

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ БОРИДОВ ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОВ КАЛЬЦИЯ

П.А. Милосердов, В.И. Юхвид, В.А. Горшков, И.Д. Ковалев, Т.И. Игнатъева
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

Керамика на основе боридов хрома, особенно CrB_2 , обладает уникальными свойствами: высокая твердость (20–22 ГПа), высокая температура плавления (2200 °С), хороший модуль упругости (211 ГПа), хорошая стойкость к окислению, высокая теплопроводностью, низкий коэффициент 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]. В промышленности порошки боридов хрома получают методами порошковой металлургии [4]. Одним из перспективных методов получения боридов хрома является СВС-металлургия, позволяющая получать бориды и композиционные материалы на их основе в литом виде [5, 6]. В предшествующих исследованиях для синтеза боридов хрома (CrB , Cr_3B_4 , Cr_5B_3 , CrB_2 и др.) использовали смеси оксидов хрома, Cr_2O_3 и CrO_3 с Al и углеродом. Главным недостатком этого подхода является использование нетехнологичного высокогигроскопичного пероксида хрома (CrO_3) [6]. В данном исследовании в качестве хромосодержащего реагента будут использоваться хроматы кальция (CaCrO_4 и CaCr_2O_7), имеющие более высокую термическую стабильность.

Были определены исходные схемы синтеза и проведен термодинамический расчет системы $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{B} \Rightarrow \text{Cr}_x\text{B}_y + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$, в котором варьировали содержание бора $n(\text{B})$ от 0 до 9,3 % вес. (при отсутствии бора в исходной смеси расчет на получение Cr; при $n(\text{B})=2,5\%$ расчет на получение Cr_2B ; при $n(\text{B})=4,9\%$ расчет на получение CrB; при $n(\text{B})=6,4\%$ расчет на получение Cr_3B_4 ; при $n(\text{B})=9,3\%$ расчет на получение CrB_2). Расчет показал, что адиабатическая температура горения падает от 3390 до 2590 К, продуктами химического превращения смеси являются «металлический» (Cr–B–Al) и оксидный (Al_2O_3 –CaO– B_2O_3) расплавы. С ростом n содержание «металлической» фазы продуктов горения растет, а оксидной падает (рис. 1). Расчет также показал наличие B_2O_3 в оксидной фазе, что свидетельствует об участии бора в восстановлении CaCrO_4 .

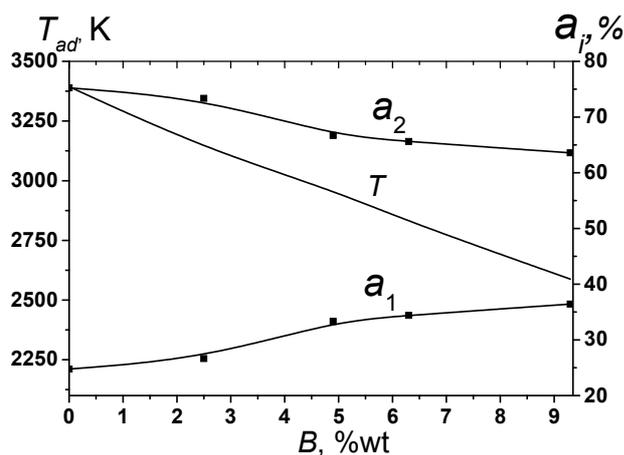


Рис. 1. Расчет влияния содержания бора в смеси на адиабатическую температуру горения (T) смеси $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{B}$ и количество металлических (a_1) и оксидных (a_2) продуктов синтеза.

Эксперименты проводили в кварцевых стаканчиках с массой смеси 20 г в реакторе объемом 3 л под давлением азота 5 МПа. В экспериментах определяли скорость горения (U), потери массы смеси при горении (η_2) за счет разброса и выход металлической фазы в слиток (η_1) по формулам:

$$u = h / t, \eta_2 = (M_n - M_k) / M_n \times 100\%, \eta_1 = m_{\text{сл.}} / M_n,$$

где h – высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, t – время горения, M_n – масса исходной смеси, M_k – масса конечных продуктов и $m_{\text{сл.}}$ – масса металлического слитка. Время горения смеси замеряли двумя способами: с помощью секундомера и по видеозаписи. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2.

