

О.А. Сівак, М.І. Чередник, І.М. Тоцький, О.Ю. Попов, В.А. Макара
**Особливості утворення тугоплавких фаз в системі
Al-Cr₂O₃-B₂O₃**

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна, 03022 м.Київ, Проспект
академіка Глушкова 2, e-mail: decanat_phys@univ.kiev.ua*

У даній роботі досліджені температурні і часові залежності освіти тугоплавких фаз Al₂O₃ в ході реакційного синтезу при температурах ізотермічної витримки від 1000°C до 1600°C і тривалості від 2 до 16 хвилин. Показано, що реакційний синтез систем Al-Cr₂O₃ і Al-B₂O₃ протікає в кілька стадій і призводить до утворення додаткових, щодо легкоплавких фаз, таких як B₂O₃, металевого хрому і інтерметалідів алюмінію і хрому, які при більш високотемпературних режимах спікання розпадаються і утворюють тугоплавкі сполуки. Використання реакційної суміші Al-Cr₂O₃-B₂O₃ (енергетичний вихід реакції становить 730 кДж, що дозволяє вже при температурах від 1300°C отримувати склади містять лише тугоплавкі керамічні фази.

Ключові слова: реакційний синтез, отримання тугоплавких фаз.

Стаття постуила до редакції 23.07.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

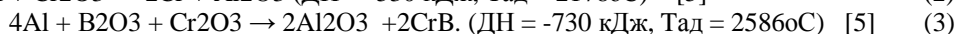
Вступ

Використання методики реакційного спікання дозволяє отримати компактні матеріали з мікророзмірними зернами без тривалого розмелювання вихідних порошків, знизити час і температуру синтезу тугоплавких матеріалів [1, 2, 3]. Згідно з результатами дослідження різних реакційних складів [4], основну роль в зниженні температури синтезу грає енергетичний вихід використаної реакції, який можна оцінити за величиною ентальпії утворення одержуваних фаз [5, 6].

З іншого боку, як показано в роботах [7, 8],

Наявність рідкої фази в пресованій шихті значно полегшує транспортування реагуючих компонентів і усадку порошків, що також сприяє зниженню температури і часу синтезу. Однак, для цілеспрямованого формування структури композиційного матеріалу шляхом реакційного синтезу, необхідна інформація про кінетику фазоутворення у відповідній порошкової суміші.

Виходячи з міркувань високого теплового ефекту при отриманні тугоплавких фаз у сумішах, що містять легкоплавкі компоненти, нами було проведено дослідження фізико-хімічних параметрів реакційного процесу в наступних системах:



Дослідження особливостей кінетики фізико-хімічного перетворення при нагріванні зазначених реакційних сумішей може істотно розширити технологічні можливості формування різних керамічних виробів на основі оксиду алюмінію.

I. Матеріали та методика дослідження

Для виготовлення експериментальних зразків

використовувалися порошки Cr₂O₃, B₂O₃ і алюмінієва пудра (розмір зерна 0,05 мм). Розмелювання порошків здійснювався на планетарному млині на протязі 5 хвилин. Режими спікання порошків вказані в таблиці 1.

Спікання порошків проводилося в графітовому тиглі без захисної атмосфери. Параметри робочої зони 10x10x30 мм. Температура робочої зони оцінювалася пірометричним методом. Рентгенівський структурно-фазовий аналіз

Таблиця 1

. Режими спікання порошків і результати рентгенівського фазового аналізу

Система Al (30%) + Cr ₂ O ₃ (70%)		Отримані фази	Система Al (35,8%) + Cr ₂ O ₃ (33,5%) + В ₂ O ₃ (30,7%)		Отримані фази
1300°C	4 мин.	Al; Cr ₂ O ₃	1000°C	4 мин.	Al; Al ₂ O ₃ ; Cr; CrBO ₃
1400°C	4 мин.	Al; Cr ₂ O ₃	1100°C	4 мин.	Al; Al ₂ O ₃ ; CrB; CrBO ₃
1500°C	2; 4; 8; 16 мин	Al ₆ Cr; Al ₂ Cr; Al ₂ O ₃	1300°C	4 мин.	CrB; Al ₂ O ₃
1600°C	4 мин.	Al ₈ Cr; Cr ₂ C; Al ₂ O ₃ ; Cr	1400°C	4 мин.	CrB; Al ₂ O ₃
			1500°C	4 мин.	CrB; Al ₂ O ₃
			1600°C	4 мин.	CrB; Al ₂ O ₃

проводився на дифрактометрі ДРОН-4 з мідним випромінюванням (крок сканування 0,05°, час експозиції 3с). Для розшифровки рентгенограм була використана програма Math з базою даних ICDD PDF-2.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

