

На правах рукописи

Браверман Борис Шулевич

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ ХРОМА МЕТОДОМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск 2008

Работа выполнена в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН

Научный руководитель : доктор технических наук, профессор
Максимов Юрий Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
Хасанов Олег Леонидович

доктор технических наук, профессор
Гузеев Виталий Васильевич

Ведущая организация: Институт структурной макрокинетики и
проблем материаловедения, г. Черноголовка

Защита состоится 27 января 2009 года в _____ час. 00 мин. На заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан _____ 2008 г.

Ученый секретарь Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций,
кандидат технических наук



Т.С.Петровская.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Интерес к нитридам металлов обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами. Среди них встречаются соединения тугоплавкие, износостойкие, коррозионностойкие, проводники, полупроводники и изоляторы, а также материалы с другими свойствами.

Среди нитридов металлов нитриды хрома являются одними из самых стойких к окислению. Покрытия из нитридов хрома обладают повышенной износостойкостью и, кроме того, одним из самых низких коэффициентов отражения в видимой области длин волн, что обуславливает их использование как в производстве износостойких режущих инструментов, так и в оптическом приборостроении.

Традиционным способом получения нитридов является отжиг металлов в атмосфере азотсодержащего газа (Самсонов Г.В). Недостатками таких технологий являются высокая энергоёмкость и сложное дорогостоящее оборудование. Представляет интерес применение для получения нитридов хрома метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) открытого А.Г. Мержановым с сотрудниками. Методом СВС получен ряд нитридов металлов (Ti, Hf, Nb, Zr, Al и т.д.), однако публикаций по получению нитридов хрома методом СВС недостаточно. Для создания технологии получения нитридов хрома необходимо изучение процесса синтеза. Система Cr-N относится к системам с диссоциирующим продуктом, так как температура диссоциации CrN при атмосферном давлении меньше адиабатической температуры горения. Кроме того, в этой системе известны два нитрида CrN и Cr₂N. Азотирование подобных систем методом СВС не исследовано, поэтому изучение синтеза нитридов хрома в режиме СВС имеет и научное значение. Работа выполнена в рамках конкурсного проекта СО РАН «Изучение быстропротекающих химических процессов в гетерогенных системах, образующих конденсированные продукты реакции, в условиях физического воздействия» ГР № 01.2.007 01450 и по тематике НИР ОСМ ТНЦ СО РАН.

Цель работы. Разработка технологии получения нитридов хрома методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и исследование их свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Термодинамический анализ реакции хрома с азотом для расчета максимальной температуры и равновесного состава продуктов с целью определения оптимальных условий осуществления процесса.

2. Исследование горения в атмосфере азота образцов, спрессованных из порошка хрома, а также изучение наблюдаемых при этом нестационарных процессов.

3. Изучение закономерностей горения в азоте свободнонасыпанных образцов. Исследование стадийности процесса.

4. Изучение закономерностей синтеза нитридов при использовании в качестве реагентов порошков хромалюминиевых сплавов.

5. Изучение азотирования образцов большого (больше 0,06 м) диаметра. Определение оптимальных условий синтеза нитридов хрома.

6. Изучение физико-химических свойств полученных нитридов хрома.

Научная новизна.

1. Распространение зоны реакции в образцах спрессованных до относительной плотности $0,47 \div 0,55$ происходит в нестационарном режиме. Причиной нестационарности является трещинообразование, и продвижение фронта реакции по трещинам. При этом продукт разрушается, степень превращения низкая. Стационарное распространение зоны реакции возможно только в свободнонасыпанных образцах.

2. Азотирование в режиме СВС свободнонасыпанного порошка хрома в атмосфере азота при давлениях от 0,5 до 10 МПа позволяет получать продукт, содержащий $14 \div 20$ мас. % азота и состоящий из фаз CrN и Cr₂N. Увеличение давления азота способствует повышению содержания CrN в продукте. При использовании в качестве шихты порошка сплава хрома с 5-6 мас. % алюминия, продукт СВС содержит до 17 мас. % азота и состоит из фаз Cr₂N и CrN, и 4-5 мас. % AlN.

3. Реакция азотирования порошка хрома в режиме СВС протекает в две стадии. На первой стадии происходит реакция $4\text{Cr} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{N}$, на второй $2\text{Cr}_2\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow 4\text{CrN}$. Максимальная температура зоны реакции ограничена температурой диссоциации нитрида CrN. Реакция порошка хрома с азотом происходит преимущественно в твердой фазе.