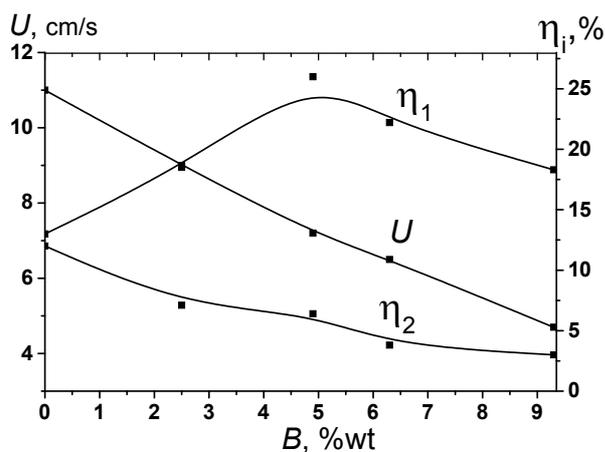


Рис. 2. Влияние содержания бора в исходной смеси (n) на скорость горения (U), выход целевого продукта (η_1) и разброс продуктов горения (η_2).

На графиках видно, что с ростом n от 0 до 9,3, u и η_2 монотонно падают от 11 до 5 см/с и 12 до 4,0 % вес., соответственно, а η_1 проходит через максимум ($\eta_1=26\%$ вес.) при $n=4,9\%$ вес. (рис. 2). Результаты рентгенографического исследования (рис. 3) показали, что при $n(B)=2,5\%$ основу металлического продукта составляет CrB и Cr_5Al_8 ; при $n(B)=4,9\%$ основу металлического продукта составляет CrB , Al и CaO ; при $n(B)=6,4\%$ основу металлического продукта составляет Cr_3B_4 , CrB_2 , Al ; при $n(B)=9,3\%$ основу металлического продукта составляет CrB_2 со следами Cr_3B_4 и Al .

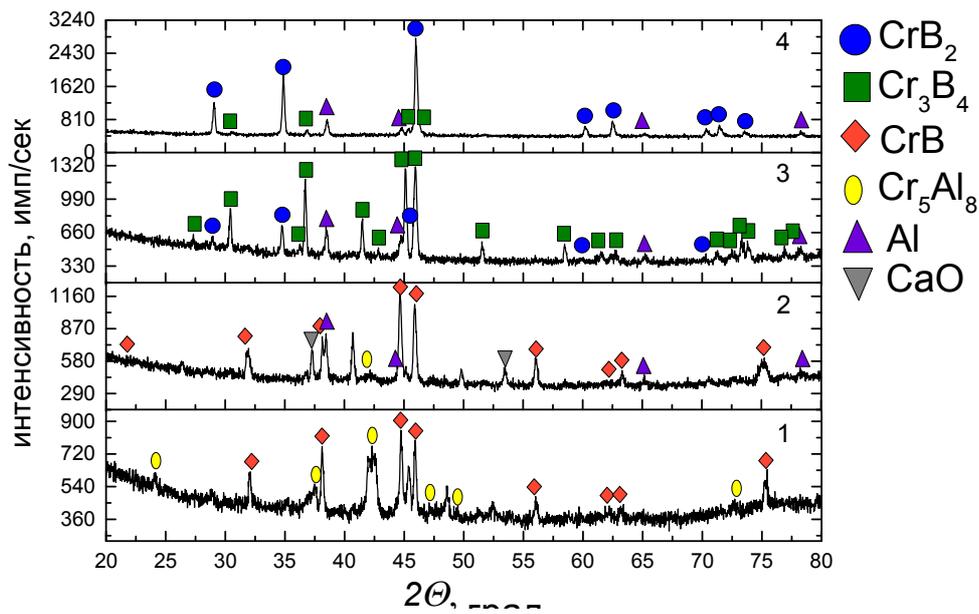


Рис. 3. Влияние содержания В в исходной смеси (n) на фазовый состав металлического продукта. 1 – $n=2,5\%$, 2 – $n=4,9\%$, 3 – $n=6,4\%$, 4 – $n=9,3\%$ вес.