З графіку на рис.1 можна бачити, що при збільшенні часу ізотермічної витримки при температурі 1500°C в системі Cr₂O₃-Al зменшується кількість вихідних фаз, що супроводжується утворенням Al₂O₃ і виділенням металевого Cr, що свідчить про протікання алюмо-термічного

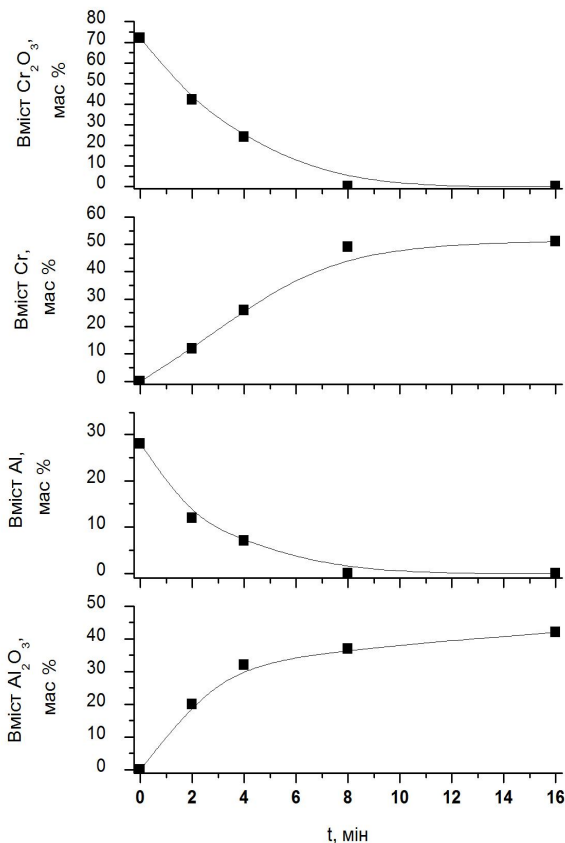


Рис. 1. Залежність вмісту основних фаз в системі Cr₂O₃-Al від часу витримки при температурі 1500°C.

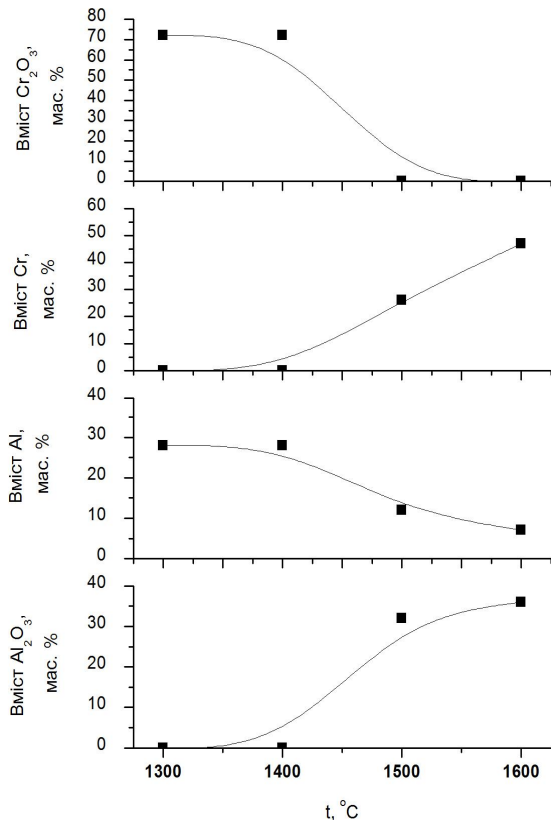


Рис. 2. Залежність вмісту основних фаз в системі Cr₂O₃-Al від температури в інтервалі 1300°C-1600°C і часу витримки 4 хв.

відновлення Cr₂O₃. З малюнка також видно, що дане перетворення завершується на 75 % після 4 хвилин ізотермічної витримки при цій температурі, хоча для повного завершення потрібна витримка більше 8 хвилин. Результати рентгенівського фазового аналізу (табл.1) показують, що в процесі реакції утворюється кілька перехідних інтерметалідів : Al₈Cr₅, Al₂Cr, які з часом зникають внаслідок окислення атомів алюмінію до Al₂O₃.

Для більш детального вивчення процесу утворення інтерметалідних фаз та уточнення температурного порогу утворення оксиду алюмінію було проведено дослідження температурної залежності ступеня перетворення в даній системі при часі ізотермічної витримки 4 хвилини.

