

УДК 661.665

И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева, Г.В. Галевский

Сибирский государственный индустриальный университет

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ БОРИДА И КАРБОНИТРИДА ХРОМА В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА АЗОТА

Аннотация. Исследованы термодинамика, условия и механизм синтеза борида CrB_2 и карбонитрида $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ с использованием порошкообразных хрома, бора, метана (природного газа) в плазменном потоке азота. Выявлен и описан одноканальный механизм исследуемых процессов с участием парообразного хрома, продуктов его конденсации, боро- и циановодородов, реализуемый по схеме пар – расплав – кристалл. Определены температурные зоны, в которых происходят процессы формирования газообразных хром-бор- и хром-углеродсодержащих реакционных смесей, боридо- и карбонитридообразования.

Ключевые слова: образование борида и карбонитрида хрома, плазменный поток азота, термодинамика.

FEATURES OF BORIDE AND CHROMIUM CARBONITRIDE FORMATION IN PLASMA STREAM OF NITROGEN

Abstract. Studied are thermodynamics, conditions and mechanism of the synthesis of boride CrB_2 and carbonitride $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$ with powdered chromium, boron, methane (natural gas) in plasma flow of nitrogen. Identified and described is the single-channel mechanism of the processes studied with chromium vapor, its condensation products, boron and hydrogen cyanide, implemented by vapor – melt – crystal circuit. The temperature zones in which the process of formation of gaseous chromium-boron and chromium-carbon reaction mixtures, boride- and carbonitride- forming take place.

Keywords: the formation of boride and chromium carbonitride, the plasma stream of nitrogen, thermodynamics.

Приоритетные направления современного машиностроения требуют материалов, способных длительно работать в условиях одновременного воздействия высоких температур, значительных нагрузок, агрессивных сред. В этой связи постоянно повышается роль и значение синтетических высокотемпературных сверхтвердых соединений (карбидов, боридов, нитридов, оксидов и их композиций), в том числе соединений хрома (борида Cr_3B_2 и карбида Cr_3C_2) – твердых, износостойких, химически инертных материалов, востребованных для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок безвольфрамовых твердых сплавов. Дальнейшие перспективы расширения применения борида и карбида хрома связаны с производством их в виде нанопорошков. Введение в обращение этих веществ в наносостоянии открывает новые направления их применения, в том числе для гальваники, поверхностного и объемного модифицирования металлических сплавов и полимеров. Все это свидетельствует о необходимости дальнейшего развития отечественной технологической базы бор-углеродсодержащих соединений хрома.

Проведено комплексное исследование процессов плазменного синтеза борида и карбида хрома с использованием азота в качестве газа-теплоносителя, порошкообразного хрома марки ПХ-1М, метана (природного газа) и порошка бора аморфного марки В – 96, включающие термодинамику боридо- и карбидообразования, сам синтез и идентификацию получаемых продуктов.

При термодинамическом анализе боридо- и карбидообразующих систем равновесные составы газообраз-

ных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным» методом с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий PLASMA, имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. В системах Cr – B – H – N 100 %-ый выход диборида хрома возможен при стехиометрическом соотношении Cr:B, 3-кратном избытке водорода, обеспечивающего «газификацию» бора, при температуре $T = 2150 - 2800$ К. В системе Cr – C – H – N 100 %-ый выход карбида хрома возможен при стехиометрическом соотношении Cr:C и температуре 2000 – 2200 К. Образование борида и карбида предположительно может происходить с участием хрома конденсированного и соответственно циановодорода и бороводорода состава BH_2 по механизму пар – расплав – кристалл.

При экспериментальных исследованиях, проводимых в вертикальном трехструйном плазменном реакторе мощностью 150 кВт, установлено¹, что продуктами борирования и карбидизации хрома в области температур 2800 ÷ 2000 и 2200 ÷ 2000 К соответственно являются борид CrB_2 и карбонитрид $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2$. Для исследуемых процессов получены математические модели, описывающие зависимости содержания, % (по массе), в продуктах синтеза борида $[\text{CrB}_2]$ и карбонитрида $[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2]$ хрома от основных параметров:

¹ Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В., Ширяева Л.С. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2011. № 8. С. 27 – 32.

