

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

С. Л. Силяков, В. И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
ssl@ism.ac.ru

Изучены закономерности синтеза литых тугоплавких неорганических соединений и сплавов в режиме горения при атмосферном давлении. Показано, что параметрами горения и составом продуктов синтеза можно управлять, варьируя соотношение высокоэкзотермической и низкоэкзотермической составляющих исходной смеси. В областях оптимальных параметров можно осуществлять гравитационную сепарацию металлической и оксидных фаз продуктов горения и получать литые материалы.

Ключевые слова: горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, температура и скорость горения, высококалорийные смеси, литые тугоплавкие материалы хрома.

ВВЕДЕНИЕ

Горение высококалорийных смесей оксидов металлов, металлов-восстановителей и неметаллов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) сопровождается сильным разбросом расплава конечных продуктов горения, а в некоторых случаях горение протекает в форме взрыва. Потери массы в этом случае могут составлять 90 ÷ 95 %. Для составов с малым тепловым эффектом, разброс в которых невелик, полнота выхода целевых продуктов синтеза в ряде случаев близка к нулю.

Избыточное давление газа, центробежная сила или их совместное воздействие являются основными методами подавления разброса продуктов горения и осуществления синтеза в стационарном управляемом режиме. Такой режим характеризуется максимально возможным выходом целевых продуктов синтеза и протекает при небольших скоростях горения, не превышающих 3 ÷ 5 см/с [1–8]. В работах [5, 8] было показано, что полнотой выхода целевых конечных продуктов синтеза при избыточном давлении газа можно управлять разбавлением исходных шихт, в том числе, например, «холодными» смесями или инертными добавками.

Управление процессом синтеза требует применения специальных установок — реакторов, центробежных машин. Наличие стационарного оборудования накладывает ограничение на массу исходной шихты и, как следствие, на массу и геометрию получаемых в синтезе литых материалов и изделий [9]. Перевод син-

теза от сжигания шихт в реакторе к открытому сжиганию при атмосферном давлении существенно расширит границы применимости синтеза литых тугоплавких соединений в режиме СВС.

Причиной диспергирования конечных продуктов синтеза при горении высококалорийных смесей является образование и выделение газообразных продуктов из расплава при температурах горения 2500 ÷ 4000 К. К ним относятся пары и субоксиды. При атмосферном давлении воздуха и использовании алюминия в качестве металла-восстановителя суммарное количество газообразных продуктов существенно возрастает, при этом основной вклад дают низкокипящие продукты синтеза. Для осуществления СВС литых тугоплавких соединений требуется сбалансировать прежде всего температуру горения высококалорийных смесей. Такой баланс можно осуществить, если использовать термически сопряженные реакции, которые позволяют в широком интервале значений варьировать температуру, скорость горения и полноту выхода целевых продуктов синтеза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходных компонентов высококалорийных смесей использовали порошки оксидов хрома (VI) и (III), железа (II) и никеля (II) марок «ч», алюминий марки АСД-1 и порошок графита марки ГМЗ с размером частиц 160 ÷ 90 мкм. Исходные порошки перед смешением подвергали сушке. Высококалорийные смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диа-

Номер смеси	Исходная смесь	Составляющая исходной смеси	
		слабоэкзотермическая	высокоэкзотермическая
1	NiO + Al + Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ + 2Al	3NiO + 2Al
2	Cr ₂ O ₃ + CrO ₃ + B ₂ O ₃ + Al	Cr ₂ O ₃ + 6Al + 2B ₂ O ₃	CrO ₃ + 4Al + B ₂ O ₃
3	Cr ₂ O ₃ + CrO ₃ + Al + C	3Cr ₂ O ₃ + 6Al + 2C	3CrO ₃ + 6Al + 2C
4	Cr ₂ O ₃ + FeO + Al + C	3Cr ₂ O ₃ + 6Al + 2C	3FeO + 2Al

метром 20 мм и высотой 50 мм и в графитовых цилиндрических формах диаметром 40 мм, высотой 100 мм. Масса исходной смеси соответственно составляла 20 и 100 г при плотности засыпки $0.6 \div 1.2$ г/см³. Сжигание проводили в воздухе при атмосферном давлении.

