

Результаты и их обсуждение

Были проведены эксперименты на модельных системах с химически чистым В2О3. Расчет состава шихты и количества необходимого восстановителя (алюминия) производился исходя из реакций:



Диборид хрома CrB2 - серые кристаллы с гексагональной решеткой ($a = 0,2970$ нм, $c = 0,3074$ нм). Обладает высокой износостойкостью; компонент износостойких наплавочных покрытий



Образцы получали прессованием цилиндрических образцов диаметром 20 мм с применением раствора нитроцеллюлозного лака НЦ-2144 в качестве цементатора, в смеси номер 2 использовали дистиллированную воду. При прогреве образца (1) до температуры 900-1100°C нитроцеллюлозный лак полностью пиролизировался и на процессы горения не оказывал влияния. Давление прессования составляло 70 МПа, высота составляла 15-20 мм. В смеси 2 горение с факелом зеленом цвета, что свидетельствует о горении атомарного бора. Иницирование проводили термитом и магнием Mg.

Методом рентгено-фазового анализа (РФА) был определен состав полученных образцов после синтеза. По данным РФА (Табл 1) были получены продукты с содержанием боридов титана и хрома. Образование нитрида бора в образце (1) при горении системы в атмосфере предполагает значительные перспективы при разработке керамических и композиционных материалов на основе этой фазы.

Таблица 1

Образец №1		Образец №2	
Состав продукта синтеза	Процентное содержание, %	Состав продукта синтеза	Процентное содержание, %
Al ₂ O ₃	39,1	Al _{1,98} Cr _{0,02} O ₃	77,1
TiB ₂	13,7	CrB ₂	8,0
delta-Al ₂ O ₃	8,5	Al	8,3
SiO ₂	3,9	Al _{2,667} O ₄	6,6

Было установлено, что иницирование таблеткой термита происходит при комнатной

температуре 25 °С, и в дальнейшем горение идет в автоволновом режиме.

Также были изучены электрофизические свойства полученных образцов. Установлено, что все они имеют удельное электрическое сопротивление ρ $10^{-4} - 10^{-6}$ Ом*м.

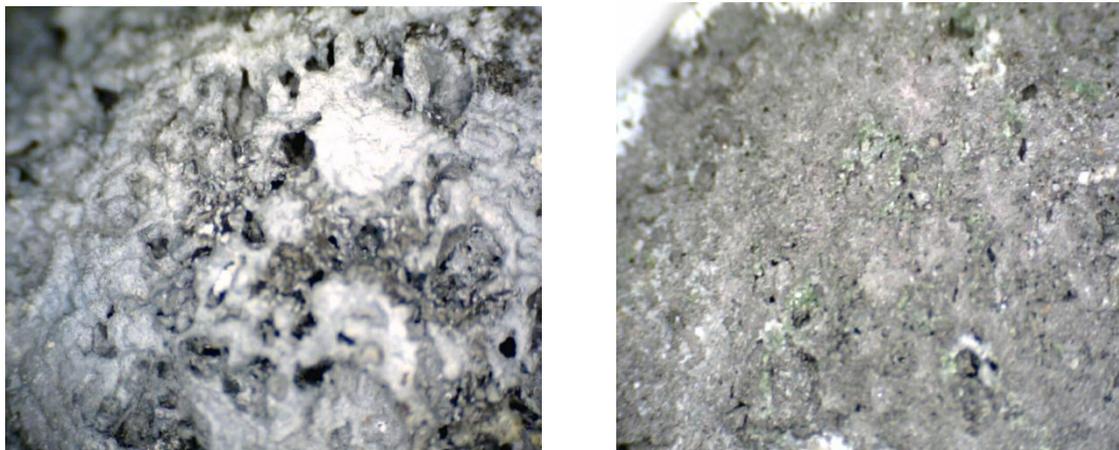


Рисунок 1- Оптические микроснимки продуктов синтеза горения систем: а - Al – В₂О₃ – TiO₂, б - Al – В₂О₃ – Cr₂О₃

На оптическом микроскопе были сняты продукты синтеза для систем Al – В₂О₃ – TiВ₂ и Al – В₂О₃ – Cr₂О₃. Из снимков видно, что в продукте горения системы Al – В₂О₃ – TiВ₂ на поверхности образцов имеется оплавленная масса белого цвета которая характерна для выделяемых из зоны реакции жидких продуктов. По данным РФА в системе имеется оксид кремния и оксиды алюминия в разных модификациях, которые имеют температуру плавления 2000 градусов. Измеренная оптическим методом температура на поверхности образца во время СВ-синтеза составляет 2200-2500 градусов, что объясняет наличие плавленых продуктов на поверхности.