4. Увеличение диаметра образца переводит послойный режим распространения зоны реакции в поверхностный. Предложен модифицированный критерий перехода к поверхностному горению, учитывающий конечность длины образца. Поверхностный режим распространения может стать причиной неоднородности продукта. В центральной части образца может образовываться расплавленный участок с низким содержанием азота, или нерасплавленный участок, состоящий преимущественно из фазы Cr₂N, в зависимости от давления и диаметра образца. Однородный по составу продукт может быть получен в узком интервале давлений, зависящем от размеров образца.

Практическая значимость работы.

1. Разработаны составы шихт и технология получения нитридов хрома методом СВС.

2. По разработанной технологии получены опытные партии нитридов хрома и нитридов хрома с добавкой нитрида алюминия. Свойства полученных нитридов хрома близки к свойствам нитридов хрома, полученных другими методами.

3. Синтезированные по разработанной технологии опытные партии нитридов хрома и сплавов нитрида хрома с нитридом алюминия, использовались при наплавке электрошлаковым способом в НПО «Импульсные технологии», в качестве электродов для ионной имплантации в ИФПМ СО РАН, для нанесения защитных покрытий на кислородные фурмы в ОАО ЗСМК (г Новокузнецк), в качестве наполнителя в проводящих компаундах в ОСМ ТНЦ СО РАН (акты прилагаются).

Положения выносимые на защиту.

1. Механизм нестационарного режима распространения волны синтеза в образцах, спрессованных из порошка хрома.

2. Условия осуществления самораспространяющегося синтеза нитридов хрома в атмосфере азота.

3. Характер роста слоев нитридов на частицах порошка хрома в процессе СВС.

4. Закономерности синтеза нитридов хрома при горении порошков сплава хрома с алюминием в азоте.

5. Особенности синтеза в образцах большого диаметра. Закономерности перехода синтеза образцов конечной длины в поверхностный режим, модифицированный критерий поверхностного горения. Влияние неоднородности фильтрации на макроструктуру продукта. Ограничения на размеры образцов при синтезе нитридов хрома.

6. Технологию получения нитридов хрома методом СВС.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на I Международном симпозиуме по СВС (Алма-Ата, 1991), III Международном симпозиуме по СВС (Wuhan, 1995), IV Международном симпозиуме по СВС (Toledo, 1997), V Международном симпозиуме по СВС (Черноголовка, 1999), VI Международном симпозиуме по СВС (Haifa, 2001), Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии технологии неорганических материалов» (Москва, 2002), VII Международном симпозиуме по СВС (Crasow, 2003), XIII Симпозиуме по горению и взрыву (Черноголовка, 2005), VIII Международном симпозиуме по СВС (Сардиния, 2005), IV международном симпозиуме «Горение и плазмохимия», (Алмааты-2007), а также на научных семинарах отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 18 работах в российских и зарубежных научных журналах, в сборниках трудов и материалах конференций и симпозиумов, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах и 2 патента.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 155 наименований и приложений. Работа изложена на 155 страницах, содержит 8 таблиц, 91 рисунок и 14 страниц приложения.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, сформулированы положения, выносимые на защиту и научная новизна результатов исследований, отражена их практическая значимость.

Первая глава (*Нитриды хрома и методы их получения*) посвящена обзору известных литературных данных о нитридах хрома, их свойствах, применении и традиционных методах получения. Приводятся сведения о некоторых особенностях реакционной диффузии в реакциях порошков металлов с газами. Рассмотрен метод СВС и в особенности фильтрационный режим СВС, характерный для синтеза нитридов. Синтез нитридов хрома путем нагрева в азоте в лабораторных установках ранее изучался в работах Самсонова Г.В. с соавторами. Ими же предложен вариант диаграммы состояний Cr-N. Однако по синтезу нитридов хрома методом СВС публикаций недостаточно. Глава заканчивается постановкой задачи исследований.

Во второй главе (*Материалы, оборудование и методики экспериментов*) описаны использованные материалы и оборудование, приведены методики измерения параметров самораспространяющегося синтеза. Синтез проводился в установке постоянного объема и в реакторах с рабочим объемом 8 и 20 литров. В качестве сырья использовали порошок хрома марки ПХ1С (содержащий не менее 99,12 % Cr; размер частиц менее 150 мкм) и порошок, полученный измельчением лигатуры хромалюминиевой марки Х-60А, (содержащей не менее 91,05 % Cr и 5-6,3 % Al; размер частиц менее 100 мкм). Для изучения механизма роста фаз продукта использовали метод останковки фронта реакции (закалки). Свойства продуктов синтеза изучали методами оптического и электронного микроструктурного анализа на приборах Axiovert 200M, РЭМ-200, Philips SEM 515 и САМЕВАХ-МІСROВЕАМ. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием приборов ДРОН 2.0 и ДРОН-УМ. Приводятся результаты термодинамических расчетов максимальных температур горения и равновесного фазового состава продуктов при различных условиях синтеза.

