

ӨОЖ 541.053:546.669

Қ. Қамұнұр, Б. Милихат, Д.А.Байсейтов<sup>\*</sup>, Н.Б. Кудьярова,  
А.Д. Исағалиев, Р.Г. Абдулкаримова

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

<sup>\*</sup>E-mail: dauren\_b91@mail.ru

### **ҚР-ның Индер орнының борат кені негізіндегі композициялық материалдардың жану режиміндегі синтезі**

Бұл жұмыста құрамында  $ZrB_2$  бар композициялық материалдардың өздігінен таралатын жоғарытемпературалық синтез (ӨЖС) әдісімен  $ZrSiO_4$ ,  $B_2O_3$  (борат кені) және Mg қоспасынан ӨЖС әдісі арқылы алыну мүмкіндігі келтірілген.  $ZrSiO_4$ , Mg және  $B_2O_3$  қоспасын механикалық ұнтақтау уақытының композициялық материалдардың фазалық құрамы мен қасиеттеріне әсері анықталды. ӨЖС өнімдері рентген фазалық анализ және сканирлеуші электрондық микроскоп әдістері (SEM) арқылы зерттелді. ӨЖС өнімдерінде жоғарытемпературалық фазалар – цирконий диборидінің, магний оксидінің және олардың шпинельдерінің бар екендігі анықталды. ҚР-ның минералдық шикізаты: Индер орнының борат кенін және табиғи цирконды жану режимінде композициялық материалды алу үшін қолдану мүмкіндігі көрсетілді.

**Түйін сөздер:** борат кені, цирконий дибориді, өздігінен таралатын жоғарытемпературалық синтез (ӨЖС), механикалық активтеу (МА).

K. Kamunur, B. Milihat, D.A. Baiseitov, N.B. Kudyarova, A.D. Isagaliyev, R.G. Abdulkarimova

### **The synthesis of composite materials based on borate ore of Inder deposit of RK in the combustion mode**

The paper presents the possibility of obtaining composite materials containing  $ZrB_2$  from the mixture of  $ZrSiO_4$ ,  $B_2O_3$  (borate ore) and Mg by self-propagating high temperature synthesis (SHS) method. The effect of mechanical activation time on phase composition and properties of composite materials was studied. SHS products were investigated by methods of X-ray analysis and scanning electron microscope. The presence of high temperature phases – zirconium diboride, magnesium oxide and their spinels was determined by the method of X-ray analysis. The possibility of using the mineral raw materials of RK: borate ore of Inder deposit and natural zircon for production composite materials in the combustion mode was shown.

**Keywords:** borate ore, zirconium diboride, self-propagating high -temperature synthesis (SHS), mechanical activation (MA)

К. Қамунур, Б. Милихат, Д.А. Байсейтов, Н.Б. Кудьярова, А.Д. Исағалиев, Р.Г. Абдулкаримова

### **Синтез композиционных материалов в режиме горения на основе боратовой руды Индерского месторождения РК**

В работе показана возможность получения композиционных материалов, содержащих  $ZrB_2$ , из смеси  $ZrSiO_4$ ,  $B_2O_3$  (боратовая руда) и Mg по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследовано влияние времени механической активации на фазовый состав и свойства композиционных материалов. Продукты СВС были исследованы методом рентгенфазового анализа и сканирующего электронного микроскопа. В продуктах СВС обнаружены высокотемпературные фазы: диборид циркония, оксид магния и их шпинели. Показана возможность использования минерального сырья РК: боратовой руды Индерского месторождения и природного циркона для получения композиционных материалов в режиме горения.

**Ключевые слова:** боратовая руда, диборид циркония, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механическая активация (МА).