Под плавленым продуктом и внутри образца имеются ярко выраженные кристаллические продукты, по данным РФА основным продуктом является смесь TiВ₂ и Al₂O₃. Смесь этих продуктов обладает чрезвычайной высокой твердостью, высокой температурой плавления и рядом других цельных эксплуатационных характеристик.

На рис представлены оптические фотографии продуктов СВС синтеза в системе Al – В₂О₃ – Cr₂О₃. Макроструктура продуктов синтеза в этой системе аналогично описанной выше. При этом на поверхности присутствуют в незначительном количестве оксиды алюминия, основная масса образца представлена Al_{1.98}Cr_{0.02}O₃ в количестве до 77,1 %, и CrВ₂ в количестве 8,0 %.

Термодинамические расчеты химических взаимодействий в системе Al - 3В₂О₃ - 3TiO₂ произведены с помощью программы “TERRA”. Результаты представлены на рисунке 2. Из рисунка видно, что в системе Al – ZrO₂ термодинамически устойчивы до температур 2300 – 2400 К фазы Al₂O₃, TiВ₂, В₂О₃. Выше этих температур происходят фазовые переходы с образованием субоксидов титана и алюминия переменного состава.

Методом СВС были получены бориды титана и хрома с использованием химически чистого В₂О₃, которые представляют высокие перспективы для промышленного применения в разрабатывании композитов с металл-боридной матрицей.

Чрезвычайно интересно применение в качестве исходных компонентов для синтеза хромсодержащих боридов хромитового концентрата производства РК. Работы в этом направлении в настоящее время ведутся.

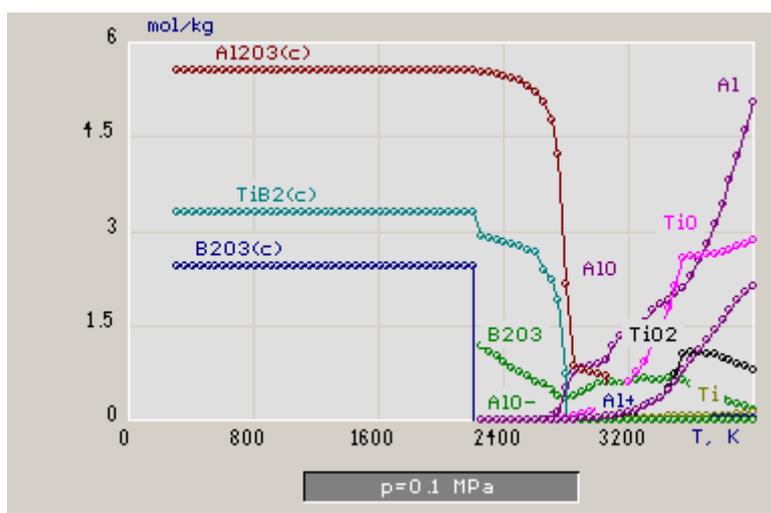


Рисунок 2- Термодинамический равновесный фазовый состав в системе Al - B₂O₃ - 3TiO₂

Литература

1. Энциклопедия неорганических материалов. - Киев, 1977
2. Нечепуренко А.С., Кнышев Э.А. Свойства композиционных материалов на основе боридов металлов, полученных методом СВС. //Проблемы технологического горения//. - Черноголовка, 1981. -Т.2
3. Umut Demircan, Bora Derin *, Onuralp Yucel, Effect of HCl concentration on TiB₂ separation from a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) product, Materials Research Bulletin, 2007, vol.42. -P.312-318.
4. Takahashi S., Wada H., Nogushi A., Odawara O. Increase in the fluorescence intensity of ZnO nanoparticle by laser irradiation//Materials Letters, 62.- 2008. -P. 3407-3409.
5. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. «Докл. АН СССР», 1972, 204, №2. -С.366-369
6. Ксандопуло Г.И., Моисеева Ю.А., Абдулкаримова Р.Г., Ефремов В.Л., Петрова Г.А. /Получение боридсодержащих керамических материалов из боратных руд методом СВС/ Инженерно-физический журнал, октябрь, - Т. 65, №4. -Минск, 1993.

ӨЖС ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН БОРИДТІК КОМПОЗИТТЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Д.С.Әбділқарімов, И.М.Вонгай, З.А.Мансуров, О.Одавара* .

