

# СВС - МЕТАЛЛУРГИЯ БОРИДОВ ХРОМА И ТИТАНА ИЗ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОВ КАЛЬЦИЯ

Милосердов П.А., Горшков В.А., Юхвид В.И., Н.Ю. Хоменко, Н.В. Сачкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[yu\\_group@ism.ac.ru](mailto:yu_group@ism.ac.ru)

Бориды титана и хрома применяются для изготовления жаропрочных, огнеупорных и износостойких сплавов и как основу для режущих высокотемпературных материалов, в керметах для ядерной техники, для изготовления чехлов термодвигателей погружения и т.д. Порошок боридов хрома применяют в составе различных жаропрочных сплавов типа боролитов при значительных нагрузках и высоких температурах, а также для создания износостойких наплавочных сплавов (БХ-2, КБХ). Бориды титана и хрома обладают неограниченной взаимной растворимостью. Система Ti-Cr-B имеет твердость выше индивидуальных соединений и, с недавних пор, интенсивно исследуется, как перспективный материал для ядерной энергетики. Для создания данных материалов и их промышленного производства наиболее широко используют методы плавления и высокотемпературной консолидации (спекание и горячее прессование) из смесей металлического порошка и чистых порошков бора или сажи в вакууме при температурах 1800-2200 °С. Керамика на основе боридов хрома, особенно CrB<sub>2</sub>, обладает уникальными свойствами: высокая твердость (20-22 ГПа), высокой температурой плавления (2200 °С), хороший модуль упругости (211 ГПа), хорошей стойкостью к окислению, высокой теплопроводностью, низким коэффициентом термического расширения, высокая износостойкость и химическая инертность [1,2]. Эти отличные свойства позволяют использовать его в качестве материала для высокотемпературных конструкционных изделий и твердых покрытий на режущих инструментах [3].

Бориды титана и хрома также получают методом СВС-металлургии из смесей на основе оксидов хрома (CrO<sub>3</sub>), титана (TiO<sub>2</sub>), бора (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и алюминия. От CrO<sub>3</sub> было решено отказаться вследствие его токсичности [4] и термической нестабильности. В данной работе представлены результаты исследований систем на основе хромата кальция CaCrO<sub>4</sub>, частично опубликованные в работе [5].

Для получения боридов хрома использовали схему:  $\text{CaCrO}_4 + \text{Al} + n\text{B} \rightarrow \text{Cr}_x\text{B}_y + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$  и 2. где количество бора ( $n$ ) бралось из расчёта для получения фаз  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}_2$ .

Термодинамические расчеты по программе THERMO показали, что в смеси с увеличением доли бора температура горения при  $P=5\text{МПа}$  снижается от 3394 К до 2588 К рис.1а.

Результаты экспериментов в бомбе постоянного давления  $V=3,5$  литра при начальном давлении 50 атм. Показали (рис.1b), что с увеличением доли бора в исходной смеси скорость горения ( $U$ ) и величина диспергирования ( $\eta_2$ ) снижаются. Выход целевого продукта ( $\eta_1$ ) растет до 26% при  $n = 4,9$ , затем снижается до 18% при  $n = 9,3$ .

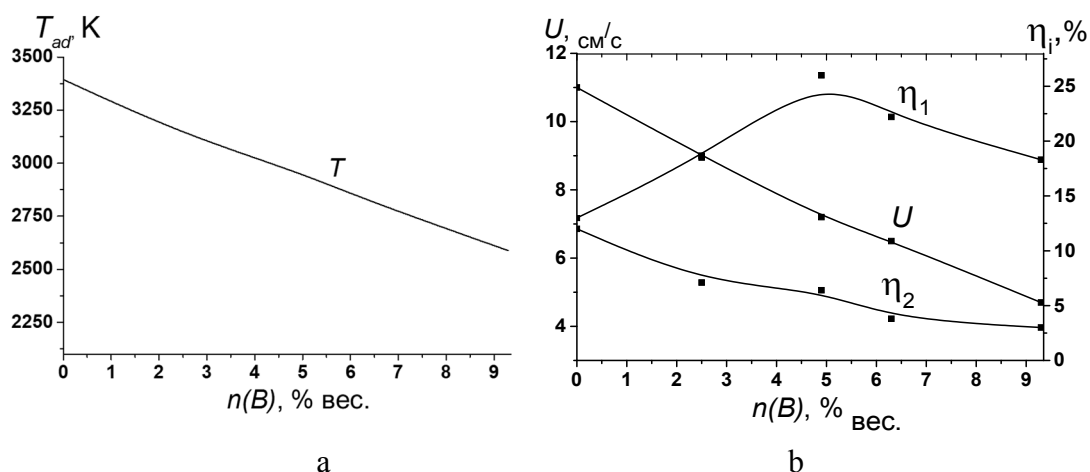
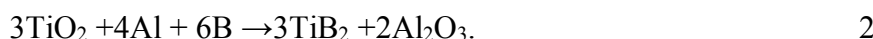


