

УДК 574:669

Взрывной синтез диборида магния*

В. И. МАЛИ¹, В. А. НЕРОНОВ², В. П. ПЕРМИНОВ³, М. А. КОРЧАГИН⁴, Т. С. ТЕСЛЕНКО¹¹Институт гидродинамики Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 15, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: mali@hydro.nsc.ru

²Институт теоретической и прикладной механики Сибирского отделения РАН,
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск 630090 (Россия)³Сибирская государственная геодезическая академия,
ул. Плеханова, 10, Новосибирск 630108 (Россия)⁴Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

(Поступила 14.07.04; после доработки 16.11.04)

Аннотация

Методом динамического нагружения впервые получены MgB_2 и $MgCu_2$. Особый интерес представляет диборид магния, обладающий сверхпроводящими свойствами. Проведены рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования. Предложенный метод можно рассматривать как перспективный для получения чистого MgB_2 .

ВВЕДЕНИЕ

В системе магний – бор известны соединения MgB_2 , MgB_4 , MgB_6 и MgB_{12} [1, 2]. Существование некоторых из них проблематично. В последнее время сильно повысился интерес к дибориду магния, у которого в 2001 г. была открыта сверхпроводимость при температуре около 40 К [3]. Сверхпроводящий MgB_2 получают в основном синтезом из элементов: $Mg + 2B = MgB_2$, – варьируя состав шихты, защитную среду и режимы термообработки [4]. Как правило, из-за длительности процесса получают продукт, загрязненный оксидом магния.

В данной работе проведен прямой синтез MgB_2 с помощью взрывного нагружения смеси порошков магния и бора, позволяющего сильно сократить время пребывания реакционной смеси при высоких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тщательно перемешанную на воздухе стехиометрическую смесь исходных порошков магния Mg96 в виде стружки (80–250 мкм) и аморфного бора B94 марки А (≤ 1 мкм) загружали в стальную цилиндрическую ампулу с наружным диаметром 14 мм, внутренним – 8 мм и длиной полости 100 мм. Газовая среда в ампуле – воздух. Ампулу помещали по оси цилиндрического заряда взрывчатого вещества, в качестве которого использовали аммонит и его смесь с гексогеном в массовом соотношении 1 : 1. Диаметр заряда во всех экспериментах был постоянным и составлял 60 мм. Инициировали заряд детонатором сверху из центра.

Процесс динамического нагружения смеси порошков происходил при сжатии цилиндрической ампулы продуктами детонации со скоростью 3.6 и 5.5 км/с. Давление на стенку ампулы, которое обычно оценивается как давление в детонационной волне, составля-

*Материалы X Семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Наука и технология наноструктурированных материалов», Новосибирск, 2–6 июня 2003 г.

ло ~3 и 7 ГПа соответственно. Эти величины существенно превышают прочность материала ампулы, что приводит к ее пластической деформации. Внутренний диаметр ампулы уменьшался с 8 мм до примерно 5 мм, происходила ее герметизация и повышалась плотность смеси порошков. Подробно используемая методика описана в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Визуальный осмотр поперечных изломов образцов после взрывного нагружения давлением в 3 ГПа показал, что их центральная и периферийная части различны между собой. Периферийная часть темно-серого цвета, с крупноблочной структурой очень похожа на исходную смесь порошков. Для центральной части диаметром ~2 мм характерен однородный металлический блеск и структура спеченного компакта.

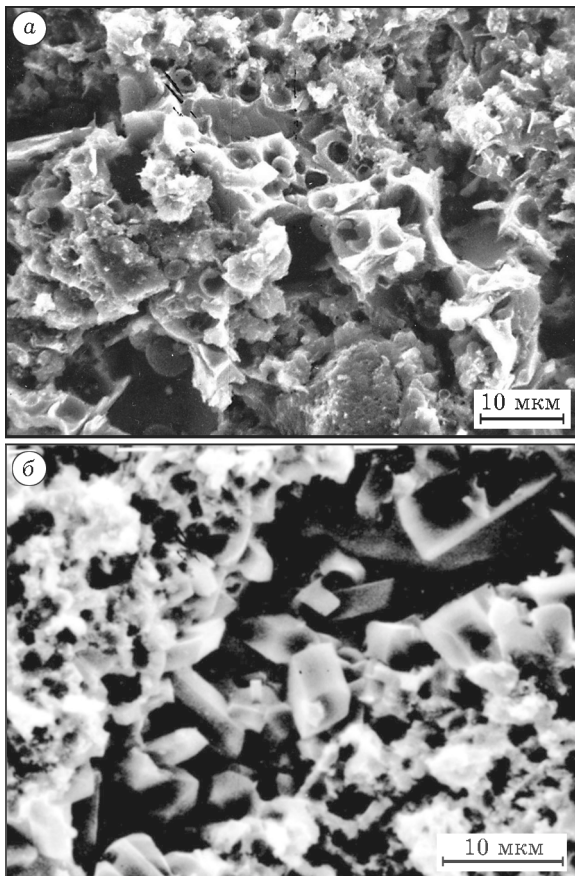


Рис. 1. Микрофотографии центральных зон взрывных компактов магний – бор (а) и магний – бор – медь (б), полученных при давлении 3 ГПа.