Дослідження залежності процесів алюмо-термічного відновлення Cr₂O₃ від температури (рис. 2, табл. 1) показує, що реакція починається при

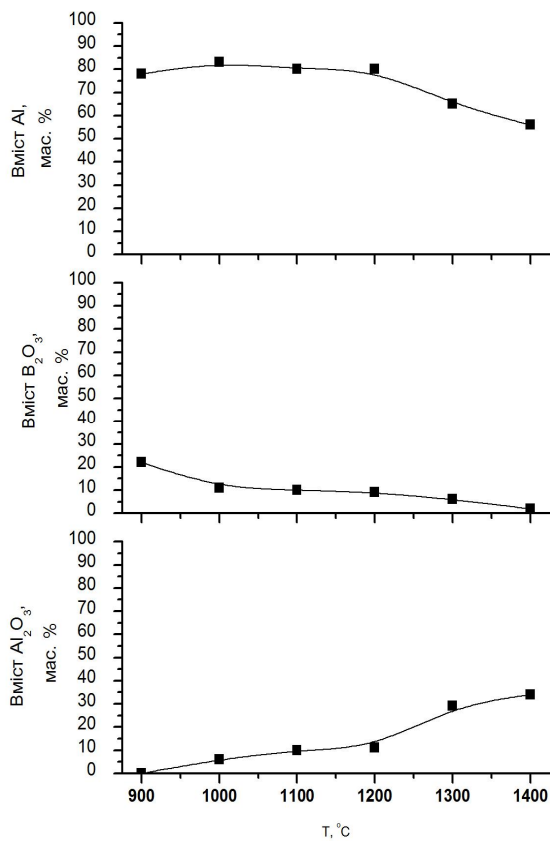


Рис. 3. Залежність вмісту основних фаз в системі B_2O_3 -Al від температури в інтервалі $900^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$ і часу витримки 4 хв.

температурі понад $1400^{\circ}C$, і при $1600^{\circ}C$ завершується практично повністю.

Ентальпія та адиабатична температура, розраховані за реакцією (2) вище, ніж відповідні характеристики для реакції (1). Однак, взаємодія (1) починається при температурі $1200^{\circ}C$, в той час, як (2)-лише при $1400^{\circ}C$. Це пояснюється тим, що як алюміній ($T_{пл} = 660^{\circ}C$), так і оксид бору ($T_{пл} = 440^{\circ}C$) знаходяться в рідкому стані і, отже, мають істотно більш високу площу межфазного контакту. Це означає, що наявність оксиду бору в суміші оксиду хрому з алюмінієм може поліпшити кінетичні характеристики процесу відновлення.

Таким чином, на заключній стадії було проведено дослідження кінетичної залежності утворення тугоплавких фаз в потрійній системі Al - Cr_2O_3 - B_2O_3 .

Результати рентгенівського фазового аналізу отриманих зразків (рис. 4) показали, що утворення оксиду алюмінію в системі Cr_2O_3 - B_2O_3 -Al починається при температурі $1100^{\circ}C$. Як можна бачити на рис. 4, вже при температурі $1300^{\circ}C$, вміст продуктів реакції досягає максимального значення, що свідчить про повне протіканні хімічної взаємодії. Причому, при температурі $1000^{\circ}C$ відновлений металевий хром утворює інтерметалідне з'єднання з алюмінієм, які, при досягненні $1100^{\circ}C$ розпадаються з утворенням оксиду алюмінію і монобориду хрому.

Як можна помітити, реакція в потрійній системі

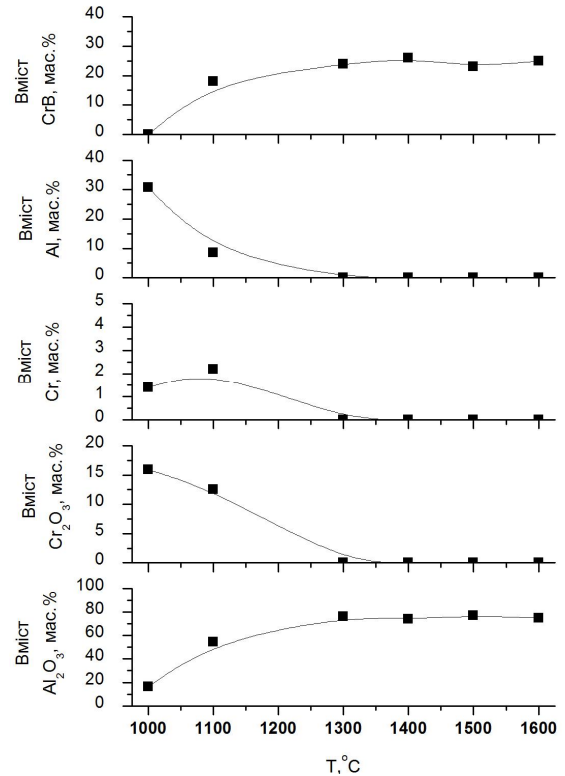


Рис. 4. Залежність вмісту основних фаз в системі Cr_2O_3 - B_2O_3 -Al від температури в інтервалі $1000^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ при часі витримки 4 хв.