В качестве исходных смесей были выбраны составы, приведенные в таблице, которые в экспериментах подразделяли на слабоэкзотермическую и высокоэкзотермическую составляющие шихты.

В опытах проводили визуальное наблюдение за процессом горения. Время горения составов регистрировали с помощью светодиодной методики. Среднюю линейную скорость горения (u_r) рассчитывали из отношения высоты образца смеси к времени горения. Потерю массы при горении определяли по формуле

$$\eta_p = [(M_0 - M_k)/M_0] \cdot 100 \%,$$

где M_0 и M_k — начальная и конечная масса.

Полноту выхода целевого продукта ($\eta_{сл}$) находили как отношение массы слитка ($M_{сл}$), полученного в ходе эксперимента, к массе исходной смеси (M_0):

$$\eta_{сл} = (M_{сл}/M_0) \cdot 100 \%.$$

Расчет параметров термодинамического равновесия проведен с использованием программы «Thermo» [10]. В расчетах учитывали наличие в исследуемой системе двух жидких фаз переменного состава: оксидной и металлической, в которых свойства компонентов предполагались идеальными.

Продукты горения исследовали методами химического и рентгенофазового анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Предварительный термодинамический анализ систем показал, что температура горения исследуемых смесей при атмосферном

давлении составляет $T_r = 2300 \div 3000$ К (рис. 1). В расчетном равновесном составе продуктов горения присутствует значительное количество газовой фазы. Она состоит из паров металлов, субоксидов и оксида углерода. Для смеси 3 (Cr₂O₃ + CrO₃ + Al + C) суммарное количество газообразных продуктов α_r^* может достигать 40 % (по массе). Основным приемом, позволяющим уменьшить долю газообразных продуктов в системах, является понижение суммарной калорийности смеси за счет увеличения доли слабоэкзотермической составляющей в соотношении $\alpha_r = M_{хол}/(M_{хол} + M_{гор})$, где $M_{хол}$, $M_{гор}$ — массы слабо- и высокоэкзотермической состав-

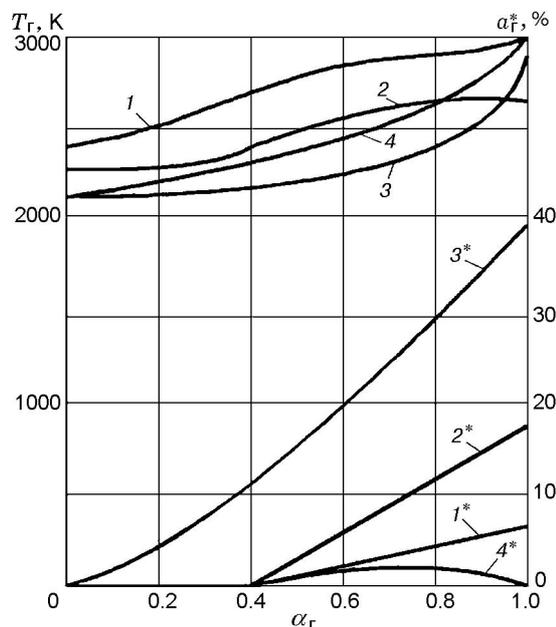


Рис. 1. Влияние доли высокоэкзотермической составляющей смеси на температуру горения и суммарное количество газообразных продуктов реакции:

1 — NiO + Al + Cr₂O₃, 2 — Cr₂O₃ + CrO₃ + B₂O₃ + Al, 3 — Cr₂O₃ + CrO₃ + Al + C, 4 — Cr₂O₃ + FeO + Al + C

ляющих исходной смеси. В широком интервале значений этого соотношения температура процесса превышает температуру плавления оксида алюминия (2300 К), а также карбида и борида хрома (2168, 2473 К) [11].

