Пань Ян[1,2], **Гоцин Сяо**[1], **Дунхай Дин**[1] (✉), **Юнь Жэнь**[1], **Чжунвэй Чжан**[1], **Шоулэй Ян**[1], **Вэй Чжан**[1]

[1] *Колледж материалов и минеральных ресурсов, Ксианский университет архитектуры и технологии, г. Ксиан, Китай*

[2] *Хуадзинский колледж, Ксианский университет архитектуры и технологии, г. Ксиан, Китай*

УДК 546.271.492.2:546.623-31.492.2]:666.762.091(510)

МЕХАНИЗМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ AlB_2–Al_2O_3-ПОРОШКОВ

Механизм самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (SHS) композитных AlB_2–Al_2O_3-порошков изучали методом гашения фронта горения (CFQM). Результаты показали, что реакция горения начинается с расплавления частиц B_2O_3 и Al, а в дальнейшем происходит взаимное проникновение Al и B_2O_3 в расплаве. На рентгенограмме обнаружены отражения Al_2O_3, что позволяет предположить обмен атомами кислорода между Al и B в ходе реакции $B_2O_3 + 2Al \rightarrow 2B + Al_2O_3$. При более высокой температуре некоторое количество B_2O_3 улетучивается и вступает в реакцию с бором с образованием газообразного B_2O_2; при этом на поверхности Al осаждаются Al_2O_3 и B. Затем образовавшийся бор растворяется в алюминиевом расплаве и вступает в реакцию с Al с осаждением частиц AlB_{12}. И наконец AlB_{12} превращается в AlB_2 при температуре перитектики в ходе быстрого охлаждения. Таким образом, реакцию горения можно объяснить с помощью механизма растворения-осаждения. В конечных продуктах кроме частиц AlB_2 и Al_2O_3 обнаружено также некоторое количество Al. Предложена модель механизма растворения-осаждения. Температура воспламенения реакции горения составила примерно 800 °C.

Ключевые слова: *AlB_2–Al_2O_3-композитные порошки, механизм растворения-осаждения, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (SHS).*

ВВЕДЕНИЕ

Оксидоуглеродистые огнеупоры с низким содержанием углерода широко используют при производстве сверхнизкоуглеродистой и качественной стали благодаря их высокой стойкости к эрозии при воздействии шлака, термостойкости, низкому науглероживанию стали и пониженной теплоотдаче. Однако важная проблема заключается в том, что углерод легко подвергается окислению и обладает низкой стойкостью. Добавки Si, Al [1], Mg, Mg–Al [2], SiC [3] и B_4C [4] в виде порошков могут замедлить окисление углерода и повысить прочность огнеупора, в то же время добавки Si, Al, Mg и Mg–Al могут вступить в реакцию с углеродом и еще более снизить содержание углерода в оксидоуглеродистых огнеупорах с низким содержанием углерода, в результате чего уменьшатся их коррозионная стойкость и термостойкость. Углеродистые антиоксиданты, такие как SiC и B_4C, повышают содержание углерода в оксидоуглеродистых огнеупорах с низким содержанием углерода, что, в свою очередь, увеличивает науглероживание стали и ведет к потерям тепла в расплавленной стали. Бориды, такие как ZrB_2 [5], CaB_6 [6] и AlB_2 [7], не изменяют содержания углерода в огнеупоре, но синтез ZrB_2 и CaB_6 требует повышенных температур и защитной среды, а высокая стоимость синтеза ограничивает их применение. Следовательно, изготовление AlB_2 по недорогой технологии и его применение в огнеупорной промышленности — важные задачи.

✉
Дунхай Дин
E-mail: dingdongxauat@163.com

AlB_2 является наиболее эффективным антиоксидантом для углеродсодержащих материалов [7]. Сначала бор вступает в реакцию с O_2 или CO с образованием B_2O_3, а затем B_2O_3 — в реакцию с оксидными материалами в огнеупоре с образованием соли борной кислоты, которая, обладая низкой температурой плавления, образует жидкость. Жидкость заполняет поры и препятствует взаимодействию углерода с O_2. Одной из трудно разрешимых проблем, касающихся AlB_2, является сложность синтеза порошков высокой степени чистоты. С другой стороны, Al_2O_3 может взаимодействовать с MgO с образованием магнезиальноглиноземистой шпинели, которая благоприятно влияет на повышение коррозионной стойкости огнеупоров [8–10]. Однако ее применение ограничено из-за излишней хрупкости. Для

сохранения плюсов и AlB_2, и Al_2O_3 и преодоления минусов необходимо синтезировать композитные AlB_2–Al_2O_3-порошки [11, 12] и на основании сочетания их свойств использовать в качестве нового типа антиоксиданта в оксидоуглеродистых огнеупорах с низким содержанием углерода.

До настоящего времени композитные порошки состава борид–Al_2O_3 получали твердофазным спеканием [13], механическим измельчением [14], алюмотермическим восстановлением (aluminothermic reduction) [15, 16], спеканием без давления (pressureless sintering) [17] и микроволновым синтезом (microwave synthesis) [18]. Однако эти технологии обладают высокой энергоемкостью, достаточно сложны и продолжительны, а конечный продукт имеет низкую степень чистоты. В последние годы большое внимание привлекает технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (SHS), или окислительного синтеза (синтеза горения — combustion synthesis). Эта технология была впервые разработана в конце 1960-х годов А. Г. Мержановым и И. П. Боровинской [19]. Технология SHS широко применяется для получения сплавов [20, 21], керамики [22], стекла [23], интерметаллических композиционных материалов [24] и цементов [25, 26] из-за низкой себестоимости, высокой эффективности использования энергии, а также быстроты синтеза.

В настоящее время проводится множество исследований по SHS композитных порошков состава борид–Al_2O_3. Сообщается [27], что композиты TiB_2–Al_2O_3 были изготовлены путем внедрения термитных смесей Al–TiO_2 и Al–TiO_2–B_2O_3 в систему сгорания Ti–B. Авторы [27] пришли к выводу, что увеличение содержания в термитной смеси Al_2O_3 приводило к снижению температуры реакции и скорости волны сгорания. Конечные продукты состояли из TiB_2 и Al_2O_3. Согласно данным [28, 29], композитные B_4C–Al_2O_3-порошки можно получать SHS с использованием таких сырьевых материалов, как Al, B_2O_3 и C, причем конечные продукты содержат $Al_4B_2O_9$ и $Al_{18}B_4O_{33}$. Исследовано [30] влияние разбавителей (Al_2O_3) на спекаемость Al_2O_3–ZrB_2-композитов, полученных SHS, и установлено, что разбавители эффективно препятствуют росту зерен. Средний размер зерен Al_2O_3 и ZrB_2 составляет соответственно 1,4 и 1,0 мкм. В конечном счете достигнута теоретическая плотность конечного продукта 97 %.

Ранее были изучены окислительный синтез композитных AlB_2–Al_2O_3-порошков из Al и B_2O_3 [11, 12], а также влияние зернового состава добавок Mg и Al на фазовый состав AlB_2–Al_2O_3-композитов. Установлено, что Mg способствует взаимодействию между Al и B_2O_3 при введении добавки в виде $MgAl_2O_4$. По мере уменьшения размера зерен алюминиевого порошка температура сгорания возрастает. Скорость волны сгорания также возрастает по мере увеличения содержания AlB_2, причем в продукте остается некоторое количество алюминия. Однако еще не исследованы последовательность реакции, изменение микроструктуры в ходе окислительного синтеза, что напрямую влияет на фазовый состав и свойства конечного продукта. Таким образом, механизм окислительного синтеза композитных AlB_2–Al_2O_3-порошков еще не понят до конца. Поэтому для оптимизации параметров процесса и улучшения степени чистоты конечного продукта имеет смысл исследовать микроструктуру и механизм SHS композитных AlB_2–Al_2O_3-порошков.

