

УДК 544.45

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И АВТОВОЛНОВОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО СОСТАВА $\text{CaCrO}_4/\text{Al}/\text{B}$

П. А. Милосердов, В. И. Юхвид, В. А. Горшков, Т. И. Игнатъева,  
В. Н. Семёнова, А. С. Щукин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черногловка  
yu\_group@ism.ac.ru

Изучены закономерности горения высокоэкзотермической смеси хромата кальция с алюминием и бором. Показано, что эти смеси способны гореть в широком диапазоне соотношений реагентов. Процесс автоволнового химического превращения сопровождается разложением хромата кальция, химическим взаимодействием продуктов распада с алюминием и бором, образованием двухфазного расплава продуктов горения с последующей его гравитационной сепарацией и кристаллизацией слоев. Результаты исследования имеют перспективу практической реализации для получения боридов хрома.

Ключевые слова: СВС-металлургия, горение, синтез, керамика, борид хрома, хромат кальция, высококалорийные смеси.

DOI 10.15372/FGV20170606

### ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе боридов хрома, особенно  $\text{CrB}_2$ , обладает уникальными свойствами: высокая твердость ( $20 \div 22$  ГПа), высокая температура плавления ( $2\,200$  °С), хороший модуль упругости (211 ГПа), хорошая стойкость к окислению, высокая теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения, высокая износостойкость и химическая инертность [1, 2]. Такие свойства позволяют использовать эту керамику 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 является СВС-металлургия, позволяющая получать бориды и композиционные материалы на их основе в литом виде [5, 6]. В предшествующих исследованиях для синтеза боридов хрома ( $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{CrB}_2$  и др.) применяли смеси оксидов хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_3$ ) с алюминием и бором. Главный недостаток этого подхода заключается в использовании нетехнологич-

ного высокогигроскопичного пероксида хрома ( $\text{CrO}_3$ ) [6].

В данной работе изучена возможность замены пероксида хрома высокотехнологичным малогигроскопичным хроматом кальция ( $\text{CaCrO}_4$ ), обладающим высокой термической стабильностью, и исследованы закономерности горения смесей на его основе.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $\text{CaCrO}_4/\text{Al}/\text{B}$

Термодинамические расчеты по программе «Термо» [7] показали, что расчетная равновесная адиабатическая температура химического превращения смесей  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + x\text{B}$  падает от 3 390 до 2 590 К (рис. 1) с ростом  $x$  от 0 до 2 при массовой доле бора в исходной смеси  $n = 0 \div 9.3$  %, где  $n = x\mu(\text{B})/[\mu(\text{CaCrO}_4) + 2\mu(\text{Al}) + x\mu(\text{B})] \cdot 100$  %,  $\mu$  — молекулярная масса компонентов. Высокая расчетная температура химического превращения указывает на способность к горению смеси  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + x\text{B}$ . Согласно термодинамическим расчетам продуктами химического превращения смеси являются металлический ( $\text{Cr—B—Al}$ ) и оксидный ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—B}_2\text{O}_3$ ) расплавы. С ростом  $n$  содержание металлической фазы продуктов горения растет, а оксидной — падает. Наличие

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-38-00087 мол\_а).

© Милосердов П. А., Юхвид В. И., Горшков В. А., Игнатъева Т. И., Семёнова В. Н., Щукин А. С., 2017.

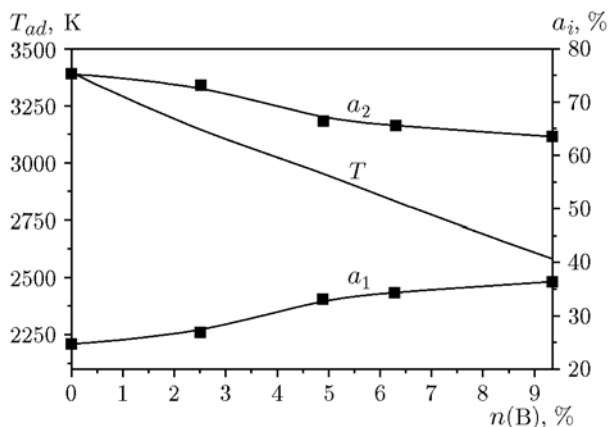


Рис. 1. Влияние содержания бора в исходной смеси на расчетный равновесный состав продуктов горения смеси  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + x\text{B}$  и адиабатическую температуру химического превращения исходной смеси:

$a_1$  — суммарная концентрация металлических продуктов (Cr, B, Al),  $a_2$  — суммарная концентрация оксидных продуктов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{B}_2\text{O}_3$ )

$\text{B}_2\text{O}_3$  в оксидной фазе свидетельствует о том, что бор участвует в восстановлении  $\text{CaCrO}_4$ .

### МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

В экспериментах использовали смеси порошков хромата кальция марки ЧДА с алюминием АСД-1 и термобор СВС-М с размером частиц  $d \leq 10$  мкм и массовым содержанием бора 85 % и Mg — 15 %. При подготовке смесей к экспериментам проводили корректировку содержания Al и B с учетом участия Mg в восстановлении  $\text{CaCrO}_4$  и обеспечения расчетного содержания B. Эксперименты выполняли в лабораторном реакторе с прозрачными окнами под воздействием давления азота 0.1 ÷ 15 МПа. Смесь (15 г) помещали в кварцевые стаканчики и уплотняли шихту. Воспламенение смеси производили с пульта управления. После завершения горения и последующего охлаждения продукты горения извлекали из формы и проводили анализ химического и фазового составов, макро- и микроструктуры продуктов синтеза. С помощью системы видеонаблюдения и видеосъемки определяли время горения и рассчитывали скорость горения  $u = h/t$ , где  $h$  — высота слоя смеси,  $t$  — время его горения. Глубину фазоразделения ( $\eta_1$ ) и глубину диспергирования ( $\eta_2$ ) рассчитывали по формулам  $\eta_1 = (m/M_0) \cdot 100 \%$ ,  $\eta_2 = (\Delta M/M_0) \cdot 100 \%$ , где

$\Delta M$  — потеря массы смеси при горении,  $M_0$  — исходная масса смеси,  $m$  — экспериментальная масса металлического продукта.

Для исследования интегрального химического и фазового составов использовали методы аналитической химии и рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3М). Микроструктуру и химический состав структурных составляющих литых сплавов анализировали методами автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Визуальные наблюдения, видеосъемка и осмотр продуктов горения позволили установить, что в интервале  $0 \leq x \leq 2$  процесс протекает следующим образом:

— после воспламенения смеси  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + x\text{B}$  формируется фронт горения, который равномерно перемещается по смеси со скоростью  $5 \div 10$  см/с;

— за фронтом горения формируется двухфазный расплав: оксидный продукт образует сплошную среду, в которой распределены металлические капли;

— под действием гравитации продукты разделяются на два слоя: нижний слой — тяжелая металлическая фаза, верхний слой — легкая оксидная фаза;

— после охлаждения и кристаллизации слои легко разделяются.

Детальные экспериментальные исследования показали, что с ростом  $x$  от 0 до 2 ( $n = 0 \div 9.3 \%$ ):

— значения  $u$  и  $\eta_2$  монотонно падают от 11 до 5 см/с и от 12 до 4.0 % соответственно, а параметр  $\eta_1$  проходит через максимум ( $\eta_1 = 26 \%$ ) при  $n = 4.9 \%$  (рис. 2);

— в интегральном химическом составе металлического продукта заметно изменяются содержания B и Cr: концентрация B возрастает от 0 до 27.2 %, а концентрация Cr убывает от 83.2 до 56.5 %; содержание Al практически не меняется и составляет  $16 \div 17 \%$  (рис. 3).

Таким образом, при содержании бора в исходной смеси  $2.5 \div 9.3 \%$  металлическая фаза включает в себя три элемента — Cr, B и Al, имеет дефицит бора в целевом продукте и содержит заметное количество примесного алюминия.