Визуальное наблюдение и фотодиодная регистрация фронта горения показали, что исследуемые смеси горят в стационарном режиме. Для исходных смесей 1, 3, 4 с ростом доли высокоэкзотермической составляющей (α_r) скорость горения возрастает (рис. 2). Исключением является исходная смесь 2 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{Al} + \text{V}_2\text{O}_5$), скорость горения которой проходит через минимум. Во всем изученном интервале соотношений высоко- и слабоэкзотермической составляющих исходных смесей пределов горения не обнаружено. Для смеси 1 при $\alpha > 0.9$ горение шихты протекает в форме взрыва. Для этой области потери массы при горении достигают максимального значения $\eta_p = 100\%$. Величина η_p для всех исследуемых смесей с ростом доли высокоэкзотермической составляющей исходной смеси повышается (рис. 3). Наиболее сильное влияние наблюдается для смесей 1 ($\text{NiO} + \text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) и 3 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{Al} + \text{C}$).

Зависимость полноты выхода $\eta_{\text{сп}}$ от доли высокоэкзотермической составляющей ис-

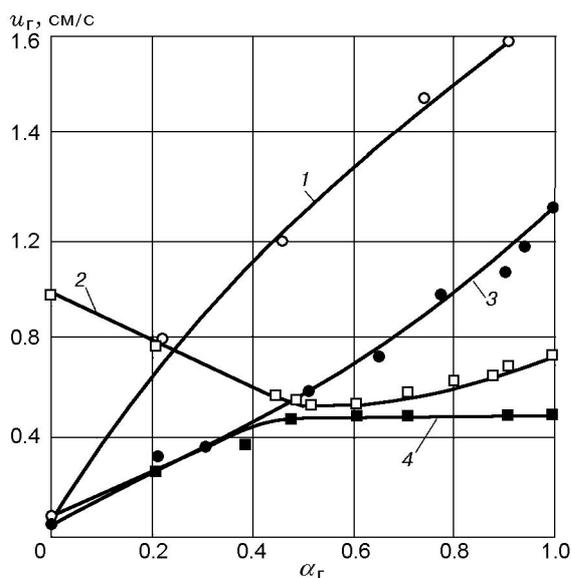


Рис. 2. Влияние доли высокоэкзотермической составляющей смеси на скорость горения:

1 — $\text{NiO} + \text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}$, 3 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{Al} + \text{C}$, 4 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{Al} + \text{C}$

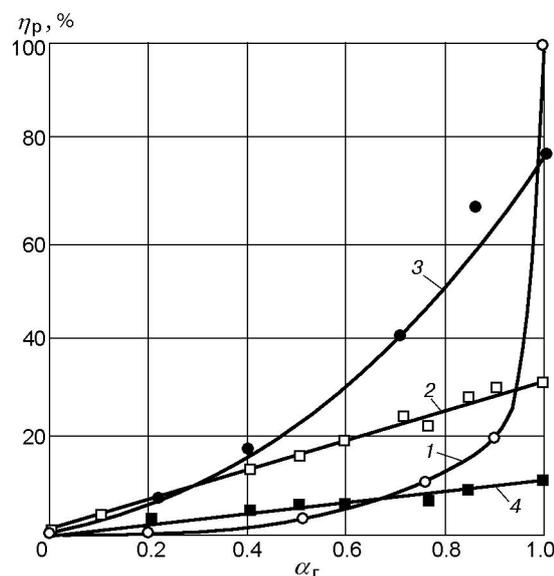


Рис. 3. Влияние доли высокоэкзотермической составляющей смеси на величину потери массы при горении:

1 — $\text{NiO} + \text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}$, 3 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{Al} + \text{C}$, 4 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{Al} + \text{C}$