Метод гашения фронта горения (combustion front quenching method — CFQM) был впервые использован А. С. Рогачевым [31] для изучения микроструктуры образцов Ti–C и Ti–B. Затем с помощью CFQM исследовали механизм SHS композитов с матрицей из Ni_3Al и Ni_3Al [32], из TiC и TiC, а также из NiAl и NiAl [20, 21, 25, 26]. Авторы публикаций [33–35] изучали механизм SHS композитных ZrB_2–Al_2O_3-порошков методом CFQM и предложили модель растворения-осаждения. Они пришли к выводу, что реакция сгорания начинается с расплавления частиц B_2O_3 и Al, а затем следует образование ZrO_2–B_2O_3–Al-раствора. Далее из раствора осаждаются B и Al_2O_3. По мере продолжения реакции сгорания при взаимодействии между частицами Al и ZrO_2 образуются Zr и Al_2O_3, которые выпадают в осадок. И, наконец, при прямой реакции между Zr и B образуется ZrB_2.

В настоящей работе исследовали механизм окислительного синтеза композитных AlB_2–Al_2O_3-порошков из Al и B_2O_3 с применением метода CFQM. Поскольку температура горения и высокая скорость горения очень затрудняют наблюдения, волны горения, самораспространяющиеся в образце, гасили. Таким образом, исходные, промежуточные и конечные продукты реакции были заморожены в охлажденном образце. Изменение микроструктуры закаленного при быстром охлаждении образца исследовали с применением автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (FESEM), оборудованного рентгеноспектральным анализатором, методом энергетической дисперсии (EDS). Термические характеристики стехиометрических порошков при термообработке получены с применением сканирующего калориметра (DSC) и термогравиметрического анализа (TG). На основании результатов эксперимента был определен механизм SHS композитных порошков в ходе процесса горения и была разработана модель этого механизма.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Алюминиевый порошок (<25 мкм, чистота 99,0 %, из Исследовательского института Пекина, Ки-

тай) и порошок оксида бора (<80 мкм, чистота 99,5 %, производства компании Май Кун Хемикал Индастри Ко. Лтд, Китай) были взяты в качестве сырьевых материалов для проведения эксперимента. В ходе эксперимента порошки Al и B_2O_3 тщательно перемешивали в стехиометрическом соотношении в соответствии с уравнением $3Al + B_2O_3 = AlB_2 + Al_2O_3$. Полученные смеси использовали в ходе испытаний.

Замеры термограммы и скорости волны горения в ходе SHS

Смесь порошков была спрессована в виде цилиндра диаметром 20 и высотой 15 мм при относительной плотности примерно 70 %. В центре нижней части цилиндра *1* (рис. 1, *a*) было просверлено углубление, в которое была вставлена вольфрам-рениевая термопара (ВР3/ВР25) *2*. Термопара *2* была присоединена к регистрирующему *X*–*Y*-устройству, с помощью которого можно осуществлять запись термограммы. Сигнал с термопары можно записывать и обрабатывать с помощью системы сбора данных. Цилиндр был помещен внутрь реактора *3*, заполненного аргоном под давлением 0,1 МПа, и зажжен при исходной температуре 298 K с помощью вольфрамовой проволоки *4*. Затем была проведена реакция SHS.

Из смеси порошков был также отпрессован образец большего размера — диаметром 20 и высотой 30 мм при относительной плотности примерно 70 %. Две термопары были установлены снаружи образца на расстоянии друг от друга 20 мм по оси образца. Отпрессованный образец был подожжен в реакционной камере, два сигнала температурно-временного профиля записывались на регистрирующее *X*–*Y*-устройство. Была задана скорость волны 20 мм /Δ*t*, где Δ*t* — промежуток времени между двумя профилями.

Рентгенограмма продукта, синтезированного в ходе горения

Фазовый состав синтезированных продуктов был определен на рентгеновском дифрактометре (XRD, D/MAX 2400, Япония) с использованием излучения Cu K_α (λ = 1,5406 Å) при скорости сканирования 5 град/мин.

Тест на гашение фронта горения

Смесь порошков Al и B_2O_3 была засыпана в стальную пресс-форму и отпрессована в виде цилиндра диаметром 20 и высотой 20 мм при относительной плотности 70 %. Одна часть отпрессованного цилиндра *1* была извлечена из стальной формы, а другая осталась в ней, затем система была подожжена в реакторе *3* по описанному выше методу, как показано на рис. 1, *b*. Волна горения самораспространилась в отпрессованном цилиндре и была погашена до того,

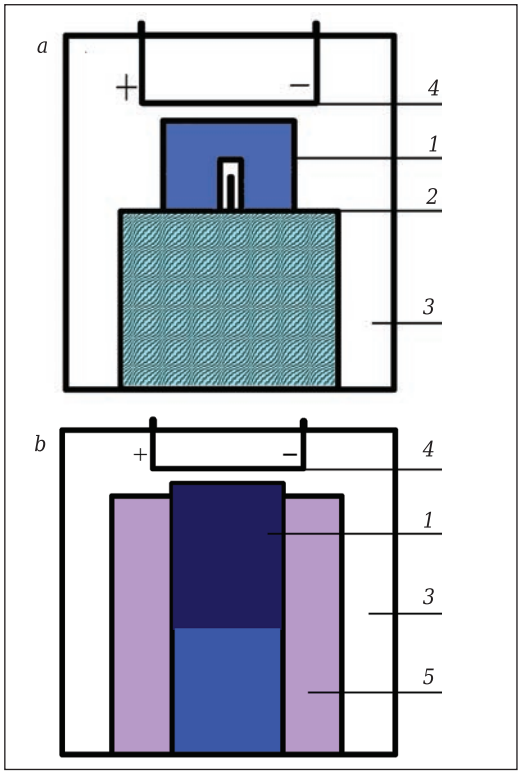

Рис. 1. Схемы замеров термограммы в ходе процесса SHS (*a*) и испытания на гашение фронта горения (*b*)

как достигла его дна, благодаря охлаждающему воздействию стальной формы *5*. Кусочки, отрезанные от охлажденного образца вдоль оси, послужили образцами для SEM-исследования. Схема разных зон охлажденного образца показана на рис. 2. Исследовали микроструктуру отдельных участков образца, обозначенных буквами (см. рис. 2).

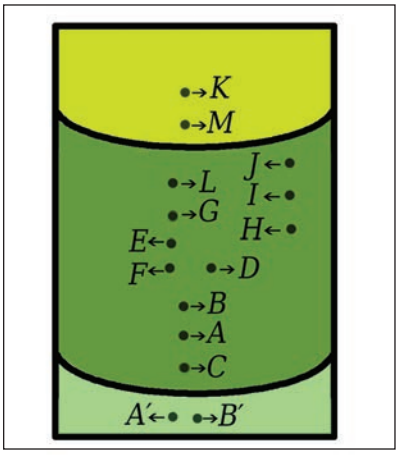

Рис. 2. Схема различных зон охлажденного образца при проведении теста на гашение фронта горения

Анализ стехиометрических составов

Результаты теплового воздействия на порошки Al–B_2O_3, смешанные в стехиометрическом соотношении, были исследованы с помощью DSC и

TG (прибор DSC–TG, Q600, США). Исследование проводили путем нагрева порошков от уровня комнатной температуры до 1000 °С при скорости нагрева 20 °С/мин в потоке аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термограмма смеси порошка Al–B_2O_3 при SHS показана на рис. 3. Видно, что температура горения Al–B_2O_3-порошка составляла 1911 °С, что выше точки плавления и Al (660 °С) и B_2O_3 (450 °С). Была зарегистрирована скорость волны на уровне 4,2 мм/с. Фазовый состав продукта, синтезированного в ходе горения, показан на рис. 4. Видно, что AlB_2, Al_2O_3 и остаточный Al являются основными фазами синтезированного продукта. Для идентификации Al, Al_2O_3 и AlB_2 использовали картотеку JCPDS соответственно 1180, 48-0366 и 08-0216.