### Кіріспе

Бор, борид және оған жақын қосылыстар жақсы байланыстырғыш қасиетке, құрылымдық, өзіне тән айрықша қасиеттерге ие. Бұл материалдар, әсіресе ауыспалы металл боридтері жоғары мықтылық, жоғары балку температурасын және электр өткізгіштік қасиеттерін көрсетеді. Өнеркәсіптік қолданыста тозуға төзімді материалдар тотығу, коррозияға тұрақтылық және электрлік, жылу өткізгіштік сияқты кең ауқымды қасиеттерге ие болуы керек. Сол себепті де боридтерді тозуға төзімді материалдар ретінде ұсына аламыз [1]. Дегенмен, ауыспалы металдардың таза диборид фазасының коваленттік байланыстары төмен иілгіштікті және жоғары емес мықтылықты тудырады, бұл өз кезегінде оларды қолдану облысын шектейді. Осы жағдайға байланысты қазіргі кезде байланыстырғыш рөлін атқаратын, иілгіш материалдармен қатар жүретін, құрамында ауыспалы металл боридтері бар көпкомпонентті композициялық материалдарды алу технологиясына көбірек көңіл бөлінуде. Мұндай материалдарға мысалы, жоғарытемпературалық байланыстырғыш және толықтырғыш рөлін атқаратын, композициялық материалдарды алу кезінде диборид бағасын төмендететін алюминий немесе магний оксиді жатады.

Композициялық материалдарды алудың маңызды әдістерінің бірі - өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез әдісі (ӨЖС). ӨЖС – керамика, композиттік және интерметалды қосылыстарды алуда қолданылатын перспективті және қарапайым әдіс.

### Тәжірибелік бөлім

Бұл жұмыста бастапқы материалдар ретінде  $ZrSiO_4$ ,  $B_2O_3$  (борат кеніндегі  $B_2O_3$ -тің мөлшері 40 %),  $Mg$  (тазалығы 99 %) алынды. Осы ұнтақтар стехиометриялық қатынаспен өлшенеді және диаметрлері 20 мм, биіктіктері  $20 \div 30$  мм болатын цилиндр тәрізді түрде престеледі.

Қоспалар әр түрлі қатынастағы келесі компоненттерден дайындалады: магний ұнтағы, борат кені, цирконий силикаты.

Компоненттер массасын таразыда өлшеп алып, фарфор табақшада мұқият араластырады. Одан кейін престелген үлгі алу мақсатында жартылай ылғалды қоспа дайындау үшін компоненттер қоспасына шамамен 2-3 тамшы су қосады. Қоспалардың ылғалдылығы шамамен

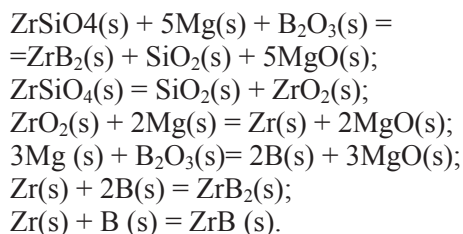
5-5,5 %-ды құрайды. Қоспалардан  $d = 20$  мм,  $h = 20 \div 30$  мм цилиндр үлгілер дайындалады, сосын осы үлгілерді атмосфералық ортада жандырады, одан кейін алынған өнімнің меншікті, электрлік кедергілері, жылуфизикалық және мықтылық қасиеттері анықталады. Цилиндрлік үлгілер CARVER маркалы гидравликалық престің көмегімен дайындалды. Үлгілерді 140 МПа қысымда престейді. Престелген форма бергеннен кейін үлгілерді кебу үшін 20-24 сағатқа бөлме температурасына қалдырады, одан кейін оларды 5 сағат бойы 340-350 К температурада кептіргіш шкафта ұстайды.

Кепкеннен кейін цилиндрлік үлгілерді магний ұнтағымен тұтандыру арқылы иницирлеп, атмосфералық ортада жандырады. Үлгілердің температурасы оптикалық пирометрдің көмегімен өлшенеді.

### Нәтижелер және оларды талқылау

$ZrSiO_4$  -  $B_2O_3$ - $Mg$  жүйесіндегі алынған композиттің құрылымы мен фазалық құрамына және ӨЖС-тің макрокинетикалық сипаттамаларына шихтаны алдын ала механикалық активтеу (МА) процесінің әсерін зерттеу теориялық және практикалық жағынан қызығушылық тудырады. Магний ұнтағын бор-құрамды жүйеде активті тотықсыздандырғыш ретінде қолдану технологиялық жану процесінде жоғары температураға (1500 – 2000 К) жетуге мүмкіндік береді. Реакцияның жоғары температурасы жоғары балку температурасына ие фазалар синтезін қамтамасыз етеді, ол алынған реакция өнімдерін отқатөзімді өнеркәсіпте қолдануға мүмкіндік береді.