В третьей главе (*Синтез нитридов хрома методом СВС*) представлены результаты изучения закономерностей распространения зоны реакции при СВС нитридов хрома в атмосфере азота.

Традиционным способом изучения синтеза порошков металлов в газообразном окислителе является использование прессованных образцов. При изучении синтеза нитридов с использованием прессованных из порошка хрома образцов, обнаружилась неустойчивость процесса, имеющая нетепловую природу. Необычной чертой горения было возникновение очагов на некотором расстоянии впереди фронта реакции. За очагом оставалась непрореагировавшая шихта. В образцах образовывались трещины. От образцов в процессе синтеза отделялись куски непрореагировавшего хрома. (На рис. 1 а светлая фаза –

непрореагировавший хром.). Трещины являются каналами ускоренной, по сравнению с объёмом спрессованного образца, фильтрации, поэтому скорость

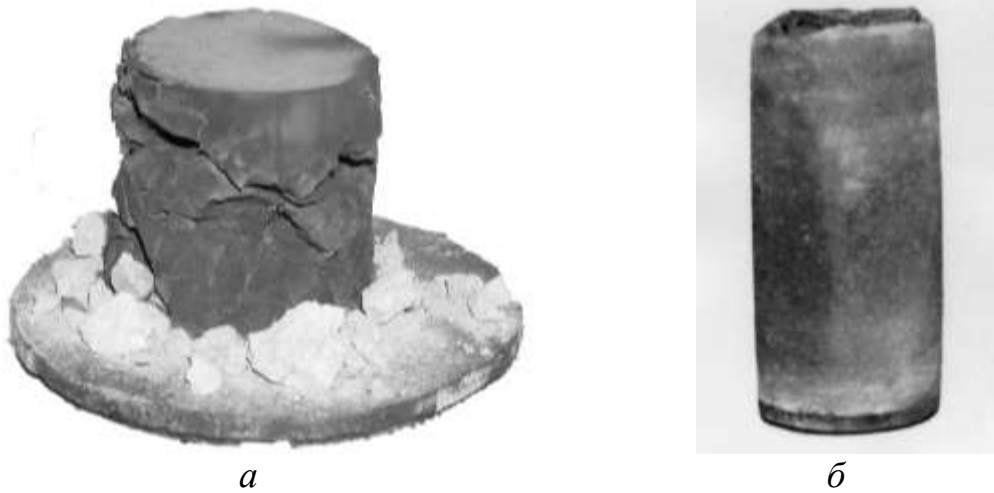


Рисунок 1 – Продукт горения спрессованного образца (а) и свободнонасыпанного, сгоревшего в металлической сетке (б).

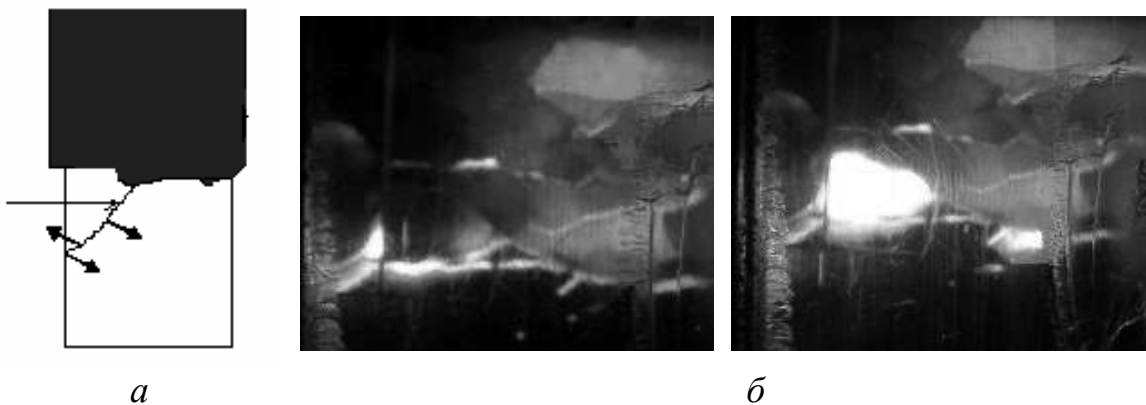


Рисунок 2 - Схема движения зоны реакции по трещине в горящем образце. Стрелками показано направление движения зоны реакции: а - (темная часть – продукт, светлая – исходный порошок хрома). Горизонтальная стрелка указывает на трещину; б - последовательные кадры фотосъёмки, демонстрирующие распространение фронта горения по трещинам образца.