Изменение микроструктуры исходных реагентов смеси в процессе SHS

SEM-микрофотография исходных реагентов в той зоне охлажденного образца, которая не участвовала в реакции, показана на рис. 5, *a*. Самые яркие и крупные пятна на участке *A´* — это B_2O_3, серые частицы на участке *B´* — это Al. Из рис. 5, *b* видно, что частицы Al имеют сферическую форму. Следовательно, на микроструктуре можно легко различить частицы Al и B_2O_3.

Образование расплавов Al и B_2O_3. Изменения, которые первыми были замечены в зоне реакции охлажденного образца, — расплавление B_2O_3 и последующее расплавление частиц Al (рис. 6). Следует отметить, что температура плавления B_2O_3 450 °С, Al 660 °С. Более крупные частицы B_2O_3 сначала расплавились на участках *A*, *B* и *C* (см. рис. 6, *a*). Серые частицы на участке *A* — это B_2O_3 (37,8 ат. % B и 62,3 ат. % O), а сферические частицы — это Al. Кольцеобразная область, образовавшаяся при плавлении частиц B_2O_3, появилась в другой зоне погашенного образца (см. рис. 6, *b*). На рис. 6, *c* показан увеличенный участок *D* (см. рис. 6, *b*). Появление такой структуры можно объяснить кристаллизацией охлажденного расплава B_2O_3.

По мере роста температуры состав расплава обогащался расплавленными частицами B_2O_3, а затем частицы Al окружались большим количеством расплава B_2O_3 (см. рис. 6, *d*). Расплав B_2O_3 фиксируется на участке *E*, частицы Al, окруженные расплавом B_2O_3, распределяются на участке *F*. Частицы Al начинают плавиться (см. рис. 6, *e*), Al и B_2O_3 полностью расплавляются с образова-

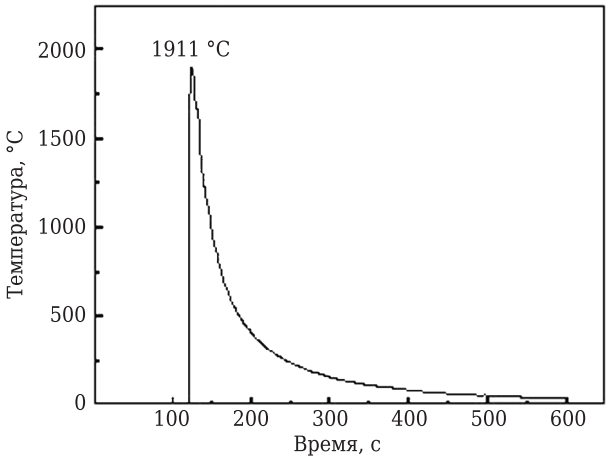

Рис. 3. Термограмма смеси порошка Al–B_2O_3 в ходе SHS

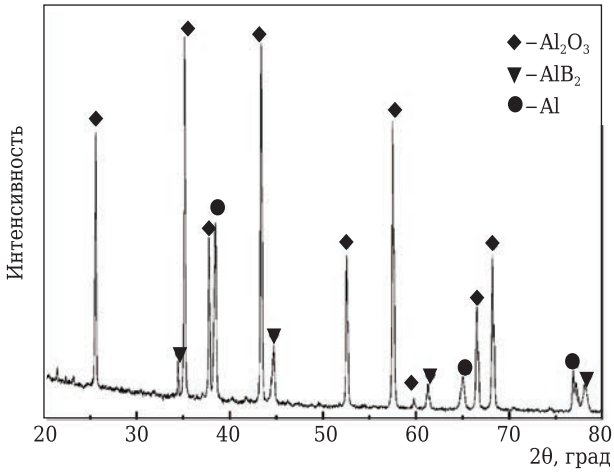

Рис. 4. Рентгенограмма синтезированного продукта

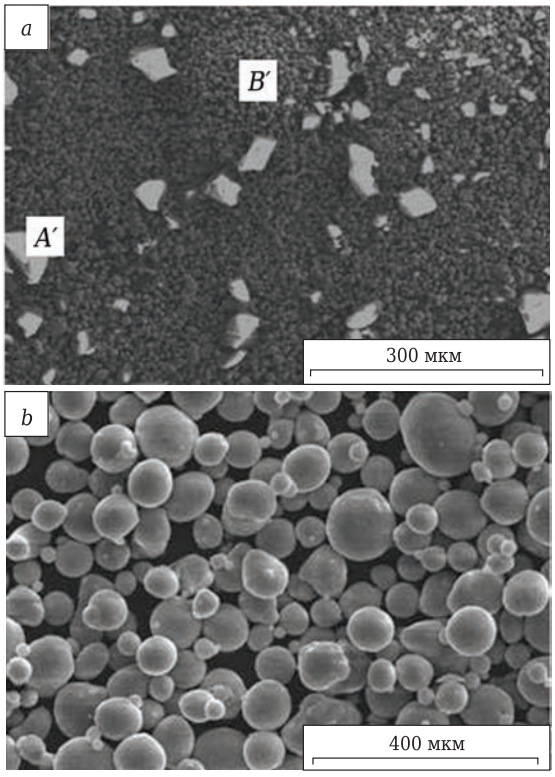

Рис. 5. Микрофотографии в зоне образца, в которой не произошло реакции: *a* — исходные реагенты; *b* — сферические частицы Al

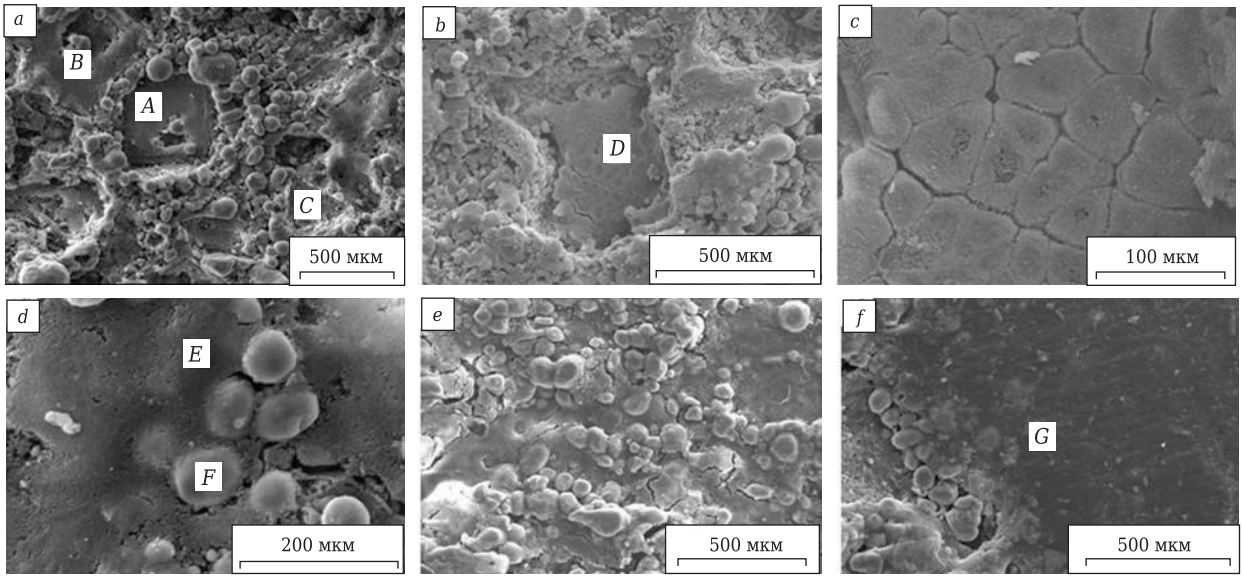

Рис. 6. Микрофотографии изменений в зоне реакции охлажденного образца: *a* — частицы B_2O_3, которые расплавились на участках *A*, *B* и *C*; *b* — оставшиеся частицы B_2O_3; *c* — участок *D* (рис. 6, *b*) при большом увеличении; *d* — полностью расплавленные частицы B_2O_3 на участке *E* и оставшиеся частицы Al на участке *F*; *e* — частицы Al начинают расплавляться и образуют расплав Al–B_2O_3; *f* — расплав Al–B_2O_3 на участке *G*