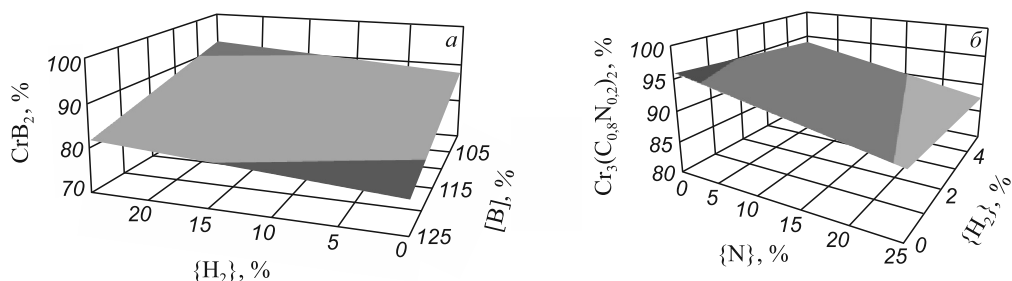


Рис. 1. Зависимость содержания борида (а) и карбонитрида (б) хрома в продуктах синтеза от управляющих параметров при $T_0 = 5400$ К

$$[\text{CrB}_2] = -413,53 + 0,09695 T_0 + 2,8[\text{B}] + 0,1736 \{H_2\} - 0,00058 T_0 [\text{B}]; \quad (1)$$

$$[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2] = -66,12 + 0,03 T_0 - 0,42 \{H_2\} - 0,14 \{N\} - 0,00002 T_0 \{N\}, \quad (2)$$

где $T_0 = 5000 - 5400$ К – начальная температура плазменного потока; $[\text{B}]$ – содержание бора в шихте (100 – 125 % от стехиометрически необходимого); $\{H_2\}$ – количество вводимого в реактор водорода (0 – 5 % от объема плазмообразующего газа); $\{N\}$ – количество атомарного азота, вводимого в плазменный поток в виде аммиака (0 – 25 % от стехиометрически необходимого для связывания углерода метана в циановодород).

Зависимости содержания борида и карбонитрида хрома в продуктах синтеза от управляющих параметров представлены на рис. 1.

Продуктами плазменного синтеза в области температур 5400 – (2500 ÷ 2000) К являются диборид CrB_2 и карбонитрид $[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2]$, однозначно идентифицируемые рентгеновским методом. Рентгенограммы синтезированных продуктов приведены на рис. 2, вид дифракционных максимумов на которых свидетельствует о низкой аморфизации полученных порошков. Сопоставление периодов кристаллических решеток борида и карбонитрида хрома с соответствующими для порошков стандартной granulometрии позволяет выявить их уменьшение на 0,0002 – 0,0004 нм. Содержание в продуктах синтеза борида CrB_2 со-

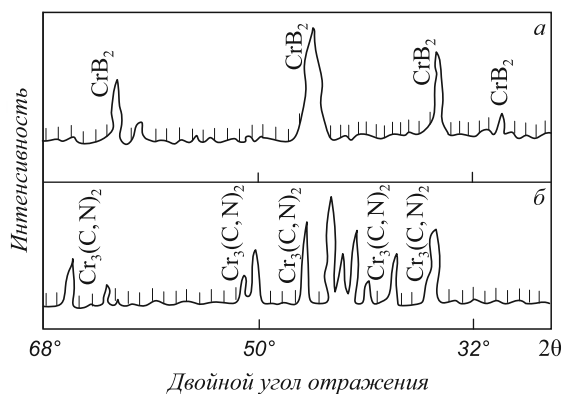


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм борида (а) и карбонитрида (б) хрома

ставляет 91,90 – 94,00 % (по массе), карбонитрида $[\text{Cr}_3(\text{C}_{0,8}\text{N}_{0,2})_2]$ – 91,80 – 93,45 % (по массе). Микрофотографии нанопорошков этих веществ, полученные методом растровой электронной микроскопии с использованием подготовленных препаратов, приведены на рис. 3. Нанопорошки диборида и карбонитридов хрома представлены агрегатами шарообразной или близкой к ней формы размером от 600 до 150 нм, образованными сообществом глобулярных частиц достаточно широкого (от 20 до 80 нм) размерного диапазона, число которых в агрегате зависит от его крупности. Наноразмер и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты борирования или науглероживания микрокапель хрома, образующихся при объемной конденсации его паров, жидкокапельной коалесценции и кристаллизации. Присутствие в исследуемых объектах агрегатов различного объема указывает на высокую вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путем их коагуляции.