Жану мәселелерінің институты, Алматы, Қазақстан

*Tokyo Institute of Technology

Көрсетілген жұмыста химиялық таза B₂O₃, аумалы-төкпелі металлдар және Al-дың ұнтағы бар пішінді жүйелері талқыланып зерттеген. Металл-боридтік матрицасымен композиттерді өндеуіндегі өнеркәсіптік қолдану үшін биік перспективаларды ұсынатын химиялық таза B₂O₃ арқылы титан және хромның боридтары ӨЖС әдіспен алынды. Al-дың жүйесі үшін термодинамиялық есептеулер жүргізілді - 3B₂O₃-3TiO₂.

Маңызды создер: жану синтезі, композициялық керамика, боридтар.

STUDYING OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF RECEIVED BORIDE COMPOSITES BY SHS METHOD

D.S.Abdulkarimova, I.M.Vongaj, Z.A.Mansurov, O.Odavara*

In the presented work modeling systems with chemically pure B_2O_3 , transitive metals and powder Al have been studied and investigated. By method SHS have been obtained borides of the titan and chrome with use chemically pure B_2O_3 which represent high prospects for industrial application in synthesis of composites about a metal-boride matrix. Thermodynamic calculations for system Al - $3B_2O_3$ - $3TiO_2$ have been carried out.

Keywords: burning synthesis, composite ceramics, borides.

УДК 541.64. 02/04; 678.01

КЕЙБІР ОТАНДЫҚ МҮКТӘРІЗДІЛЕРДІҢ МИКРОЭЛЕМЕНТТІК ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Рыскалиева А.Б., Нестерова С.Г., Абилов Ж.А., Султанова Н. А.

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы
e-mail: ringo_apple@mail.ru

Алматы, Оңтүстік Қазақстан облысы мен Балқаш маңынан жиналған Orthotrichaceae, Hurnaceae, Leskeaceae, Pottiaceae және Brachytecaceae тектес мүктәрізділердің микроэлементтік құрамының салыстырмалы зерттеулері жүргізілді.

Мүктәрізділер өмір сүрудің жер үсті сипатына ие, алайда олардың бойында су өсімдіктерінің сипаттары сақталған. Олар көп жағдайда құрғақ жерлерде мекендеуге бейімсіз: орман, ылғалды жайлаулар сияқты аса ылғалды жерлерде кілем төсеп өседі. Тек суда ғана өсетін түрлері де кездеседі. Мүктәрізділер түрлерінің ішінен кейбіреулері, жоғары өсімдіктер мекендей алмайтын, концентрациялары үлкен ауыр металдар тұздарына ие аймақтарда да кездеседі. Орта Азия мен Қазақстанның мүктәрізділер флорасы 186 тек пен 68 тұқымдастан тұратын 615 түрден құралған /1/.

Мүктер - айналымды жүйеге ие емес өсімдіктер. Олар осмос қысымын пайдаланып, ылғалдылықты жауын – шашын немесе атмосферадан алады. Бұл олардың біруақыттылы қоршаған ортаның барлық заттарын жұтып, шығару механизміне ие емес деген сөз. Сондықтан да мүктәрізділер қоршаған орта ластануының аса бірегей биоиндикаторлары болып табылады /2/.

Ауа ластануын сараптау әдістерінің бірі жақсылап өңделген және қолданыс тапқан бриоиндикация әдісі болып табылады, яғни мүктәрізділерді бақылау объектісі мен химиялық анализдер ретінде қолдану. Мүктәрізділерді биоиндикаторлар есебінде қолдану туралы көптеген әдебиеттер арналған /3/.

Еуропада ластану әсерінен мүктер толығымен жойылып кеткен көптеген кеңістіктер кездеседі. Жауын – шашынмен келетін минералды заттарды жинақтап, мүктәрізділер тіршілік топтаманың аяғында ыдырап, өзінің биомассасымен оларды топыраққа береді. Сондықтан да мүктәрізділер орман денсаулығы үшін аса қажетті. Олар сутегі иондарын суға бөліп, қоршаған ортаның қышқылдығын жоғарлата алады.

Бриофиттер жасушаларының тең жартысында тірі ағзалар жоқ, яғни бос болып келеді, сондықтан да олар ылғалдылық пен иістерді сіңіру қабілетіне ие. Ол өзінің салмағынан 20-50 есе ылғалдылықты сіңіре алады. Ысқышпен салыстырғанда мүктер ылғалдылықты жақсы адсорбциялайтынын және де гигроскопиялығы 2-6 есеге мақтадан да жоғары екендігін ескерсек, оны медициналақ мақсаттарда хирургиялық гигроскопиялық таңу ретінде II дүниежүзілік соғыс кезінде кең қолданды.

Бұл мақалада табиғатта кең таралған сондай-ақ мүктәрізділерде көп кездесетін, теория мен тәжірибе жүзінде маңызды элементтерді қысқаша сипаттап жазуға мүмкіндік туындады.