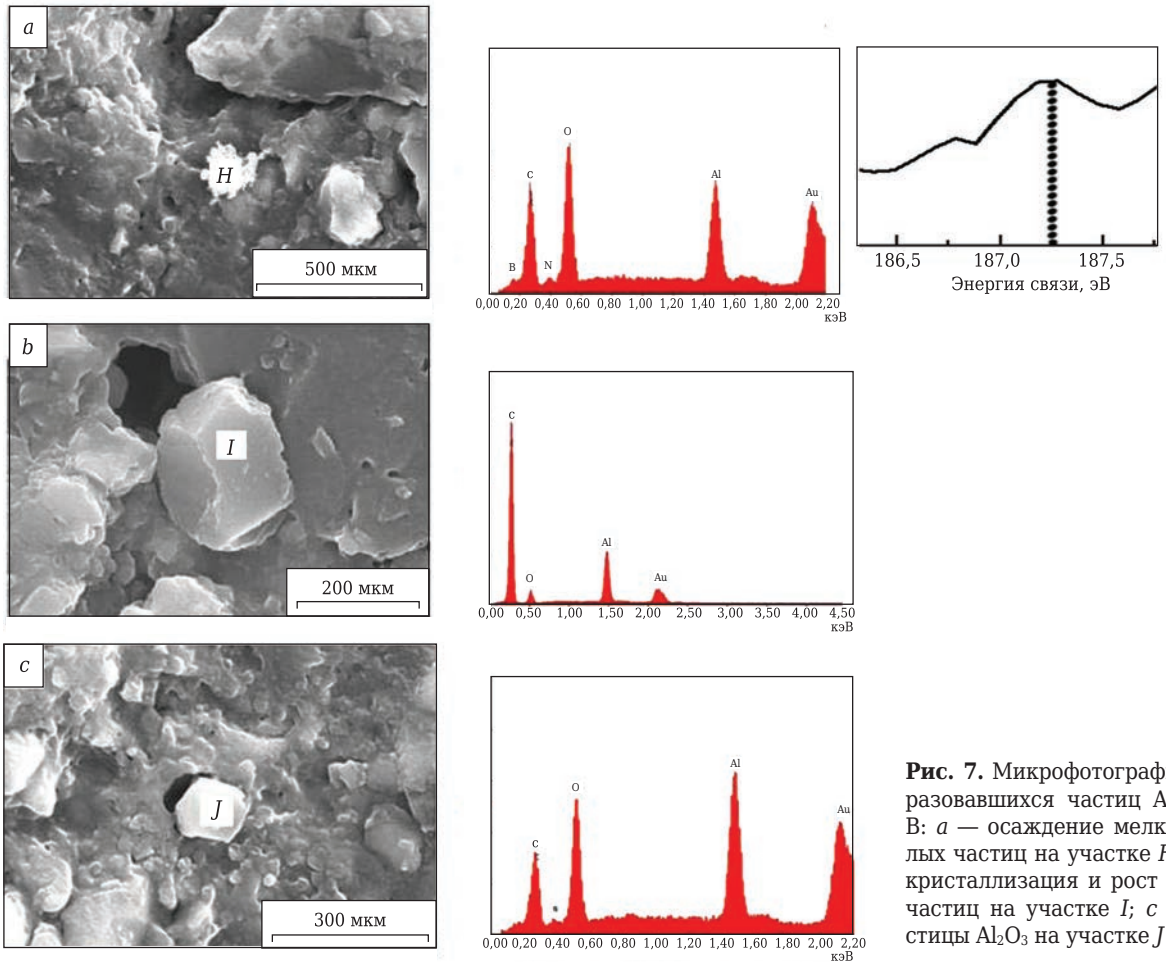

Рис. 7. Микрофотографии образовавшихся частиц Al_2O_3 и B: *a* — осаждение мелких белых частиц на участке *H*; *b* — кристаллизация и рост белых частиц на участке *I*; *c* — частицы Al_2O_3 на участке *J*

нием расплавов Al и B_2O_3 на участке *G*. Расплав B_2O_3 располагается выше расплава Al (см. рис. 6, *f*), поскольку плотность B_2O_3 ниже, чем у Al (1,844 и 2,69 г/см^3 соответственно).

Осаждение и рост частиц Al_2O_3 из расплава. Из рис. 7, *a* видно, что большое количество мелких белых частиц на участке *H* выпадают в осадок из расплавов. Мелкие частицы (8,78

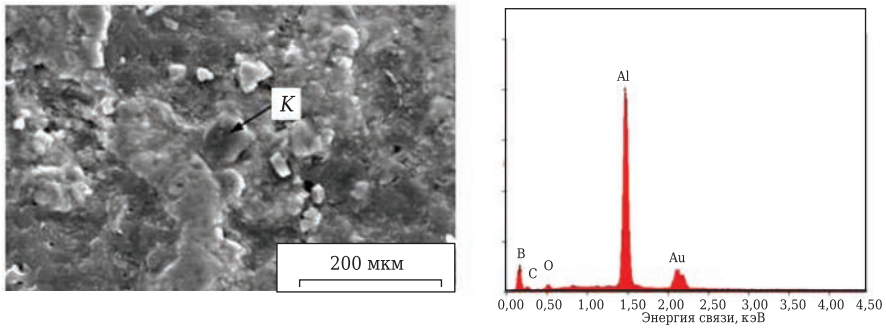

Рис. 8. Микрофотография зоны образца, в которой произошла реакция: частицы Al_2O_3 на участке *K*

ат. % B, 53,05 ат. % O и 38,17 ат. % Al) — это Al_2O_3, они обволакивают частицы B (пик B при 187,25 эВ, что хорошо согласуется с показателем энергии связи B 187,3 эВ [36]). Частицы на участке *I* кристаллизуются и выпадают в осадок (рис. 7, *b*). Частицы на участке *I* — это Al_2O_3 (57,45 ат. % O и 42,56 ат. % Al). По мере продолжения реакции эти мелкие частицы на участке *J* начинают кристаллизоваться и расти (см. рис. 7, *c*).