Экспериментально подтвержденная возможность достижения за крайне ограниченное время пребывания в плазменном потоке реакционных смесей высоких степеней борирования и карбидизации дает полное основа-

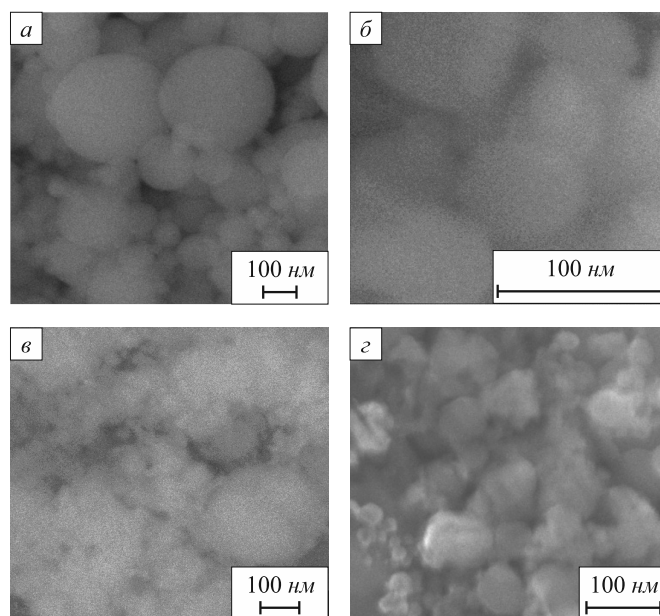
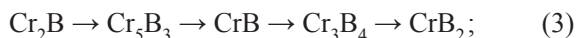
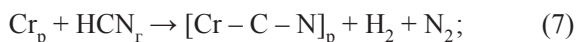
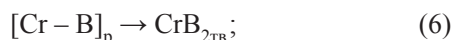
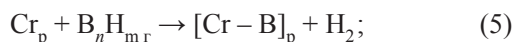


Рис. 3. Микрофотографии борида (а, б) и карбонитрида (в, г) хрома: а, в – ансамбль частиц и агрегатов; б, г – отдельные частицы

ние предполагать возможность реализации этих процессов по принципиально иным механизмам, существенно отличающимся от механизма традиционных твердофазных взаимодействий, сводящегося при синтезе борида и карбида хрома к последовательной трансформации кристаллических структур в направлении повышения содержания связанных бора и углерода:



Косвенным подтверждением подобного предположения является также установленная выше зависимость степени борирования и карбидизации от состава газовой фазы, нехарактерное для традиционной технологии сочетание управляющих воздействий, а также результаты исследования фазового и химического составов продуктов синтеза, их дисперсности и морфологии. Однако подобная интерпретация дает лишь гипотетические представления о процессах боридо- и карбидообразования, описываемые реакциями, представленными ниже, требующими для своего углубления прямых экспериментальных исследований или моделирования достаточно высокого уровня:



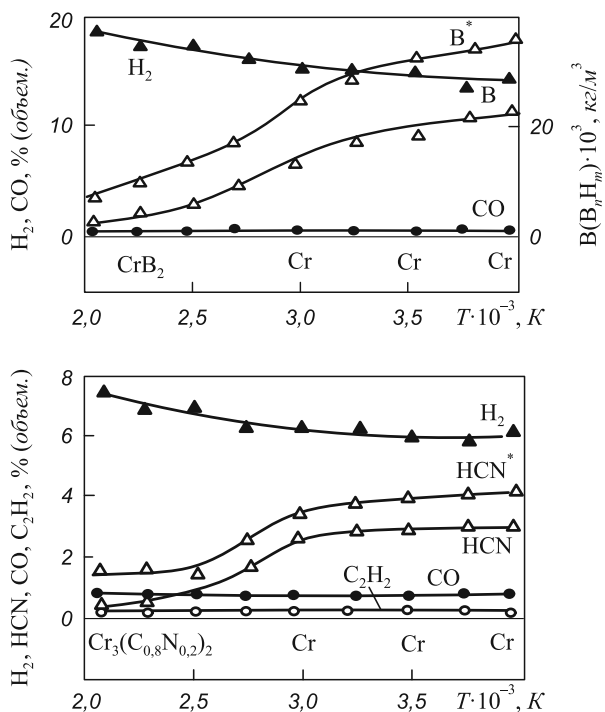
Однако ввиду наложения таких известных ограничений, как сверхвысокие температуры, высокие скорости движения реакционных смесей и обусловленные этим малые времена их пребывания в реакторе, малые объемы реакционных зон постановка и проведение экспериментальных исследований крайне затруднены. Из известных средств диагностики в настоящее время лишь зондовая позволяет реализовать традиционную методику исследования подобных процессов, предполагающую изучение температурной зависимости состава газовой фазы и твердых продуктов синтеза. Несмотря на такой существенный недостаток, как практически неконтролируемое внесение в высокотемпературный поток локальных возмущений, вызванных интенсивным охлаждением зондов, и значительную трудоемкость исследований можно получить достаточно обширную для анализа и обсуждения экспериментальную информацию, а также выявить некоторые каналы развития процессов боридо- и карбидообразования. Естественно, что формируемые с помощью подобных методов исследования представления об изучаемых процессах не являются единственными и по мере совершенство-