протікає набагато швидше, швидкість взаємодії між компонентами підвищується і виділяється тугоплавка фаза CrB. У порівнянні з подвійними системами спостерігається зниження температури повного проходження реакції на $200^{\circ}C$. Дані результати підтверджують припущення про позитивний внесок оксиду бору на кінетику алюмотермічного відновлення оксиду хрому.

Таким чином, використання потрійної системи Cr_2O_3 - B_2O_3 -Al дозволяє очікувати отримання тугоплавкого композиційного матеріалу (температура плавлення близько $2100^{\circ}C$ [9]) при температурах синтезу від $1300^{\circ}C$, що значно перевищує різницю між температурою спікання і температурою плавлення для аналогічних матеріалів синтезованих безреакційним способом.

Висновки

1. Показано, що введення оксиду бору в шихту Al - Cr_2O_3 знижує температуру початку формування в системі оксиду алюмінію з $1400^{\circ}C$ до $1100^{\circ}C$ і дозволяє отримати суміш монобориду хрому та оксиду алюмінію при температурі $1300^{\circ}C$ протягом 4-х хвилин.
2. Таке зниження температури синтезу тугоплавких фаз пояснюється порівняно низькими температурами плавлення алюмінію та оксиду бору, розплави яких формують надзвичайно розвинену поверхню межфазного контакту, що, в свою чергу, веде до збільшення швидкості взаємодії, локального підвищення температури і активації реакцій за участю

Cr₂O₃.

3. Використання потрійної системи Cr₂O₃-B₂O₃-Al₂O₃ дозволяє очікувати отримання тугоплавкого композиційного матеріалу системи Al₂O₃-CrB при температурах синтезу від 1300 °С.

Сівак О.А. – аспірант;

Чередник М.І. – аспірант;

Попов О.Ю. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент;

Тоцький І.М. – співробітник кафедри;

Макара В.А. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] Zhiwei Zhao, Hongjuan Zheng, Shujun Zhang, Weiqiang Song, Shufang Mao, Yan Chen, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 41, 558 (2013).
[2] Tingyong Xinga, Xinwei Cuib, Weixing Chenb, Ruisong Yangc, Materials Chemistry and Physics 128(1-2), 181 (2011).
[3] C.L., J.Z. Lin, H.J. Wang, Ceramics International 38(7), 5691 (2012).
[4] S.V. Chornobuk, A.Yu. Popov, I.F. Kazo, V.A. Makara, Visnyk kyiv's'koho universytetu 3 (2009).
[5] Y. Pryhozhyn, R. Defay, Khymycheskaya termodynamyka (Nauka, Novosybyrsk, 1966).
[6] A.D. Zymon, N.F. Leshchenko, Fyzycheskaya khymyya: Uchebnyk dlya vuzov (Khymyya, Moskva, 2000).
[7] A.Yu. Popov, A.Yu. Klepko, S.V. Chornobuk, V.A. Makara, Materyalovedenye 6, 20(2012).
[8] A.Yu. Popov, S.V. Chornobuk, A.Yu. Mysnyk, V.Ya. Markyv, Materyalovedenye 11, 16(2009).
[9] L. Topor, O.J. Kleppa, The Journal of Chemical Thermodynamics 17(2), 109(1985).

O.A. Sivak, M.I. Cherednyk, I.M. Totskiy, A.Yu. Popov, V.A. Makara

The Peculiarities of Refractory Phases in the System Al-Cr₂O₃-B₂O₃

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine,
e-mail: decanat_phys@univ.kiev.ua*

In this paper we investigated the temperature and time dependence of Education refractory Al₂O₃ phases during the synthesis reaction at temperatures of isothermal holding from 1000°C to 1600°C and a duration of 2 to 16 minutes. It is shown that the synthesis reaction of Al-Cr₂O₃ and Al-B₂O₃ occurs in several stages and leads to the formation of additional, on fusible phases such as B₂O₃, chromium metal and aluminum and chromium intermetalidiv that at a high temperature sintering decay modes to form refractory compounds. Using the reaction mixture Al-Cr₂O₃ -B₂O₃ (energy yield of the reaction is 730 kJ, allowing at temperatures from 1300°C to obtain formulations contain only refractory ceramic phase.

Keywords: boron oxide, aluminum oxide, chromium oxide, reaction synthesis, refractory phase.