Өнім синтезі жану жағдайында келесі реакциялармен жүреді:



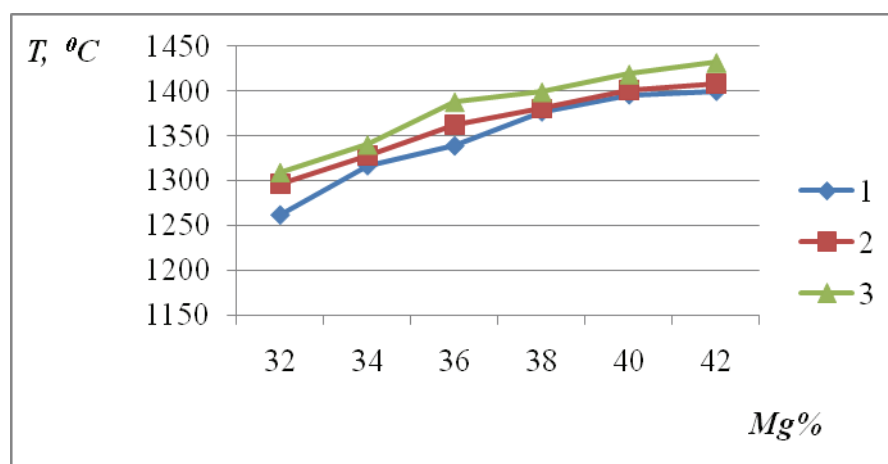
Эксперименттік үлгі синтезін атмосфералық ауада жүргізгенде, процесс тұтану сәтінен, жану толқынының таралуынан, үлгінің көлемдік жануынан тұрады. Үлгінің өздігінен тұтану қызуы үлкен зонада басталады және үлгінің беттік бөлігі бойынша және көлемі бойынша

бірдей таралады. Максимальді температураға жеткенде, үлгінің ортаңғы бөлігінде процесс жылулық жарылыс бойынша өтеді, бұл жағдайда жану толқыны үлгінің орталығынан беткі бөлігіне таралады. Процесс жанып біту периодымен бітеді, бұл кезде синтезделген үлгінің соңғы фазасы түзіледі.

Алдын ала жүргізілген тәжірибелер жану синтезін иницирлеу үшін магний жүйесімен қыздыру жеткілікті болатындығын көрсетті, ары қарай процесс жанудың өздігінен таралу

режимінде жүреді. Зерттелетін жүйенің активтілігі сондай, ол реакциялық ортаның қосымша қыздырылуын қажет етпейді.

ӨЖС процесіне дейінгі жоғарыэнергетикалық планетарлы диірменде шихтаны алдын ала МА қоспа компоненттерінің бастапқы экзотермиялық әрекеттесу температурасын төмендетеді, соңғы өнімнің синтез уақытын қысқартады, химиялық реакцияның толық өтуіне әкеледі [2,3]. Сондықтан да ӨЖС процесі алдында дайын шихта 5 - 10 минут активтеледі.



1 – активтелмеген; 2 – 5 минут активтелген; 3 – 10 минут активтелген

**1-сурет** –  $\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$  (борат кені құрамында  $\text{B}_2\text{O}_3$  мөлшері 40%) жүйесінің ауада жанғандағы температурасының МА уақыты мен магний құрамына тәуелділігі

1-суреттен көрініп тұрғандай, жанудың максимальді температурасы магнийдің құрамының өсуімен және шихтаны МА уақытының жоғарылауымен өседі.

МА кезінде химиялық реакцияның тез жүруі реакцияласатын заттарда қосымша (қалдық) энергияның «болуымен» түсіндіріледі, ол түзілетін құрылымдық ақауларда жиналады. Қалдық энергия химиялық реакцияның активациялық барьерін төмендетеді. Қалдық энергияның реакция жылдамдығына әсері – химиялық реакцияның жылдам жүруінің кинетикалық факторы [4,5].

$\text{ZrSiO}_4\text{-Mg-B}_2\text{O}_3$ (кен) жүйесі үшін ӨЖС өнімдерінің құрамына сапалық және сандық рентгенфазалық анализ (РФА) жүргізілді. Шихтаның құрамына және МА уақытына байланысты жану өнімдері 1 кестеде көрсетілген.