вания методики и экспериментальных средств диагностики они будут и расширяться, и углубляться.

Исследование температурной зависимости состава газообразных и твердых продуктов синтеза основывалось на зондовом отборе проб конденсата и газовой фазы из различных зон реактора. Отбор проб осуществлялся металлическим интенсивно охлаждаемым (расход воды 0,045 кг/с) зондом, выполненным в виде трубки с внутренним диам. 0,003 и длиной 0,5 м, соединенным с консольно-вакуумным насосом КВН-8, создающим разрежение 10 – 20 кПа. При этом конденсированные продукты синтеза улавливали при помощи фильтра из стальной сетки саржевого плетения марки С – 120, а газообразные отбирали в пипетку. Фильтр и пипетку устанавливали между зондом и вакуумным насосом. При зондировании реактора скорость закалки продуктов синтеза составляла $10^4 - 10^5$ °С/с. Отбор проб проводился с интервалом 250 °С. Температура продуктов синтеза в различных зонах реактора принималась равной средне массовой температуре потока. При каждой температуре пробы отбирали из центральной зоны плазменного потока, т.е. по оси реактора, трижды с интервалом 10 мин, а результаты количественных определений усредняли. Твердые продукты синтеза исследовали рентгеновским методом и о соотношении фаз судили по относительной интенсивности характерных линий. Состав газообразных продуктов синтеза исследовали с помощью хроматографического анализа. Концентрацию в газовой фазе бора, связанного в борводороды, определяли пропуском отобранных для анализа газовых проб через поглотитель, содержащий этиловый спирт.

Состав газообразных и твердых продуктов синтеза исследовали в интервале температур 2000 – 4000 К при массовом соотношении Cr/B «на борид CrB₂» и Cr/CH₄ «на карбид Cr₃C₂». Температурные зависимости газообразных и фазового составов твердых продуктов синтеза борида и карбонитрида хрома приведены на рис. 4. Кривые В* и HCN* соответствуют 1,5-кратному избытку бора и углерода. Характер изменения концентраций веществ В* и HCN* в зависимости от температуры свидетельствует об устойчивости борводородов и циановодорода в достаточно широком интервале температур. Основываясь на полученных результатах и морфологических особенностях наноразмерных порошков борида и карбонитрида хрома, осаждаемых в виде частиц шаровидной формы, процессы синтеза этих соединений можно представить в виде обобщенных гипотетических схем (рис. 5). Для анализа представляется целесообразным выделение в плазменном потоке пространственно-разделенных зон, отличающихся по температурным условиям и, следовательно, по типу процессов, получающих в них преимущественное развитие.

В первой, наиболее высокотемпературной зоне, ограниченной сверху начальной температурой плазменного потока, протекают следующие обеспечиваю-