Образование AlB_2 и морфология продукта. Частицы Al_2O_3 и B кристаллизуются из расплавов. По мере хода реакции кристаллизуются шестиугольные [37] серые частицы на участке *K* (рис. 8). Серые частицы — это AlB_2 (74,22 ат. % B и 25,78 ат. % Al). Результаты EDS-анализа полностью совпадают с XRD-данными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики теплового воздействия

Характеристики теплового воздействия на систему Al–B_2O_3 показаны на рис. 9. На *DSC*-кривой наблюдаются 4 пика в диапазоне 25–1000 °C. Два первых эндотермических эффекта (126 и 161 °C) в диапазоне 100–200 °C связаны с десорбцией воды, абсорбированной B_2O_3. Это совпадает со значительной потерей массы в том же диапазоне температур, как показано на *TG*-кривой. Поскольку B_2O_3, использованный в ходе эксперимента, аморфен, при 450 °C не наблюдается явного эндотермического эффекта, связанного с расплавлением B_2O_3. Третий эндотермический эффект примерно при 664 °C связан с плавлением Al, что совпадает с вышеприведенным результатом. Кроме того, получен экзотермический эффект начиная с 766 °C, примерно при 858 °C. Таким образом, температура воспламенения при реакции SHS составила примерно 800 °C. Пик приходится примерно на 858 °C. Это указывает на то, что произошла термитная реакция $2Al + B_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2B$; это согласуется с результатами предыдущих экспериментов [38]: термитная реакция и реакция синтеза $3Al + B_2O_3 \rightarrow AlB_2 + Al_2O_3$ произошли примерно одновременно. *TG*-кривая почти плоская, что указывает на постоянство массы в ходе реакции. Таким образом, уравнение реакции в системе Al–B_2O_3 можно изобразить следующим образом:

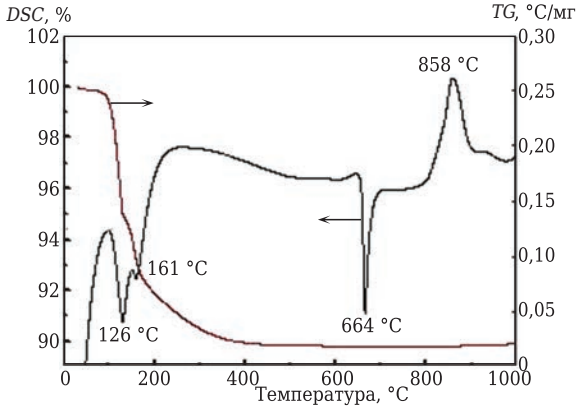

Рис. 9. *DSC*- и *TG*-кривые системы Al–B_2O_3 при скорости нагрева 20 °C/мин

$$B_2O_3 \rightarrow B_2O_3, \quad (1)$$

$$Al \rightarrow Al, \quad (2)$$

$$B_2O_3 + 2Al \rightarrow 2B + Al_2O_3, \quad (3)$$

$$Al + B \rightarrow AlB_2. \quad (4)$$

Поскольку эвтектическая точка в системе B_2O_3–Al_2O_3 снижается по мере увеличения массы B_2O_3 [39], Al_2O_3 может быть в жидком состоянии при температуре горения 1911 °C в уравнении (3). Изменение свободной энергии в реакции (3) при 1911 °C и в реакции (4) при 850 °C при вступлении в реакцию 1 моля Al составляет соответственно –102,84 и –85,74 кДж/моль.

Механизм SHS

Реакция горения при изготовлении композитных AlB_2–Al_2O_3-порошков начинается с расплавления частиц B_2O_3 и Al и продолжается согласно механизму растворения-осаждения. Al-расплав в расплаве B_2O_3 образуется при плавлении Al и B_2O_3. Расплавленный B_2O_3 всплывает на поверхности Al-расплава (см. рис. 6, *f*). Свободная энергия Гиббса у Al_2O_3 ниже, чем у B_2O_3, поэтому химические реакции, произошедшие на поверхности раздела фаз расплавленных Al и B_2O_3 при 800 °C, можно описать уравнением (3). Происходит обмен атомами кислорода между Al и B_2O_3. Затем частицы Al_2O_3 и B выпадают в осадок из расплава Al–B_2O_3 (см. рис. 7, *a*).

По мере повышения температуры происходит трансформация B_2O_3, не вступившего в реакцию, из жидкой фазы в газообразную согласно

реакции: $B_2O_3 \rightarrow B_2O_3$ [40], поскольку температура превращения аморфного B_2O_3 в газ (1860 °C) ниже температуры горения (1911 °C). Затем улетучивающийся B_2O_3 вступает в реакцию с B с образованием газообразного B_2O_2 и отлагается на поверхности частиц Al (рис. 10, *a*). Улетучившийся B_2O_2 откладывается на поверхности частиц Al и затем вступает с ними в реакцию (рис. 10, *b*, *c*). Известно [40, 41], что часть газообразного оксида бора может существовать в виде B_2O_2, который является продуктом реакции восстановления между B_2O_3 и B при высокой температуре, но экспериментально подтвердить это сложно. Результаты EDS- и XRD-анализов указывают на то, что мелкие частицы на участке *L* — это Al_2O_3 и B (6,47 ат. % B, 51,10 ат. % O, 42,42 ат. % Al). Термодинамический анализ показал, что расплавы Al и B_2O_3 вступают в реакцию, а затем Al_2O_3 и B выпадают в осадок из расплава Al–B_2O_3 по реакции (3). Результаты SEM- и EDS-исследований подтвердили, что частицы, выпавшие в осадок из расплава Al–B_2O_3, — это Al_2O_3 и B (см. рис. 10, *c*). Кроме того, на рентгенограмме конечного продукта обнаружен Al_2O_3.

По мере продолжения реакции в ходе окисления B концентрируется на границах зерен Al_2O_3 и растворяется в Al-расплаве. Оба компонента вступают в реакцию друг с другом с образованием AlB_{12}. Затем при высокой скорости охлаждения зерна AlB_2 выпадают в осадок на границе раздела фаз Al и Al_2O_3. Это совпадает с информацией, приведенной в публикациях [42–46]. Система Al–B [42] показана на рис. 11. Согласно диаграмме состояния системы Al–B [43] перитектическая реакция Al + $AlB_{12} \rightarrow AlB_2$ происходит при 980 °C. Боридная структура AlB_{12} [44, 45] является первой фазой, которая образуется в расплавленном Al. Затем AlB_{12} превращается в AlB_2 при перитектической температуре и высокой скорости охлаждения. Следовательно, в конечной Al-матрице можно получить стабильные кристаллы борида в ходе охлаждения Al–B-жидкости. Сообщается [46] также, что борид очень зависит от скорости охлаждения, а AlB_2 образуется при высокой скорости охлаждения. Это совпадает с результатами, полученными при сканировании зерен AlB_2 на EDS (рис. 12). В интервале 5–10 мкм содержание Al и O дает такие же результаты, а содержание B стремится к нулю, поэтому основной частицей в этом интервале можно считать Al_2O_3. В интервале 10–15 мкм наблюдается высокое содержание Al, а содержание B и O стремится к нулю, поэтому эта зона получила название зоны Al. В диапазоне 15–22 мкм содержание O приближается к нулю, но содержание B и Al высокое. Частица на участке *M* — это AlB_2. В интервалах 26–28 и 30–34