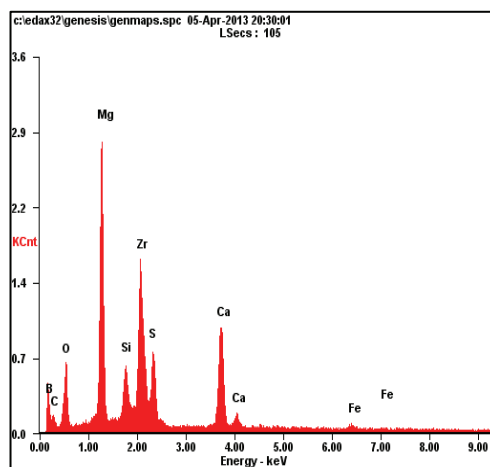
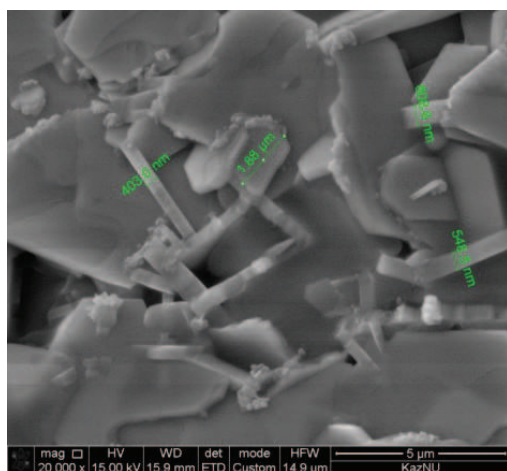
1-кестеден көрініп тұрғандай, активтелін-

беген жүйеге қарағанда активтелінген жүйеде  $\text{ZrB}_2$  мөлшері жоғары түзілген. Себебі МА кезінде жүйенің реакцияға қабілеттілігі артады, яғни зерттелетін жүйенің реакция түсу активтілігі өседі, сәйкесінше жану температурасы да жоғарылайды. Ал 5 минут активтелінген жүйеге қарағанда, 10 минут активтелінген жүйеде жоғарытемпературалы  $\text{MgO}$  және  $\text{ZrB}_2$  мөлшері жоғары, бұл да МА уақыты жоғарылаған сайын, жүйенің реакцияға қабілеттілігінің өсуімен түсіндіріледі.

2-суретте көрсетілгендей, зерттелетін жүйеде бор негізіндегі композициялық материалдардың түзілуімен қатар, түзілген компоненттердің дисперстілігі наноөлшемді екендігі анықталды. Зерттелген жүйелердің ӨЖС өнімдері электронды микроскоп әдісі арқылы талданды (2-сурет) және бұл нәтижелер РФА мәліметтерін дәлелдейді.

**1-кесте** –  $\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$  жүйесінің (құрамында 40%  $\text{B}_2\text{O}_3$  бар борат кені) ӨЖС өнімдерінің РФА нәтижелері

Шихтаның құрамы	МА уа-қыты, минут	ӨЖС өнімдері, %							
		MgO	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -rombic	$\text{ZrB}_2$	$\text{ZrO}_2$ -tetrago-nal	ZrN	$\text{ZrSi}_2$	$\text{ZrO}_2$ -mono-clinic	ZrSi
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg- 34%; $\text{ZrSiO}_4$ -40%; $\text{B}_2\text{O}_3$ -26%)	-	56,4	21,1	13,4	2,3	3,4	1,1	1,0	1,2
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg- 34%; $\text{ZrSiO}_4$ -40%; $\text{B}_2\text{O}_3$ -26%)	5	50,1	25,5	13,0	3,7	3,0	2,4	1,3	1,0
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg- 34%; $\text{ZrSiO}_4$ -40%; $\text{B}_2\text{O}_3$ -26%)	10	47,7	29,2	14,2	4,4	1,8	-	1,1	1,5
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg -38%; $\text{ZrSiO}_4$ -40%; $\text{B}_2\text{O}_3$ -22%)	-	20,0	24,9	5,4	9,8	-	1,4	8,4	29,9
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg -38%; $\text{ZrSiO}_4$ -40%; $\text{B}_2\text{O}_3$ -22%)	5	70,4	5,8	0,8	0,6	0,6	-	18,8	2,9
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg -38%; $\text{ZrSiO}_4$ -40%; $\text{B}_2\text{O}_3$ -22%)	10	62,5	13,3	11,4	2,4	4,7	3,8	0,6	1,3