Изменение фазового состава металлического продукта с ростом концентрации B в

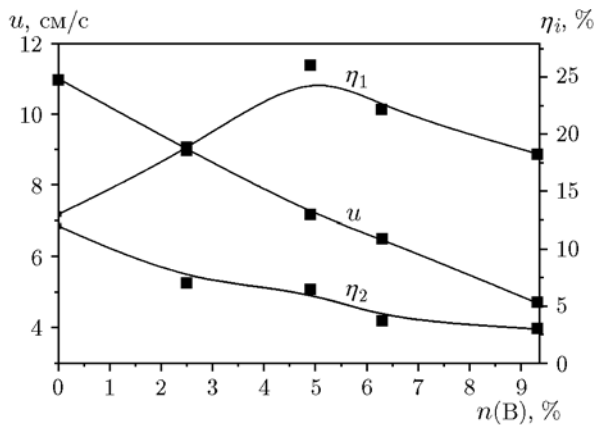


Рис. 2. Влияние содержания бора в исходной смеси на параметры  $u$ ,  $\eta_1$  и  $\eta_2$

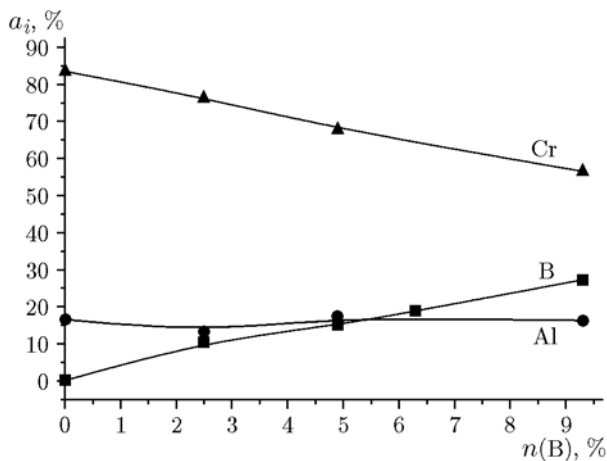


Рис. 3. Влияние содержания бора в исходной смеси на химический состав металлического продукта

нем представлено на рис. 4. Из рисунка следует, что при  $n = 2.5\%$  основу металлического продукта составляют  $\text{CrB}$  и  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ , при  $n = 4.9\%$  —  $\text{CrB}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{CaO}$ , при  $n = 6.4\%$  —  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}_2$  и  $\text{Al}$ , при  $n = 9.3\%$  —  $\text{CrB}_2$  со следами  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  и  $\text{Al}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из анализа результатов термодинамического расчета и экспериментальных данных следует, что тенденции изменения температуры горения (см. рис. 1) и линейной скорости горения (см. рис. 2) совпадают, т. е. влияние температуры горения на скорость соответствует теории Я. Б. Зельдовича [8]. Тот факт, что полнота выхода металлической фазы в слиток с ростом массы исходного бора в исходной смеси

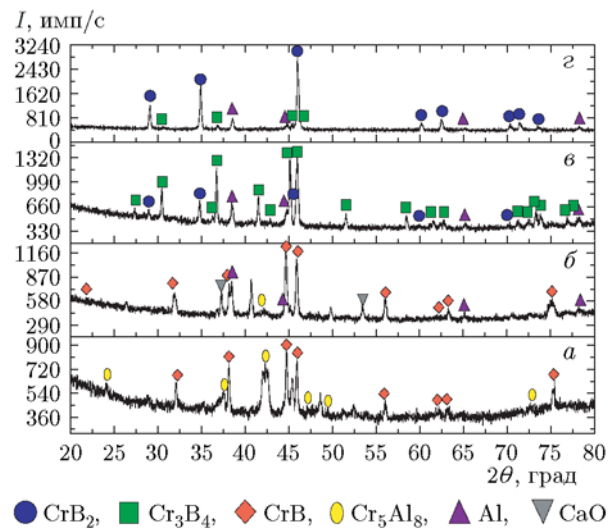


Рис. 4. Влияние содержания бора в исходной смеси на фазовый состав металлического продукта:

$n = 2.5\%$  (а),  $4.9\%$  (б),  $6.4\%$  (в),  $9.3\%$  (г)

проходит через максимум, связано с противоположным влиянием на выход металлической фазы в слиток увеличения ее массовой доли в продуктах горения и уменьшения температуры расплава продуктов горения, приводящего к росту вязкости оксидного продукта [6].