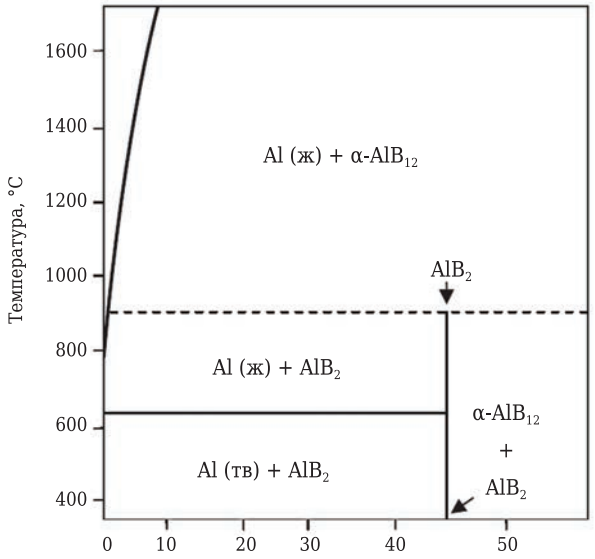

Рис. 11. Диаграмма состояния системы Al–B

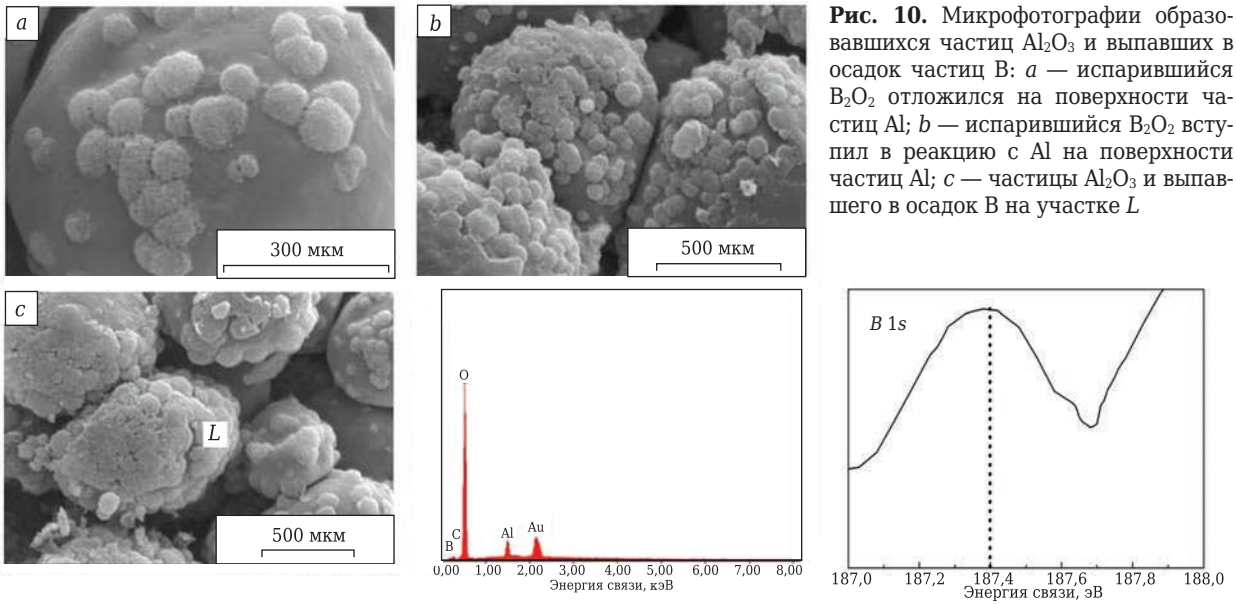

Рис. 10. Микрофотографии образовавшихся частиц Al_2O_3 и выпавших в осадок частиц B: *a* — испарившийся B_2O_2 отложился на поверхности частиц Al; *b* — испарившийся B_2O_2 вступил в реакцию с Al на поверхности частиц Al; *c* — частицы Al_2O_3 и выпавшего в осадок B на участке *L*

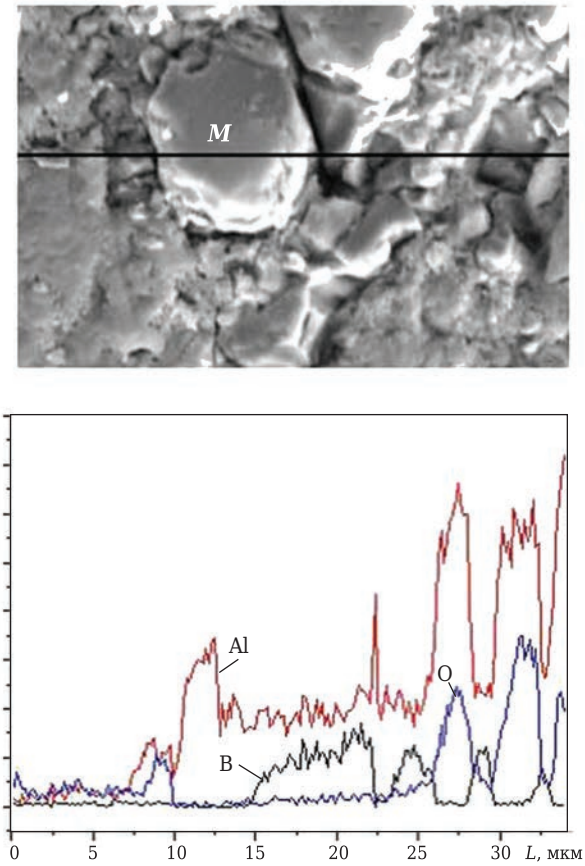

Рис. 12. Микроструктура зерен AlB_2 в зоне реакции вдоль линейного спектра элементов

мкм содержание Al и O высокое, а содержание B очень низкое, поэтому, предположительно, частицы на этом участке — это Al_2O_3. На основании вышеприведенных результатов можно утверждать, что зерна AlB_2 «обернуты» в Al_2O_3 и Al в продукте, полученном в ходе SHS. Следовательно, зерна AlB_2 образуются на границе зерен Al_2O_3, при этом площадь контакта между Al и B уменьшается и, как следствие, синтез AlB_2 происходит труднее. С другой стороны, содержание B, растворенного в расплаве Al, ограничено [47], что также приводит к снижению содержания AlB_2 в полученном продукте синтеза.

Модель механизма растворения-осаждения

На основании вышеприведенных анализов можно составить схему модели механизма растворения-осаждения (рис. 13). Сначала частицы Al и B_2O_3 перемешиваются (см. рис. 13, *a*); по мере повышения температуры последовательно расплавляются (см. рис. 13, *b*, *c*) и образуются расплавы Al и B_2O_3 (см. рис. 13, *c*). Затем Al_2O_3 и B выпадают в осадок из расплавов Al и B_2O_3. Одновременно по мере повышения температуры некоторое количество B_2O_3 улетучивается и вступает в реакцию с B с образованием газообразного B_2O_2, который отлагается на поверхности Al; Al_2O_3 и B выпадают в осадок (см. рис. 13, *d*). Затем B растворяется в Al-расплаве и вступает в реакцию с Al с образованием AlB_{12} (см. рис. 13, *e*). И, наконец, AlB_{12} превращается в AlB_2 при перитектической температуре при высокой скорости охлаждения. Конечный продукт состоит из AlB_2, Al_2O_3 и остаточного Al (см. рис. 13, *f*). Модель может варьироваться в зависимости от содержания компонентов в исходной