**2-сурет** –  $\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$  жүйесінің ӨЖС өнімдерінің микроқұрылымы және элементтік анализі (SEM)

Сонымен, ӨЖС әдісімен композициялық материалдарды алу кезінде ҚР-ның Индер орнының борат кенін борқұрамды компонент ретінде қолдану мүмкіндігі көрсетілді. Шихтаның құрамы мен МА уақытының жану заңдылықтары мен ӨЖС өнімдерінің шығымына әсері анықталды.

### Қорытынды

1.  $\text{ZrSiO}_4$ -Mg- $\text{B}_2\text{O}_3$  (борат кені) жүйесінде борқұрамды композициялық материалдарды алу үшін Қазақстан Республикасының Индер орнының борат кенін және бордың модельдік қосылыстарын қолдану мүмкіндіктері көрсетілді.

2. Борат кенін қолданып,  $\text{ZrSiO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  жүйесіндегі алынған композиттің құрылымы мен фазалық құрамына және ӨЖС-тің макрокинетикалық сипаттамаларына шихтаны алдын ала механикалық активтеу (МА) процесінің әсері зерттелді.

3.  $\text{ZrSiO}_4\text{-Mg-B}_2\text{O}_3$  (борат кені) жүйесіндегі синтез өнімдерінің құрылымы мен құрамы зерттелді. РФА әдісі арқылы ӨЖС өнімдерінде жоғарытемпературалық фазалар - цирконий диборидінің, магний оксидінің және олардың шпинельдерінің бар екендігі анықталды.

### Әдебиеттер

- 1 Ken- ichi- Takagi, Wataru Koike, Ai Momozawa and Takuya Fujima. Effects of Cr content on the properties of  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  Ternary Boride //17 th international symposium on boron, borides and related materials. Abstract book, 11-17 September 2011, Istanbul. – P. 123.
- 2 Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Е.Г. Авакумова. – Новосибирск: Наука, 2009. – 342 с.
- 3 Корчагин М.А., Дудин Д.В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механохимической активации для получения нанокompозитов // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т.43, №2. – С. 58-71.
- 4 Derin B., Sonmez S., Korkmaz E. Treatment of acidic waste solutions obtained from SHS produced tungsten borides // Self-propagating high-temperature synthesis. Abstract book, 21-24 October, 2013. South Padre Island.- Texas, USA, 2013. – P. 88-89.
- 5 Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation // Material science forum – 1996. – Vol.225. – P.511-520.

### References

- 1 Ken- ichi- Takagi, Wataru Koike, Ai Momozawa and Takuya Fujima. Effects of Cr content on the properties of  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  Ternary Boride .17 th international symposium on boron, borides and related materials. Abstract book, 11-17 September 2011, Istanbul. P. 123.
- 2 Under ed. of E.G. Avakumov. Fundamental bases of mechanical activation, mechano-synthesis and mechano-chemical technologies. [Fundamental'nye osnovy mehanicheskoy aktivacii, mehanosinteza i mehanohimicheskikh tehnologij ]. Novosibirsk: Nauka, 2009. 342 p.
- 3 Korchagin M.A., Dudin D.V. The use of self-propagating high temperature synthesis and mechanical activation for production of nanocomposites. [*Ispol'zovanie samorasprostranjajushhegosja vysokotemperaturnogo sinteza i mehanohimicheskoy aktivacii dlja poluchenija nanokompозитов* ]. *Combustion, Explosion and Shock Waves – Physics of combustion and explosion*, 2007. 43, 2. P. 58-71.
- 4 Derin B., Sonmez S., Korkmaz E. Treatment of acidic waste solutions obtained from SHS produced tungsten borides . Self-propagating high-temperature synthesis. Abstract book, 21-24 October, 2013. South Padre Island.Texas, USA, 2013. P. 88-89.
- 5 Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation. Material science forum, 1996. 225. P.511-520.