$\bar{a} \pm \Delta a$	Значения $\bar{a} \pm \Delta a$ для T, K			
	2000	2500	3000	4000
H ₂	19,86 ± 0,82	17,62 ± 0,71	16,21 ± 0,68	15,21 ± 0,61
B	4,16 ± 0,18	6,72 ± 0,29	13,82 ± 0,41	14,31 ± 0,92
B*	8,25 ± 0,46	14,18 ± 0,52	26,01 ± 0,97	37,01 ± 1,02
CO	0,92 ± 0,04	0,93 ± 0,05	0,94 ± 0,04	0,91 ± 0,04

a

$\bar{a} \pm \Delta a$	Значения $\bar{a} \pm \Delta a$ для T, K			
	2000	2500	3000	4000
H ₂	7,84 ± 0,36	7,11 ± 0,32	6,82 ± 0,31	6,21 ± 0,26
HCN	0,52 ± 0,02	1,12 ± 0,04	2,94 ± 0,10	3,13 ± 0,17
HCN*	1,67 ± 0,08	1,85 ± 0,09	4,05 ± 0,21	4,26 ± 0,22
CO	1,01 ± 0,05	0,92 ± 0,04	0,94 ± 0,05	0,91 ± 0,04
C ₂ H ₂	0,48 ± 0,04	0,40 ± 0,05	0,36 ± 0,04	0,33 ± 0,02

б

Рис. 4. Температурная зависимость состава газообразных и фазового составов твердых продуктов взаимодействия хрома с бором (а) и метаном (б) в потоке азотной плазмы ($\bar{a} \pm \Delta a$ – средние арифметические значения и доверительные интервалы концентраций)

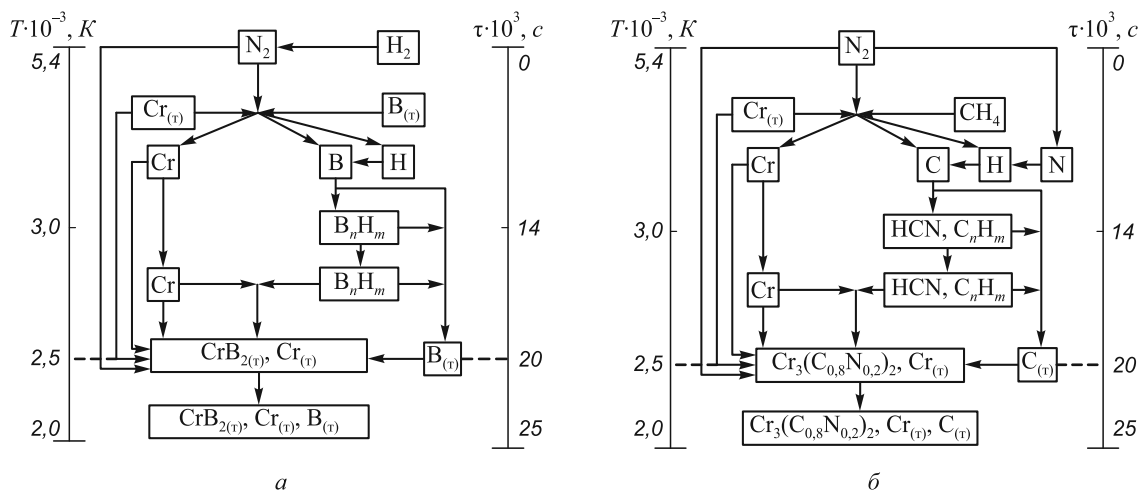


Рис. 5. Предполагаемые схемы взаимодействия хрома с бором (а) и метаном (б) в потоке азотной плазмы

щие формирование реакционной смеси необходимого состава процессы: испарение хрома и бора; пиролиз метана; газификация углерода в циановодород, бора в бороводороды.

Во второй, более низкотемпературной зоне, ограниченной температурным интервалом 2800 – 2000 К, внутри которого происходит значительное снижение концентрации основного поставщика бора (бороводородов) и основного карбидизатора (цианистого водорода), с достаточно большой вероятностью можно предполагать протекание процессов образования боридов и карбонитрида хрома при кристаллизации расплавов хром – бор и хром – углерод, образующихся при борировании бороводородами и науглероживании цианово-

дородом металлического аэрозоля, формирующегося при объемной конденсации паров хрома. Наряду с этим в рассматриваемой зоне на поверхности сформировавшихся наночастиц боридов и карбонитрида хрома активно протекают сорбционные процессы, приводящие к поверхностному насыщению их технологическими газами и газообразными продуктами синтеза.

Выводы. Для условий азотного плазменного потока исследованы особенности образования боридов и карбонитрида хрома. Выявлен и описан одноканальный механизм процессов с участием парообразного хрома, продуктов его конденсации, боро- и циановодородов, реализуемый по схеме пар – расплав – кристалл. Определены температурные зоны, в которых происхо-

дят процессы формирования газообразных хром-бор- и хром-углеродсодержащих реакционных смесей, боридо- и карбонитридообразования.