Анализ продуктов горения смеси  $\text{CaCrO}_4/\text{Al}/\text{B}$  (металлического и оксидного слоев) свидетельствует о том, что после горения формируется двухфазный расплав, в котором капли металлической фазы содержат преимущественно  $\text{Cr}$ ,  $\text{B}$  и  $\text{Al}$ , а оксидный слой представляет собой раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$  (рис. 5). Анализ химического состава металлической фазы продуктов горения (металлического слитка) показал присутствие в ней большого количества  $\text{Al}$  и заметный дефицит бора. На основе экспериментальных результатов и справочных данных предложена схема конкурирующих химических превращений, включающая в себя разложение  $\text{CaCrO}_4$  с образованием  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{O}_2$ , последующее восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  алюминием, взаимодействие  $\text{Cr}$  с  $\text{B}$ ,  $\text{Al}$  с  $\text{O}_2$ , формирование двухфазного расплава продуктов горения — металлического ( $\text{Cr—B—Al}$ ) и оксидного ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—B}_2\text{O}_3$ ). Взаимодействие бора с кислородом с образованием оксидов бора ( $\text{B}_2\text{O}_3$  и др.) приводит к его дефициту в металлическом продукте и появлению в нем «лишнего»  $\text{Al}$ . Вследствие низкой температуры кипения