Рисунок 1. Влияние содержания бора в исходной смеси на: а) адиабатическую температуру горения ( $T$ ); б) на скорость горения ( $U$ ), выход целевого продукта ( $\eta_1$ ) и величину диспергирования ( $\eta_2$ ).

Фазовый состав продукта представлен на рисунке 2. основу металлических продуктов составляют различные бориды, алюминид хрома и свободный алюминий.

Для получения титанохромового борида был проведен термодинамический анализ смесей на основе двух схем химического превращения:



Согласно термодинамическим расчетам продуктами химического превращения смеси являются “металлический” ( $\text{Cr-B-Ti-Al}$ ) и оксидный ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{Ca}_3\text{O}_6$ ) расплавы. С ростом  $\alpha$ , где  $\alpha = [\text{M}_2/(\text{M}_1+\text{M}_2)]100\%$ ;  $\text{M}_1$  – масса смеси 1, а  $\text{M}_2$  – масса смеси 2, содержание “металлической” фазы продуктов горения (а) растет, температура горения

плавно снижается от 2656 К до 2590 К при  $\alpha = 80\%$ , затем идет резкое падение до 2450 К, рис.3.

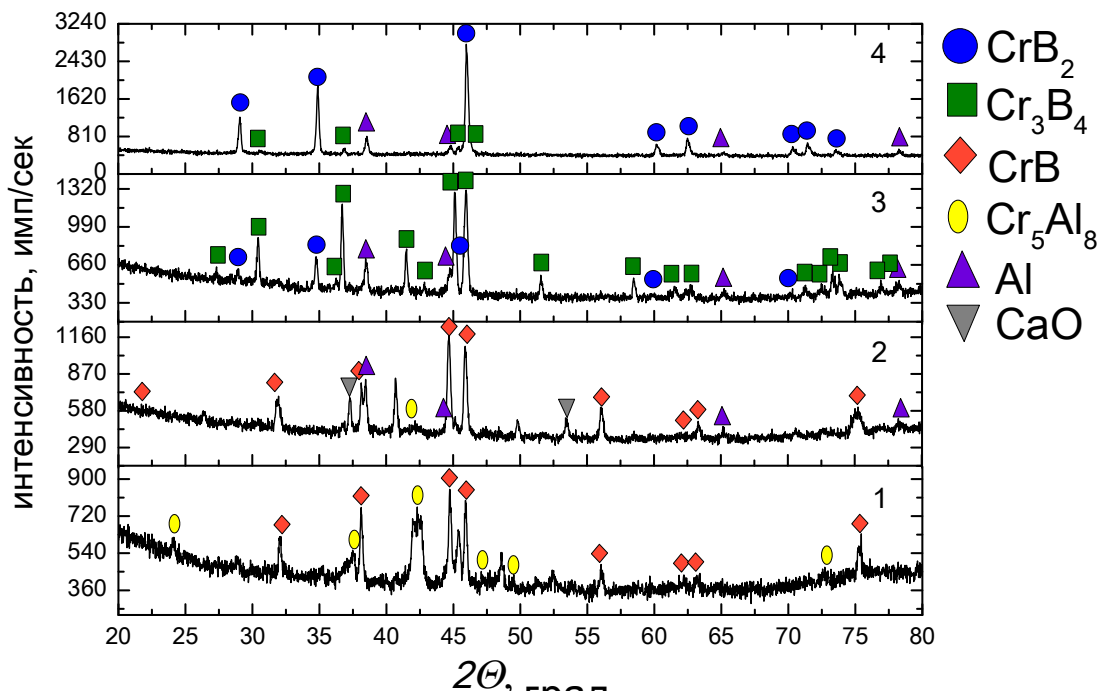


Рисунок 2. Влияние содержания В в исходной смеси (n) на фазовый состав металлического продукта. 1 – n=2,5% вес.; 2 – n=4,9% вес.; 3 – n= 6,4% вес.; 4 – n= 9,3% вес.