© 2013 г. И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева,
В.В. Руднева, Г.В. Галевский
Поступила 4 декабря 2012 г.

УДК 669.017:544

А.А. Проводова, Н.Ф. Якушевич, Н.А. Козырев

Сибирский государственный индустриальный университет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ В СОСТОЯНИИ ЧЕТЫРЕХФАЗНОГО ИНВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ*

Аннотация. Выполнен анализ системы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$. Термодинамический анализ процессов моновариантной и инвариантной кристаллизации показал, что при инвариантном равновесии и при кристаллизации вдоль пограничной кривой, разделяющей поля кристаллизации анортита и сфена, кристаллизация осуществляется по перитектическим реакциям. Определены параметры инвариантного состояния системы ($t = 1513 \text{ K}$, $a_{\text{CaO}} = 0,0407$, $a_{\text{SiO}_2} = 0,5268$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,00003$, $a_{\text{TiO}_2} = 0,005$). Представлен исправленный вариант диаграммы состояния системы.

Ключевые слова: термодинамический анализ, кристаллизация, параметры инвариантного состояния системы.

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC ACTIVITY OF LIQUID PHASE COMPONENTS OF $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ SYSTEM

Abstract. The analysis of the $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ system is carried out. Thermodynamic analysis of univariant and invariant crystallization processes showed that at invariant equilibrium and crystallization along the boundary curve separating the field of crystallization of anorthite and sphene crystallization is carried out by peritectic reactions. The parameters of the invariant state of the system are determined as follows ($t = 1513 \text{ K}$, $a_{\text{CaO}} = 0,0407$, $a_{\text{SiO}_2} = 0,5268$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,00003$, $a_{\text{TiO}_2} = 0,005$). Presented is the revised version of the system diagram.

Keywords: thermodynamic analysis, crystallization, parameters of the invariant state of the system.

Смеси четырехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ широко используются во многих технологических процессах, например таких, как изготовление покрытий сварочных электродов, производство эмалей, стекол, керамики, огнеупоров; такие смеси образуются в качестве попутных (иногда нежелательных) продуктов при плавке и кристаллизации титанистых шлаковых расплавов, электрокорундов.

Физико-химические свойства четырехкомпонентных систем изучены очень слабо. В лучшем случае сведения о них представлены в виде объемных геометрических образов – элементарных фазных тетраэдров, суммарный объем которых составляет общий объем тетраэдра системы. Тетраэдрация системы позволяет выделить из общего объема наиболее интересующую часть (элементарный фазный тетраэдр), что значительно облегчает физико-химический анализ.

В системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ выделено 23 элементарных фазных тетраэдра (рис. 1) [1]:

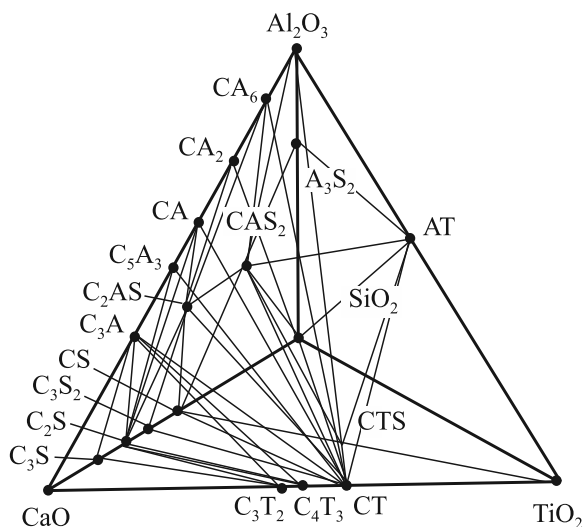
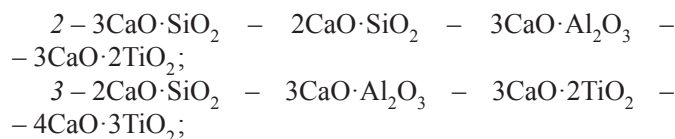
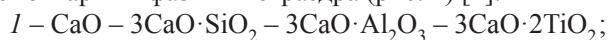


Рис. 1. Элементарные тетраэдры в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации госзаказа 7.5021.2011.