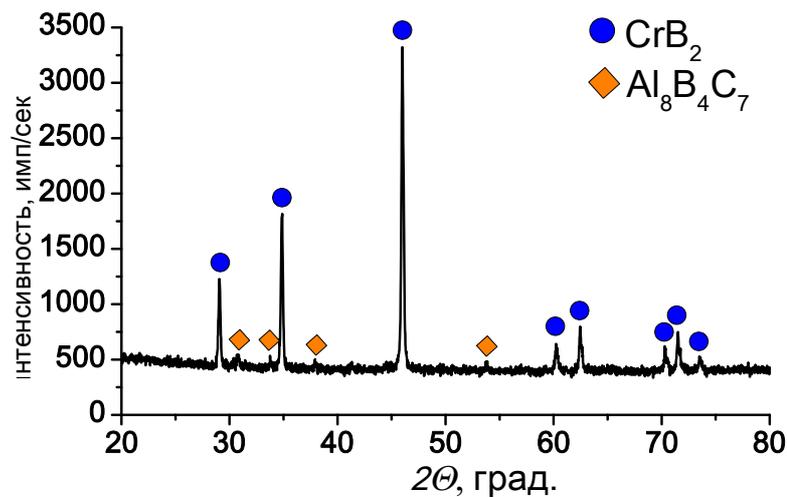


Рис. 4. Фазовый состав целевого продукта полученного в системе $CaCr_2O_7/Al/B$ при $n(B) = 10,6$.

Были также проведены эксперименты в системе $\text{CaCr}_2\text{O}_7/\text{Al}/\text{B}$. Отмечено увеличение основных показателей синтеза: скорости горения, прироста давления в реакторе, выхода целевого продукта, разброса продуктов. Результаты рентгенографического анализа продукта, полученного при синтезе смеси по схеме $\text{CaCr}_2\text{O}_7 + 4\text{Al} + 4\text{B} \Rightarrow 2\text{CrB}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ ($n(\text{B}) = 10,6$) представлены на рисунке 4. Видно, что основной фазой является CrB_2 и $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ в качестве примеси.

Выводы

1. Изучены закономерности горения высокоэнтальпийного состава $\text{CaCrO}_4/2\text{Al}/n\text{B}$. Показано, что смесь способна гореть в широком диапазоне содержания В в ней.
2. В проведенных экспериментах химическое превращение завершается образованием двухфазного расплава продуктов горения, “металлического” (Cr-Al-B) и оксидного ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$), гравитационным разделением слоев и последующей их кристаллизацией.
3. Использование CaCrO_4 и CaCr_2O_7 позволяет получать различные бориды хрома методом СВС-металлургии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00087 мол_а.

Литература

1. L.R. Jordan, A.J. Betts, K.L. Dahm, P.A. Dearnley, G.A. Wright. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel. *Corrosion Science*, 2005, vol. 47, no. 5, pp. 1085–1096.
2. K. Iizumi, K. Kudaka, S. Odaka. Synthesis of chromium borides by solid-state reaction between chromium oxide (III) and amorphous boron powders. *J. of the Cer. Soc. of Japan*, 1998, vol. 106, no. 1237, pp. 931–934.
3. K. Iizumi, K. Kudaka, D. Maezawa, T. Sasaki. Mechanochemical synthesis of chromium borides. *J. of the Cer. Soc. of Japan*, 1999, vol. 107, no. 5, pp. 491–493.
4. Р. Киффер, Ф. Бенезовский. Твердые материалы. Москва, Металлургия, 1968
5. V.I. Yuxhvid. Modification of SHS – processes. *Pure and Appl. Chem.*, 1992, vol. 64, no. 7, pp. 977–988.
6. В.И. Юхвид. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи. *Цветная металлургия*, 2006, № 5, стр. 62–78.