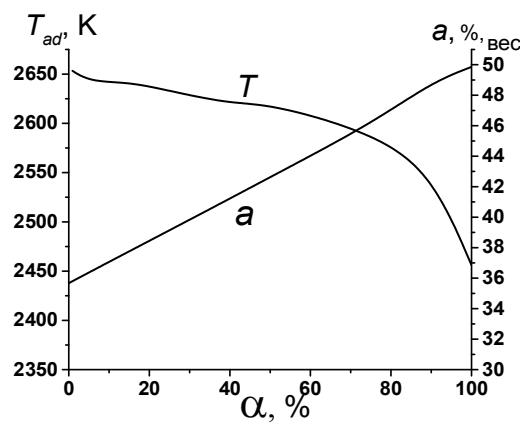


Рисунок 3. Результаты термодинамического анализа системы  $\text{CaCrO}_4 + \text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{B}$ .

Эксперименты показали (рис.4), что вследствие низкой расчетной температуры горения, смеси способны к горению в интервале  $\alpha$  0-20%, С увеличением  $\alpha$  скорость горения снижается от 11 мм/с до 7мм/с, прирост давления в реакторе  $\Delta P$  также

снижается от 13,5 атм до 8 атм. Выход целевого продукта с увеличением  $\alpha$  снижается и предел фазоразделения наступает при  $\alpha = 15\%$ . Величина диспергирования также уменьшается.

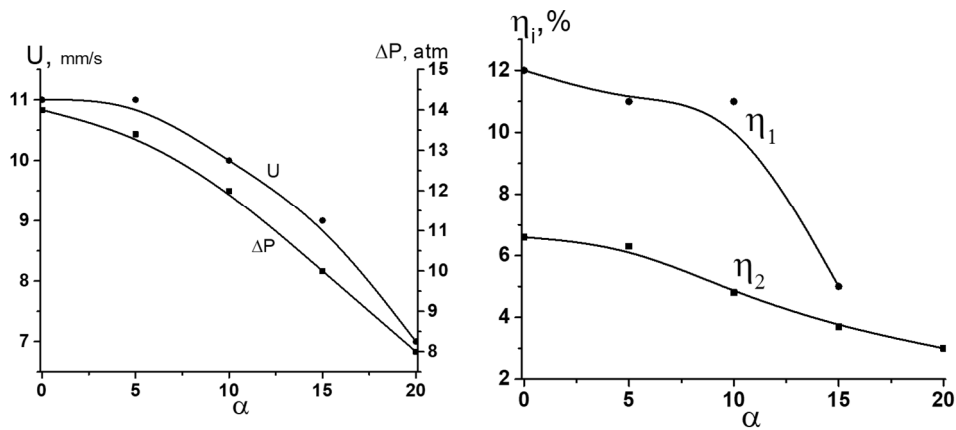
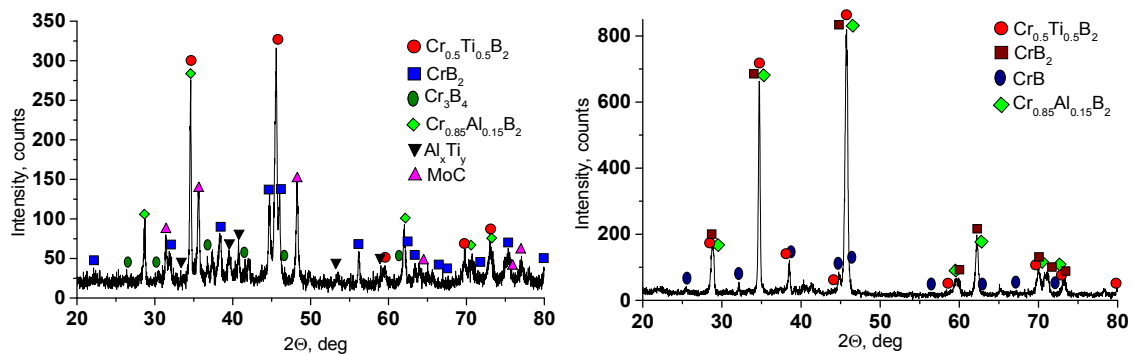


Рис. 4. Влияние  $\alpha$  на скорость горения  $U$  и прирост давления  $\Delta P$  в реакторе (а), на выход целевого продукта  $\eta_1$  и разброс продуктов горения  $\eta_2$ .  $\alpha = M2/(M1+M2) \times 100\%$  где  $M1$  масса смеси по схеме 1,  $M2$  – масса смеси по схеме 2.