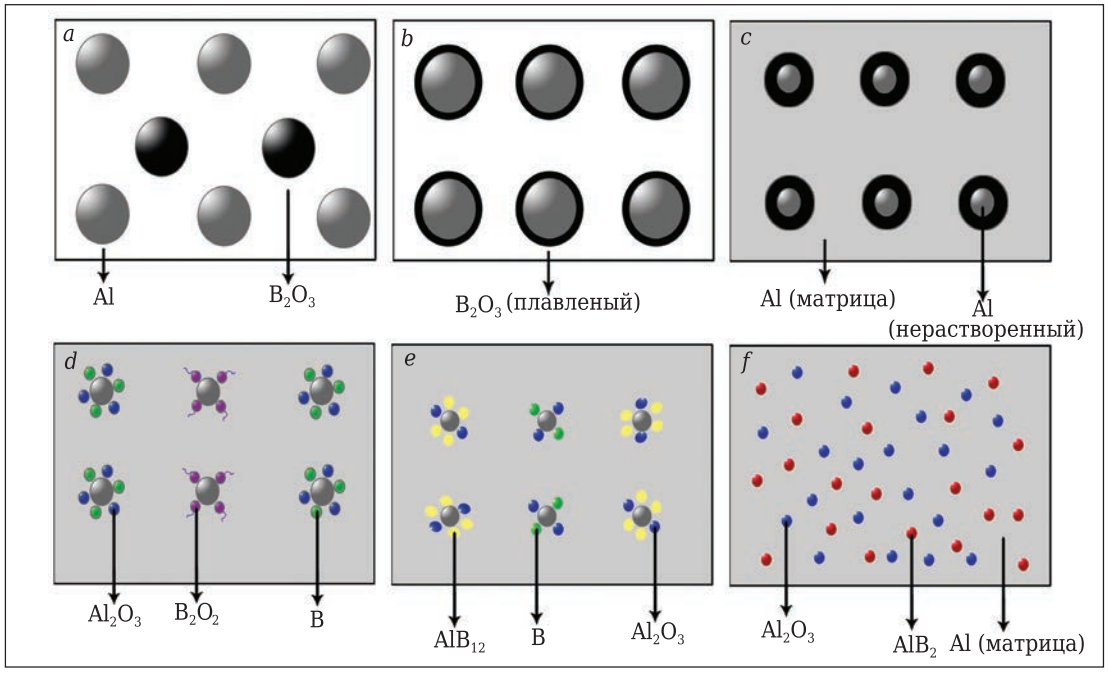

Рис. 13. Модель механизма растворения-осаждения: *a* — исходные реагенты; *b* — расплавленный B_2O_3; *c* — образование расплава Al–B_2O_3; *d* — испарение B_2O_2 и выпадение в осадок B и Al_2O_3; *e* — образование AlB_{12} и выпадение в осадок B и Al_2O_3; *f* — конечные продукты: частицы AlB_2, Al_2O_3 и B

смеси и зернового состава веществ, вступающих в реакцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью SHS были изготовлены композитные AlB_2–Al_2O_3-порошки. В качестве сырьевых материалов использовали порошки Al и B_2O_3. Температура возгорания и температура горения реакции SHS находилась соответственно на уровне примерно 800 и 1911 °C. Изменение микроструктуры в ходе SHS можно описать механизмом растворения-осаждения. Конечный продукт состоит из AlB_2, Al_2O_3 и некоторого количества остаточного Al. В будущем необходимо решить задачу удаления остаточного Al путем оптимизации соотношения сырьевых компонентов.

* * *

Работа была проведена при поддержке Национального естественного научного фонда Китая (грант № 51272203 и № 51572212).

Библиографический список

1. ***Zhu, T. B.*** Formation of nanocarbon structures in MgO–C refractories matrix: Influence of Al and Si additives / *T. B. Zhu, Y. W. Li, S. B. Sang, Z. P. Xie* // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 18833–18843.

2. ***Luz, A. P.*** In situ hot elastic modulus evolution of MgO–C refractories containing Al, Si or Al–Mg antioxidants / *A. P. Luz, T. M. Souza, C. Pagliosa, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli* // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 9836–9843.

3. ***Lian, J. W.*** Effect of in situ synthesized SiC whiskers and mullite phases on the thermo-mechanical properties of Al_2O_3–SiC–C refractories / *J. W. Lian, B. Q. Zhu, X. C. Li* [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 16266–16273.

4. ***Wu, J.*** Effect of B_4C on the properties and microstructure of Al_2O_3–SiC–C based trough castable refractories / *J. Wu, N. J. Bu, H. B. Li, Q. Zhen* // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43. — P. 1402–1409.

5. ***Guo, W. M.*** Synthesis of fine ZrB_2 powders by solid solution of TaB_2 and their densification and mechanical properties / *W. M. Guo, D. W. Tan, L. Y. Zeng* [et al.] // Ceram. Int. — 2017.

6. ***Balcı, Ö.*** Synthesis of CaB_6 powders via mechanochemical reaction of Ca/B_2O_3 blends / *Ö. Balcı, D. Ağaoğulları, İ. Duman, M. Lütfi Öveçoğlu* // Powder Technol. — 2012. — Vol. 225. — P. 136–142.

7. ***Sunayama, H.*** Effects of AlB_2 addition on the resistance of oxidation of MgO–C refractories / *H. Sunayama, M. Kawahara, T. Mitsuo* // The PacRim 2nd Refractories Conference, Caims, Australia, 1996.

8. ***Chen, J.*** Effect of Al_2O_3 addition on properties of non-sintered SiC–Si_3N_4 composite refractory materials / *J. Chen, K. Chen, Y. G. Liu* [et al.] // Int. J. Refract. Met. H. — 2014. — Vol. 46. — P. 6–11.

9. ***Muñoz, V.*** Thermal evolution of Al_2O_3–MgO–C refractories / *V. Muñoz, A. G. Tomba Martinez* // Pro. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 1. — P. 410–417.

10. ***Tripathi, H. S.*** Spinelisation and properties of Al_2O_3–$MgAl_2O_4$–C refractory: Effect of MgO and Al_2O_3 reactants / *H. S. Tripathi, A. Ghosh* // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36. — P. 1189–1192.

11. ***Zhang, L.*** The effect of Al particle on AlB_2–Al_2O_3 composite powders synthesized by self-propagating high temperature synthesis method / *L. Zhang, G. Q. Xiao, D. H. Ding* [et al.] // J. Synthetic Cryst. China. — 2016. — Vol. 45. — P. 295–299.

12. ***Yin, H. Q.*** The effect of Mg on the phase compositon of AlB_2–Al_2O_3 composite powders synthesized by combustion synthesis / *H. Q. Yin, G. Q. Xiao, D. H. Ding* [et al.] // J. Synthetic Cryst. China. — 2016. — Vol. 45. — P. 497–502.

13. ***Sirtl, E.*** Preparation and properties of aluminum diboride single crystals / *E. Sirtl, L. M. Woerner* // J. Cryst. Growth. — 1972. — Vol. 16. — P. 215–218.

14. ***Ağaoğulları, D.*** Aluminum diboride synthesis from elemental powders by mechanical alloying and annealing / *D. Ağaoğulları, H. Gökçe, İ. Duman, M. Lütfi Öveçoğlu* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 32. — P. 1457–1462.

15. ***Hall, A. C.*** Preparing high- and low- aspect ratio AlB_2 flakes from borax or boron oxide / *A. C. Hall, J. Economy* // Aluminum Reduction. — 2000.

16. ***Deppisch, C.*** Processing and mechnical properties of AlB_2 flake reinforced Al-alloy composite / *C. Deppisch* [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. — 1997. — Vol. 225. — P. 153–161.

17. ***Postrach, S.*** Pressureless sintering of Al_2O_3 containing up to 20 vol. % zirconium diboride (ZrB_2) / *S. Postrach, J. Pötschke* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20. — P. 1459–1468.

18. ***Li, L.*** Formation of ZrB_2 in MgO–C-composite materials using in-situ synthesis method / *L. Li, Y. R. Hong, J. L. Sun, Z. Y. He, X. Y. Peng* // J. Iron Steel Res. Int. — 2006. — Vol. 13, № 1. — P. 70–74.

19. ***Merzhanov, G.*** A new class of combustion processes / *G. Merzhanov, I. P. Borovinskaya* // Combust. Sci. Technol. — 1975. — Vol. 10. — P. 195–201.

20. ***Che, H. Q.*** Investigation of the mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of TiNi / *H. Q. Che, Y. Ma, Q. C. Fan* // J. Mater. Sci. — 2011. — Vol. 46, № 8. — P. 2437–2444.