Исследование поперечных изломов образцов, выполненное на растровом электронном микроскопе JSM T-20, позволило выделить, по крайней мере, три зоны – периферийную, центральную и переходную.

Периферийная зона представляет собой уплотненную смесь исходных порошков в виде крупных блоков, характеризующихся незначительной пористостью.

Центральная зона наиболее интересна. Она напоминает спеченную массу с пустотами сферической формы (рис. 1, а). Есть основание полагать, что на месте пустот находились частицы магния, которые при взрывном нагружении не только расплавились, но и перешли в газовую фазу. Диффузия газообразного магния в окружающее пространство сопровождалась экзотермической реакцией с бором.

Переходная зона представляет собой комбинацию двух типов рассмотренных выше макроструктур: в массе прореагировавших порошков просматриваются блоки и включения, где видимого взаимодействия компонентов не произошло.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором в отраженном луче для снижения уровня фона и, следовательно, обнаружения слабых линий. В исходной смеси порошков наблюдались только линии магния, поскольку бор элемент аморфный. После динамического нагружения в периферийном слое наблюдаемая дифракционная картина полностью аналогична исходной смеси.

В центральной оплавленной части твердый материал преимущественно рентгеноаморфный, однако присутствовали три слабые линии, которые идентифицированы как фазы MgB_2 (010), (011) и (110) (гекс., тип AlB_2 , $a = 3.083$, $c = 3.521$). Количественная оценка их содержания составляет <10%. Кроме того, выявлено небольшое количество магния. Присутствие других боридов не зафиксировано.

Визуальное и металлографическое исследование образцов, полученных после динамического нагружения смеси порошков бора и магния давлением в 7 ГПа, показали, что по всему сечению образуется пористая мас-

са с металлическим блеском и высокой твердостью, что косвенно указывает на взаимодействие магния и бора.

В осевой части компактов с помощью растрового электронного микроскопа наблюдали присутствие расплава магния, что можно объяснить процессом сепарации более массивных частиц магния при схождении ударных волн к центру [6]. Рентгеноструктурный анализ также показал наличие ~30 % магния в центральной части компактов. Это косвенно подтверждает предположение о том, что процесс сепарации магния происходил в данных условиях раньше экзотермического процесса взаимодействия магния и бора.

Магний не обнаружен на периферийной части компактов, структура которых подобна структуре компакта (см. рис. 1, а). Согласно данным рентгеноструктурных исследований, после динамического нагружения смеси порошков давлением в 7 ГПа количество диборида магния в компактах увеличилось примерно в два раза по сравнению с результатами, полученными после динамического нагружения давлением в 3 ГПа.

Нами проведены измельчение и механическая активация смеси исходных порошков магния, бора с добавкой 30 % (по объему) медного порошка марки ПМ (10–30 мкм). Механическую обработку проводили в течение 1 мин в среде аргона при энергонапряженном режиме (60g) работы в планетарной шаровой мельнице АГО-2 [7]. Полученную смесь порошков компактировали взрывом при давлении 3 ГПа.

Вид компакта после взрывной обработки подобен наблюдаемому ранее компактному смеси магния и бора без добавки меди при том же давлении (3 ГПа). В радиальном сечении ампулы по цвету и виду структуры четко различались три зоны – центральная (диаметром ~2 мм), периферийная и переходная.

Рентгеноструктурный анализ центральной зоны показал наличие соединения $MgCu_2$ и небольшое количество меди. Кристаллы $MgCu_2$ имеют четко выраженную ромбическую структуру (см. рис. 1, б). Диборид магния обнаружить не удалось. Таким образом, в рассмотренном случае добавка меди в реакционную смесь магния с бором препятствует взрывному синтезу диборида магния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве результатов проведенной работы можно отметить следующие:

- впервые в условиях динамического нагружения синтезирован диборид магния;
- в продуктах синтеза не зафиксированы другие бориды и оксид магния, что позволяет рассматривать динамическое нагружение как перспективный способ получения чистого диборида магния, на основе которого можно создавать композиционные материалы с высокотемпературными сверхпроводящими свойствами;
- впервые в условиях динамического нагружения смеси порошков Mg–B–Cu синтезировано соединение $MgCu_2$, образование которого препятствовало синтезу MgB_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Г. В. Самсонов, В. П. Перминов, Магниты, Наук. думка, Киев, 1971, 344 с.
- 2 Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев, Высокотемпературные бориды, Металлургия, Москва, 1991, 368 с.
- 3 J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka *et al.*, *Nature*, 410 (2001) 63.
- 4 А. Л. Ивановский, *Успехи химии*, 70, 9 (2001) 812.
- 5 В. И. Мали, Т. С. Тесленко, *ФГВ*, 38, 4 (2002) 106.
- 6 Н. А. Костюков, *ПМТФ*, 1 (1990) 84.
- 7 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986, с. 302.