Для расширения предела фазоразделения был проведен эксперимент на смеси при  $\alpha = 20$ , в которую вводили 20% высокоэкзотермической добавки  $\text{CaO}_2+\text{Al}$ . В результате эксперимента удалось добиться фазоразделения, но боридный слиток в виде капель диаметром от 1 до 5 мм, был распределен в оксидном слитке и плохо отделялся от него.

Рентгенографический анализ (рис.5) показал, что продукт получился многофазным. Основной фазой является титанохромовый борид  $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{B}_2$ , также в образце присутствуют бориды хрома  $\text{CrB}_2$  и  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ , алюминиды титана, карбид молибдена и фаза  $\text{Cr}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{B}_2$ .



(a)

(b)

Рис. 5. Рентгенограмма образца системы  $\text{CaCrO}_4 + \text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{V}$  при  $\alpha = 10\%$  (a) и  $\alpha = 20\%$  (b).

Микроструктурный анализ образцов, полученных при  $\alpha = 10$  и  $20\%$  приведен на рисунках 6 и 7

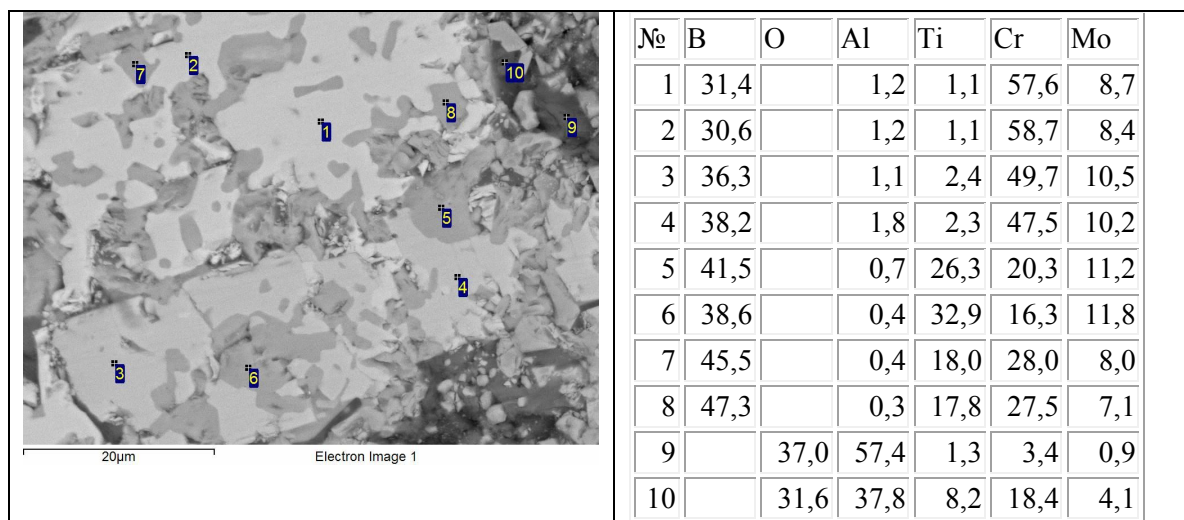


Рисунок 6. Микроструктура образца  $\alpha = 10\%$ . Элементный состав в %, вес.