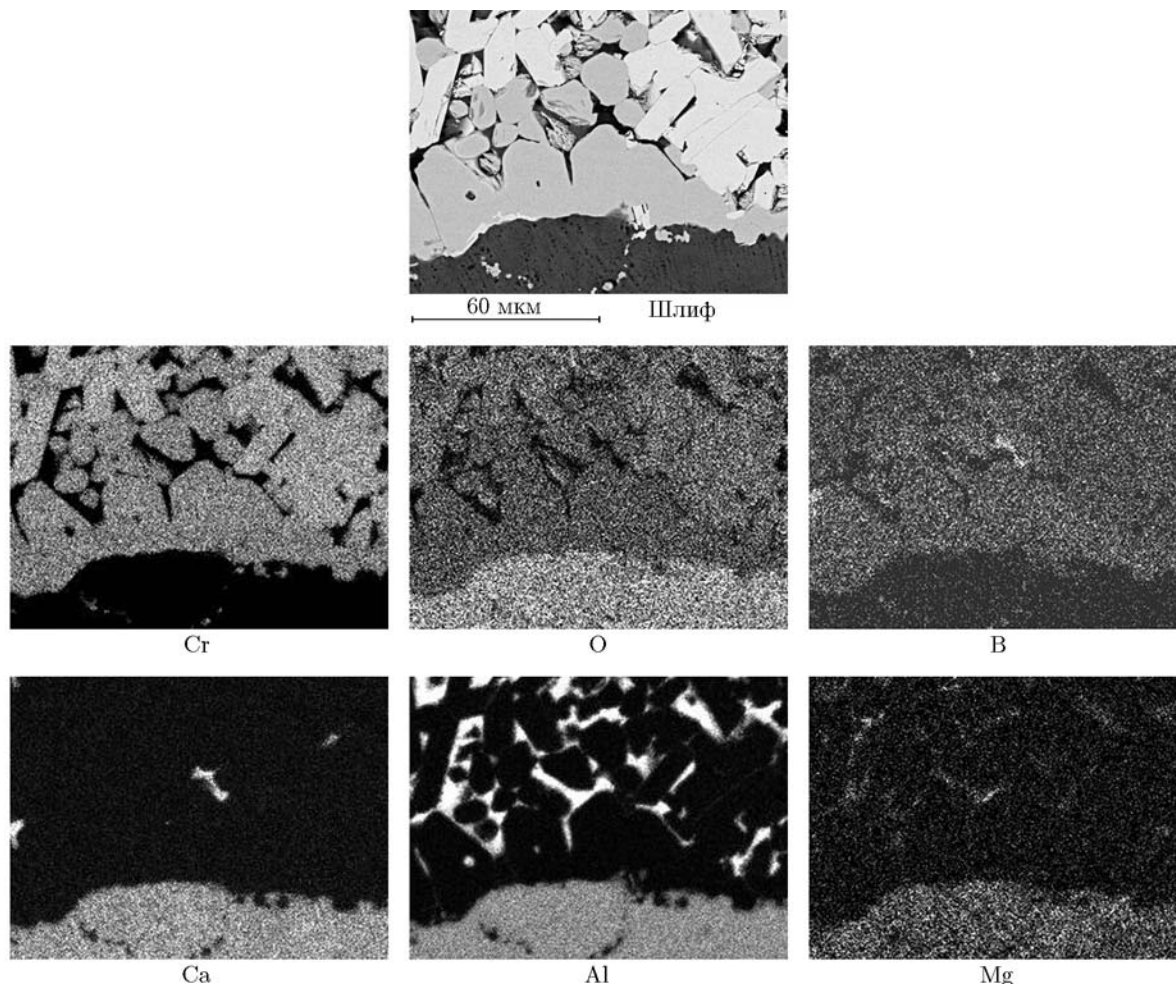


Рис. 5. Карта распределения элементов в оксидном (шлаковом) слое (исходная смесь  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{B}$ ,  $n = 9.3\%$ )

ния оксид  $\text{B}_2\text{O}_3$  испаряется и удаляется из высокотемпературного расплава.

### ВЫВОДЫ

- Изучены закономерности горения и автоволнового химического превращения высокоэкзотермического состава  $\text{CaCrO}_4 + 2\text{Al} + n\text{B}$ . Показано, что смесь способна гореть в широком диапазоне содержания в ней бора.

- В волне горения протекают конкурирующие химические реакции Al и B с продуктами разложения  $\text{CaCrO}_4$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{O}_2$ ) с образованием Cr,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , в дальнейшем происходит взаимодействие Cr с B и Al.

- В проведенных экспериментах химическое превращение завершается образованием двухфазного расплава продуктов горения, металлического (Cr—Al—B) и оксидно-

го ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ —CaO— $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), гравитационным разделением слоев и последующей их кристаллизацией.

### 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 Sci.* — 2005. — V. 47, iss. 5. — P. 1085–1096.
2. Iizumi K., Kudaka K., Odaka S. Synthesis of chromium borides by solid-state reaction between chromium oxide (III) and amorphous boron powders // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 1998. — V. 106, N 1237. — P. 931–934.
3. Iizumi K., Kudaka K., Maezawa D., Sasaki T. Mechanochemical synthesis of chromium borides // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 1999. — V. 107, iss. 5. — P. 491–493.

4. **Киффер Р., Бенезовский Ф.** Твердые материалы. — М.: Металлургия, 1968.
5. **Yukhvid V. I.** Modification of SHS — processes // Pure Appl. Chem. — 1992. — V. 64, N 7. — P. 977–988.
6. **Юхвид В. И.** Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи // Цв. металлургия. — 2006. — № 5. — С. 62–78.
7. **Тараканов А. Ю., Ширяев А. А., Юхвид В. И.** Фазовые превращения в высококалорийных гетерогенных системах окисел — восстановитель — неметалл // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 27, № 3. — С. 68–74.
8. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович Б. Б., Махвиладзе Г. М.** Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.

*Поступила в редакцию 10/І 2017 г.,  
в окончательном варианте — 1/ІІІ 2017 г.*

---