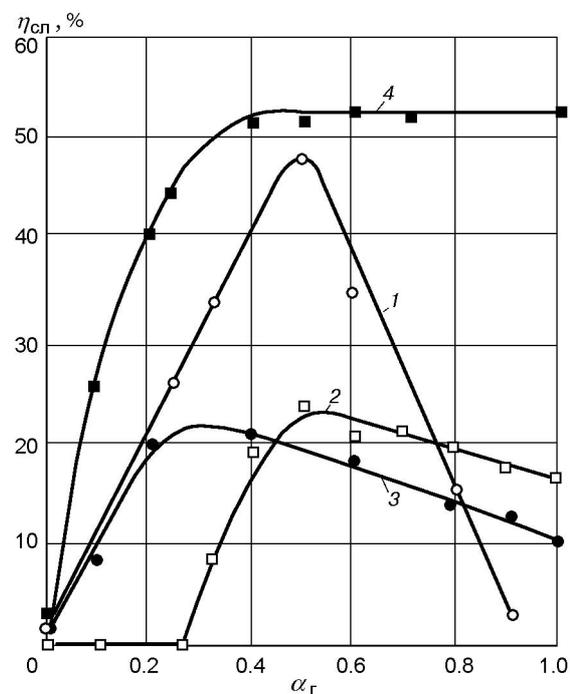


Рис. 4. Влияние доли высокоэкзотермической составляющей смеси на полноту выхода целевого продукта:

1 — $\text{NiO} + \text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}$, 3 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{Al} + \text{C}$, 4 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{Al} + \text{C}$

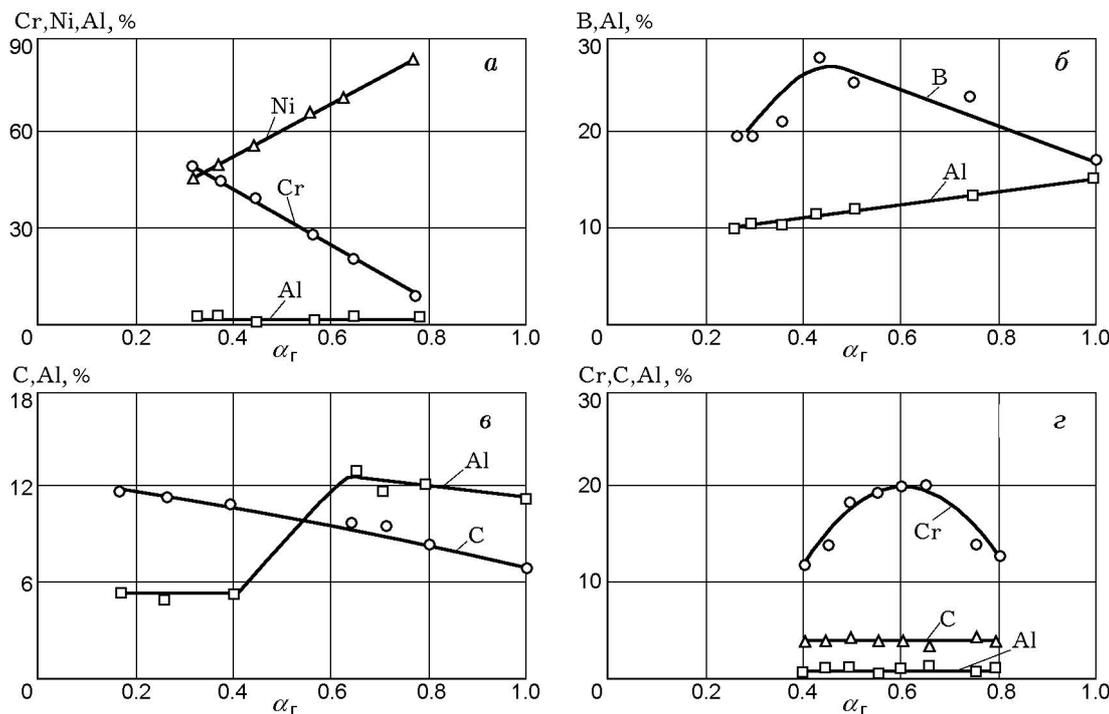


Рис. 5. Влияние доли высокоэкзотермической составляющей смеси на химический состав металлической фазы:

б, в — остальное Cr, г — остальное Fe; 1 — NiO + Al + Cr₂O₃, 2 — Cr₂O₃ + CrO₃ + B₂O₃ + Al, 3 — Cr₂O₃ + CrO₃ + Al + C, 4 — Cr₂O₃ + FeO + Al + C

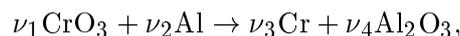
ходной смеси имеет сложный характер (рис. 4). С увеличением доли этой составляющей полнота выхода сначала растет, а затем падает. Исключением является зависимость для смеси 4 (Cr₂O₃ + FeO + Al + C): здесь наблюдается тенденция к насыщению. Следует отметить, что для смеси 2 (Cr₂O₃ + CrO₃ + Al + B₂O₃) предел по выходу металлической фазы в слиток существенно уже, чем область возможного протекания горения ($0.3 < \alpha_r \leq 1.0$). Для каждой смеси существует своя оптимальная область максимального выхода металлической фазы. Химический состав синтезированных тугоплавких соединений хрома представлен на рис. 5. Изменением соотношения долей высоко- и слабоэкзотермической составляющих исходной смеси удастся изменить соотношение целевых продуктов синтеза в широком интервале значений. В большинстве случаев полнота выхода составляющих металлической фазы (Cr, Ni, Fe) в слиток близка к расчетной. Содержание неметаллов углерода и бора в слитках находится в дефиците. По данным химического анализа в конечных продуктах синтеза обнаружен примесный алюминий.

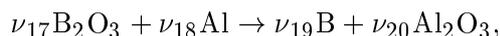
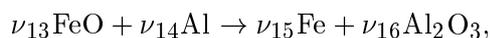
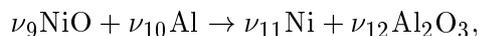
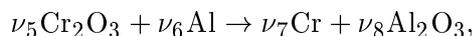
Его содержание при горении систем 2, 3 достигает 12 ÷ 14 %. Рентгенофазовый анализ оксидных фаз свидетельствует о том, что эта фаза в основном сформирована на базе оксида алюминия, а также содержит раствор исходных оксидов и металлические включения в виде капель.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

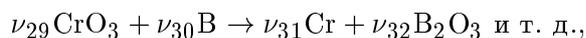
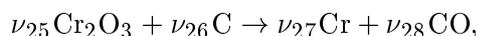
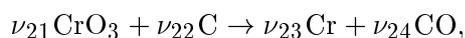
Изменением температуры горения за счет изменения соотношения α_r слабо- и высокоэкзотермической составляющих исходной смеси можно подавить разброс значений η_p реагирующего расплава при горении. При этом соотношение α_r заметно влияет на все характеристики процесса СВС: скорость горения, полноту выхода целевого продукта, потерю массы при горении и химический состав конечных продуктов горения. В ходе синтеза реализуется многостадийный процесс, химические превращения в котором можно представить в виде нескольких стадий:

1) восстановление элементов из их оксидов:



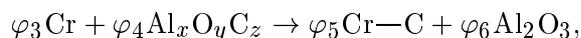


в восстановлении могут принимать участие также углерод и бор:



где $\nu_1 \div \nu_{32}$ — стехиометрические коэффициенты;

2) взаимодействие восстановленных металлов с неметаллами. Начало реакции алюминия с оксидами определяется либо температурой плавления пленки оксида алюминия на поверхности частицы алюминия либо температурой, близкой к температуре горения. Взаимодействию восстановленного металла предшествует растворение углерода в оксиде алюминия с образованием $\text{Al}_x\text{O}_y\text{C}_z$ [12] по реакции $\varphi_1 \text{C} + \varphi_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_x\text{O}_y\text{C}_z$, а также диффузия растворенного углерода к жидким металлическим каплям, распределенным в матрице из оксида алюминия. На поверхности капель происходит взаимодействие металлической фазы с углеродом:



где $\varphi_1 \div \varphi_6$ — стехиометрические коэффициенты.