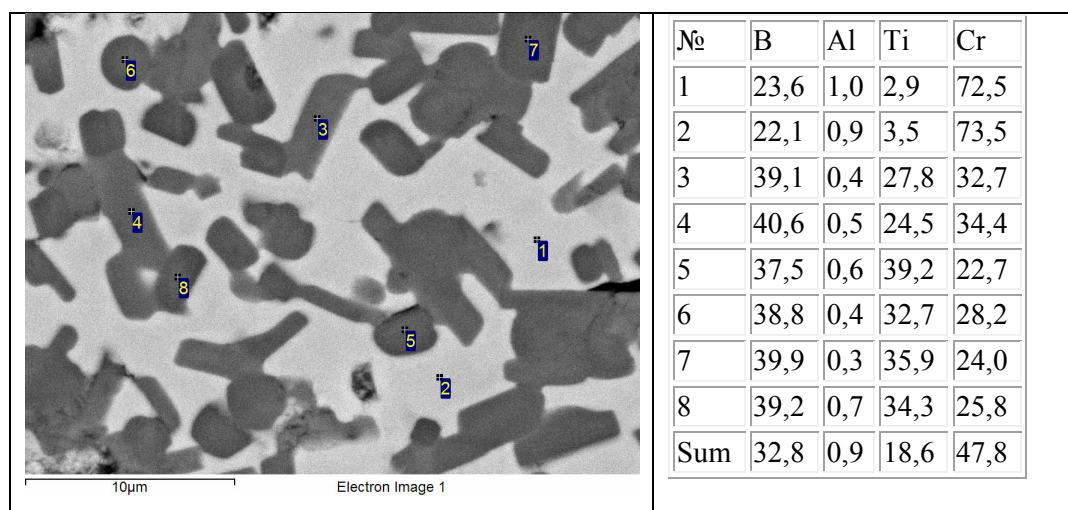


Рисунок 7. Микроструктура образца  $\alpha = 20\%$ . Элементный состав в %, вес.

На микроструктурах видно, что в обоих случаях  $\text{CrV}_2$  является основной фазой (светло серая основа) в которой равномерно распределен титанохромовый борид (темно серые включения) и присутствует оксидная фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На микроструктуре образца при  $\alpha = 20\%$  видно, что включения титанохромового борида более равномерно

распределены по образцу. Что сказывается более высокой температурой синтеза и более долгим временем жизни расплава, в котором восстановленный титан реагирует с боридом хрома

### **Выводы**

1. Из результатов экспериментов исследований следует, что замена  $\text{CrO}_3$  в исходной смеси на малогигроскопичный стабильный  $\text{CaCrO}_4$  позволяет сохранить высокую энергетику исходной смеси и способность смеси к горению, а также получать тугоплавкие карбиды и бориды хрома в литом виде.

2. Изучены закономерности горения и автоволнового химического превращения высокоэкзотермических составов  $\text{CaCrO}_4/\text{Al}/\text{B}$  и  $\text{CaCrO}_4/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{B}$ . Показано, что смеси способны гореть в широком диапазоне содержания В. При добавлении в смесь на получение  $\text{CrB}_2$  смеси 2, предел фазоразделения наступает при  $\alpha = 15\%$

3. Рентгенограмма продукта полученного при  $\alpha = 10\%$  показывает, что удалось получить титано-хромовый борид. Использование высокоэкзотермической добавки  $\text{CaO}_2+\text{Al}$  для увеличения температуры горения позволило расширить пределы фазоразделения и получить композиционный материал в системе Cr-Ti-B.

### **Литература**

[1] Jordan L.R., Betts A.J., Dahm K.L., Dearnley P.A., Wright G.A. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel // Corrosion Science. – 2005. – Vol., 47, iss. 5. – P. 1085–1096. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.018>

[2] K. Iizumi, K. Kudaka, S. Odaka, Synthesis of chromium borides by solid-state reaction between chromium oxide (III) and amorphous boron powders // Journal of The Ceramic Society of Japan – 1998. – Vol. 106, No. 1237. – P. 931-934. <http://doi.org/10.2109/jcersj.106.931>

[3] K. Iizumi, K. Kudaka, D. Maezawa, T. Sasaki, Mechanochemical synthesis of chromium borides // Journal of The Ceramic Society of Japan. – 1999. – Vol. 107 No. 1245., iss. 5. – P. 491–493. <http://doi.org/10.2109/jcersj.107.491>

[4] Salnikow, K. and Zhitkovich, A., «Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium», Chem. Res. Toxicol., 2008, 21, 28-44.

[5] П.А. Милосердов, В.И. Юхвид, В.А. Горшков, Т.И. Игнатьева, В.Н. Семёнова, А.С. Щукин. Закономерности горения и автоволнового химического

превращения высокоэкзотермического состава  $\text{CaCrO}_4/\text{Al}/\text{V}$ . Физика горения и взрыва.  
2017, №6, с. 53-57