21. ***Fan, Q. C.*** Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of mononickel aluminide / *Q. C. Fan, H. F. Chai, Z. H. Jin* // Intermetallics. — 2001. — Vol. 9, № 7. — P. 609–619.

22. ***Levashova, E. A.*** Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation / *E. A. Levashova, Yu. S. Pogozhev, A. Yu. Potanin* [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. —P. 6541–6552.

23. ***Mukasyan, A.*** Combustion synthesis in glasses systems under microgravity conditions / *A. Mukasyan, A. Pelekh, A. Varma* // J. Mater. Syn. Proc. — 1997. — Vol. 5, № 5. — P. 391–400.

24. ***Bertolion, N.*** Combustion synthesis of Zr–Si intermetallic compounds / *N. Bertolion, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, Z. A. Munir* // J. Alloys Compd. — 1999. — Vol. 288, № 1/2. — P. 238–248.

25. ***Xiao, G. Q.*** Microstructural evolution during the combustion synthesis of TiC–Al cermet with larger metallic particles / *G. Q. Xiao, Q. C. Fan, M. Z. Gu, Z. H. Jin* // Mater. Sci. Eng. A. — 2006. — Vol. 425, № 1/2. — P. 318–325.

26. ***Xiao, G. Q.*** Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of TiC–Ni cermet / *G. Q. Xiao, Q. C. Fan, M. Z. Gu, Z. H. Wang, Z. H. Jin* // Mater. Sci. Eng. A. — 2004. — Vol. 382, № 1/2. — P. 132–140.

27. ***Yeh, C. L.*** Formation of TiB_2–Al_2O_3 and NbB_2–Al_2O_3 composites by combustion synthesis involving thermite reactions / *C. L. Yeh, R. F. Li* // J. Chem. Eng. — 2009. — Vol. 147, № 1. — P. 405–411.

28. ***Wang, L.*** Synthesis of Al_2O_3–B_4C composites via a thermite-based combustion reaction / *L. Wang, Z. A. Munir, J. B. Holt* // J. Mater. Syn. Proc. — 1994. — Vol. 2, № 4.

29. ***Yi, H. C.*** Characteristics of porous B_4C–Al_2O_3 composites fabricated by the combustion synthesis technique / *H. C. Yi, J. Y. Guigné, L. A. Robinson, A. R. Manerbino, J. J. Moore* // J. Porous Mater. — 2004. — Vol. 11, № 1. — P. 5–14.

30. ***Mishra, S. K.*** Fabrication of Al_2O_3–ZrB_2 in situ composite by SHS dynamic compaction: A novel approach / *S. K. Mishra, S. K. Das, V. Sherbacov* // Comp. Sci. Technol. — 2007. — Vol. 67. — P. 2447–2453.

31. ***Rogachev, A. S.*** Structural transitions during gasless combustion of titanium-boron mixtures / *A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, A. G. Merzhanov* // Dokl. Akad. nauk SSSR. — 1987. — Vol. 297, № 6. — P. 1425–1428 [Engl. transl. Dokl. Phys. Chem. — 1987. — Vol. 297, № 6. — P. 1240–1243].

32. ***Lebrat, J. P.*** Mechanistic studies in combustion synthesis of Ni_3Al and Ni_3Al-matrix composites / *J. P. Lebrat, A. Varma, P. J. McGinn* // J. Mater. Res. — 1994. — Vol. 9, № 5. — P. 1184–1190.

33. ***Xiao, G. Q.*** Mechanism and microstructural evolution of combustion synthesis of ZrB_2–Al_2O_3 composite powders / *G. Q. Xiao, Y. L. Fu, Z. W. Zhang, A. D. Hou* // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41. — P. 5790–5797.

34. ***Yu, Z. Q.*** ZrB_2/Al_2O_3 composite powders prepared by self-propagating high-temperature synthesis / *Z. Q. Yu, Z. G. Yang* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2005. — Vol. 15, № 4. — P. 851–854.

35. ***Mishra, S. K.*** Self-propagating high-temperature synthesis of a zirconium diboride-alumina composite: a dynamic *X*-ray diffraction study / *S. K. Mishra, S. K. Das, P. Ramachandrarao* // Philos. Mag. Lett. — 2004. — Vol. 84, № 1. — P. 1–46.

36. ***Hendrickson, D. N.*** Core-electron binding energies for compounds of boron, carbon, and chromium / *D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, W. L. Jolly* // Inorg. Chem. — 1970. — Vol. 9, № 3. — P. 612–615. DOI: 10.1021/ic50085a035.

37. ***Liu, K.*** Structural and elastic properties of AlB_2 compound via first-principles calculations / *K. Liu, X. L. Zhou, X. R. Chen, W. J. Zhu* // Physica B. — 2007. — Vol. 388, № 5. — P. 213–218.

38. ***Birol, Y.*** Aluminothermic reduction of boron oxide for the manufacture of Al–B alloys / *Y. Birol* // Mater. Chem. Phys. — 2012. — Vol. 136, № 8. — P. 963–966.

39. ***Nagai, T.*** Thermodynamic measurement of (Al_2O_3 + B_2O_3) system by double Knudsen cell mass spectrometry / *T. Nagai, Ya. Ogasawara, M. Maeda* // J. Chem. Thermodynamics. — 2009. — Vol. 41, № 11. — P. 1292–1296.

40. ***Pogozhev, Yu. S.*** The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system / *Yu. S. Pogozhev, A. Yu. Potanin, E. A. Levashov, D. Yu. Kovalev* // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 7. — P. 16299–16308.

41. ***Liu, Y. H.*** Effects of combustion conditions on the characteristics of Al_2O_3/AlB_{12} composite powders produced by self-propagation high-temperature synthesis / *Y. H. Liu, S. Yin, H. Y. Lai* // J. Inorg. Mater. — 2000. — Vol. 15, № 3. — P. 473–479.

42. ***Carlson, O. N.*** Bull / *O. N. Carlson* // Alloy Phase Diagrams. — 1990. — Vol. 11, № 6. — P. 560–566.

43. ***Duschanek, H.*** The Al–B (Aluminum–Boron) system / *H. Duschanek, P. Rogl* // J. Phase Equilib. — 1994. — Vol. 15. — P. 543.

44. ***Hall, A. C.*** Pathweys to a family of low cast, high performance, metal matrix composites based on AlB_2 in aluminum / *A. C. Hall.* — The University of Tulsa, 1999.

45. ***Hall, A. C.*** The Al (l) + AlB_{12} → AlB_2 pertectic transformation and its role in the formation of high aspect ratio AlB_2 flakes / *A. C. Hall, J. Economy* // J. Phase Equilib. — 2000. — Vol. 21. — P. 63–69.

46. ***Deppish, C.*** The crystallization and growth of AlB_2 single crystal flakes in aluminium / *C. Deppish, G. Liu, A. Hall* [et al.] // J. Mater. Res. — 1998. — Vol. 13, № 12. — P. 3485–3497.

47. ***Savas, Ö.*** A taguchi optimization for production of Al–B master alloys using boron oxide / *Ö. Savas, R. Kayikci* // J. Alloys Compd. — 2013. — Vol. 580. — P. 232–238. ■

Получено 05.12.17
© Пань Ян, Гоцин Сяо, Дунхай Дин, Юнь Жэнь, Чжунвэй Чжан, Шоулэй Ян, Вэй Чжан, 2019 г.
Пер. — ***С. Н. Клявлина*** *(ОАО «Комбинат «Магнезит»)*

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

6-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ, ГИБРИДНЫМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

Sixth International Conference on
Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials

11–15 марта 2019 г. г. Ситжес, Испания

materialstoday
Connecting the materials community

www.elsevier.com/events/conferences/international-conference-on-multifunctional-hybrid-and-nanomaterials