Химическое взаимодействие в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ отличается от взаимодействия в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{C}$. Главное отличие состоит в том, что оксиды Cr_2O_3 , B_2O_3 ,

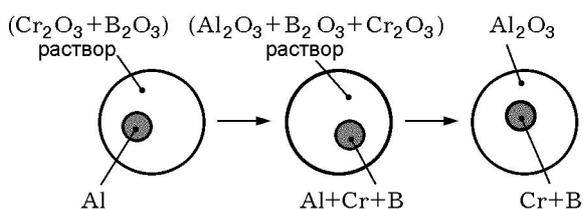
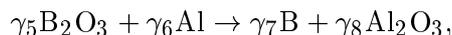
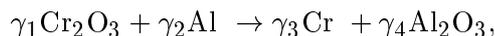


Рис. 6. Механизм взаимодействия смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ в реакционной ячейке

Al_2O_3 взаиморастворимы друг в друге. С учетом этого факта взаимодействия в системе, содержащей оксид бора, можно представить в виде химической схемы, приведенной на рис. 6. После начала реакции на поверхности раздела каждой капли алюминия и оксидного раствора протекают две параллельные реакции:



где $\gamma_1 \div \gamma_8$ — стехиометрические коэффициенты. Часть продуктов реакции (хром и бор) растворяется в капле алюминия, другая (Al_2O_3) — в оксидном растворе. Реакция завершается при расходе компонентов, взятых в недостатке. На месте капли алюминия образуется металлическая капля, состоящая из раствора хрома и бора.

Исходя из предложенных химических схем и результатов термодинамических расчетов, можно предположить, что причиной диспергирования расплава (потери массы при горении) является образование оксида углерода (CO), паров оксидов бора и алюминия, а также наличие исходных газообразных веществ, содержащихся изначально в порах исходной шихты и растворенных в металле-восстановителе. При понижении температуры горения интенсивность образования паров, а также участие углерода в реакции взаимодействия с оксидами снижаются (см. рис. 1), в результате сокращается потеря массы при горении (см. рис. 3).

В рамках классической теории связь между температурой горения, скоростью горения и температуропроводностью представлена выражением

$$u_T^2 \sim a \exp(-E/RT_T),$$

где E — энергия активации химической реакции, R — газовая постоянная. Поэтому влияние экспериментальных параметров на скорость горения можно увязать с их влиянием на температуропроводность и температуру горения. При увеличении доли слабозкотермической составляющей шихты тенденции изменения температуропроводности и температуры горения прямо противоположны (рис. 7). Температура горения падает, поскольку доля слабозкотермической составляющей шихты возрастает, а температуропроводность увеличивается за счет уменьшения удельного объема газовых пузырьков в реагирующем расплаве.

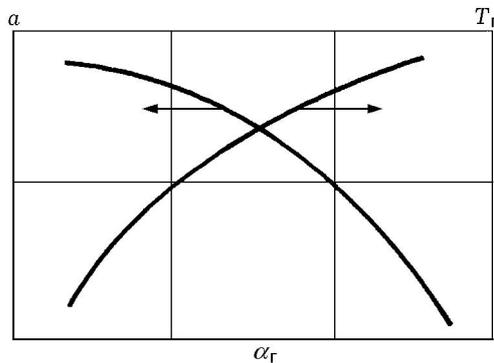


Рис. 7. Влияние доли высокоэкзотермической составляющей смеси на температуру горения и температуропроводность продуктов синтеза

Конкуренция может приводить к сложному поведению скорости горения. Как следует из экспериментальных результатов, в большинстве случаев понижение температуры горения оказывает более сильное влияние, чем уменьшение температуропроводности (см. рис. 2). Однако для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ скорость горения проходит через минимум, следовательно, имеется область, где преобладает влияние температуропроводности на скорость горения.

После прохождения фронта горения по исходной смеси происходит фазоразделение, когда металлическая фаза из-за разности плотностей под действием силы тяжести собирается в нижней части реакционного объема в виде слитка, а оксидная — поверх нее. Глубина фазоразделения ($\eta_{\text{ф}}$) определяется как интенсивностью потери массы при горении ($\eta_{\text{р}}$), так и полнотой выхода целевого продукта ($\eta_{\text{сл}}$), происходящего в условиях ограниченного времени существования расплавленных продуктов синтеза. Связь между полнотой выхода целевого продукта и потерей массы при горении можно представить в виде $\eta_{\text{ф}} = (1 - \eta_{\text{р}})\eta_{\text{сл}}$. Следовательно, при высоких температурах горения, т. е. при преобладающей доле высокоэкзотермической составляющей исходной смеси, на выход металлической фазы оказывает влияние потеря массы при горении $\eta_{\text{р}}$, а при пониженных температурах — полнота выхода целевого продукта $\eta_{\text{сл}}$. В результате этого выход металлической фазы при изменении соотношения между высоко- и слабоэкзотермической составляющими исходной смеси в большинстве случаев проходит через максимум (см. рис. 4).

Неполнота расхода реагентов в процессе

химического превращения связана с термодинамическими факторами, с одной стороны, и кинетикой — с другой, так как в процессе синтеза протекают такие динамические явления, как фазоразделение, выход газообразных продуктов горения и всплытие «легких» компонентов на поверхность расплава. Вследствие неполноты протекания реакции часть алюминия попадает в состав слитка, а часть недовосстановленных оксидов растворяется в оксиде алюминия, образующемся при восстановлении оксидов исходной смеси. В результате образуется литой оксид сложного состава на базе оксида алюминия. Согласно предложенной химической схеме протекания синтеза, при образовании карбида хрома углерод принимает активное участие в восстановлении оксидов, что приводит к его потере и снижению степени карбидизации (см. рис. 5, 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования показали, что наиболее общим приемом, позволяющим управлять режимами и скоростью горения при атмосферном давлении, полнотой выхода целевых продуктов и химическим составом при синтезе литых тугоплавких материалов, является изменение соотношения высоко- и низкоэкзотермических составов в исходной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 255, № 1. — С. 120–123.
2. Юхвид В. И., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 3. — С. 30–32.
3. Каратасков С. А., Юхвид В. И., Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 6. — С. 41–43.
4. Юхвид В. И. Закономерности фазоразделения в металлургических процессах // Изв. АН СССР. Металлы — 1980. — № 6. — С. 61–64.
5. Баграмян А. Р., Юхвид В. И., Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза литого карбида хрома. — Черноголовка, 1979. — С. 23. — (Препр. / АН СССР; ОИХФ).

6. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Изд-во ЗАО «Бином», 1999.
7. Юхвид В. И. Структурная динамика систем окисел металла-алюминий-углерод в процессах горения и химического превращения // Проблемы структурной макрокинетики / АН СССР, ИСМАН. — Черноголовка: ИСМАН, 1991. — С. 108–123.
8. Юхвид В. И. Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы // Самораспространяющейся высокотемпературный синтез: теория и практика. — Черноголовка: Территория, 2001. — С. 252–276.
9. Юхвид В. И., Ратников В. И. Технологические варианты и оборудование в СВС металлургии. — Черноголовка, 1989. — С. 23. — (Препр. / АН СССР; ОИХФ).
10. Shiryaev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // Intern. J. of SHS. — 1995. — V. 4, N 4. — P. 351–362.
11. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976. — С. 557.
12. Маурах М. А., Митин Б. С. Жидкие тугоплавкие окислы. — М.: Металлургия, 1979.

Поступила в редакцию 15/XII 2009 г.