распространения фронта горения вдоль трещины выше средней скорости горения в объёме. Очаг реакции, продвигаясь вдоль трещины, выходит на боковую поверхность образца впереди основного фронта реакции (рис.2 а). Кадры видеосъёмки подтверждающие фронта горения по трещине и вверх от трещины показано на рис. 2 б. Причиной деформаций образцов, и связанных с этим особенностей процесса, является увеличение молекулярного объёма при образовании нитридов. При образовании из хрома Cr_2N , молекулярный объём частиц увеличивается на 39,5%, а при образовании CrN на 49,3 %. Такой эффект в СВС наблюдался впервые. Стационарное распространение зоны реакции и целостность образцов удалось обеспечить при горении

свободносасыпанных порошков хрома в оболочке из металлической сетки (рис. 1 б). Разрушение образцов не позволяет использовать спрессованные образцы для синтеза нитридов хрома методом СВС. В дальнейшем изучался синтез нитридов из порошков хрома свободносасыпанных в оболочки из металлической сетки.

На рис. 3 а (кривая 1) приведена зависимость скорости распространения фронта реакции от давления азота для образцов диаметром 30 мм. С увеличением давления скорость фронта растет, изменяясь от 0,54 мм/с при 1 МПа до 1,4 мм/с при 10 МПа. Зависимость скорости фронта от давления типична для самораспространяющихся реакций порошков металлов с азотом. Увеличение давления приводит к увеличению скорости фильтрации и к ускорению реакции на границе металл-газ. Зависимость глубины превращения от давления приведена на рис. 3 а (кривая 2). С повышением давления глубина превращения растет, достигая при 10 МПа значения 0,94, что соответствует содержанию в продукте ~20 мас. % азота.

На рис. 3 а (кривая 3) приведена зависимость максимальной температуры саморазогрева образца от давления. Увеличение давления приводит к росту максимальной температуры от 1270 °С при 2 МПа до 1480 °С при 8 МПа. Максимальные температуры близки к температурам диссоциации нитрида CrN при соответствующих давлениях. В условиях эксперимента максимальная температура реакции оставалась ниже

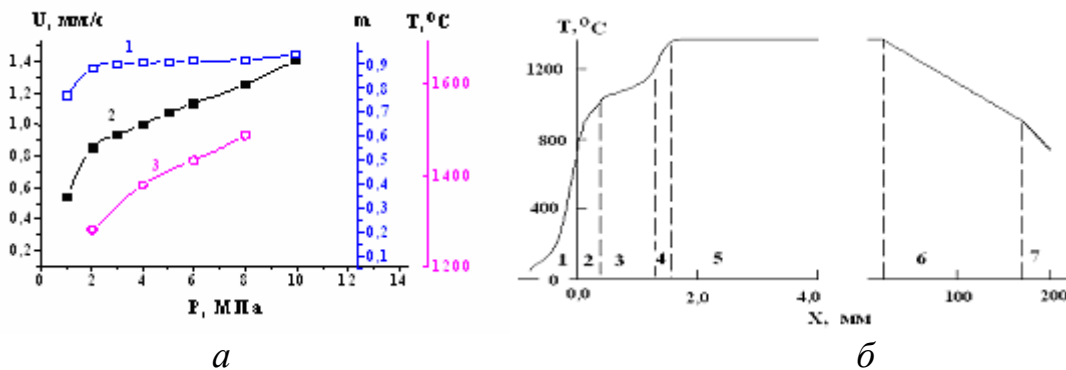


Рисунок 3- Влияние избыточного давления на глубину превращения (1), скорость распространения фронта реакции (2), и максимальную температур в зоне реакции (3), (а) и типичный температурный профиль волны горения при давлении 4 Мпа (б).

минимальной температуры появления жидкости в системе Cr-N (эвтектика Cr-Cr₂N при 1640 °С). Реакция хрома в азоте протекала в твердой фазе, что подтверждается отсутствием проплавленных участков в сгоревших образцах.

На температурном профиле (рис. 3 б) для образца диаметром 30 мм, реагирующего при давлении азота 4 МПа, можно условно выделить ряд зон по характеру тепловыделения: 1-зона инертного прогрева, в которой происходит нагревание исходного порошка по механизму теплопроводности, теплом,

выделяющимся в высокотемпературной зоне. Химическая реакция в этой зоне происходит медленно. При $T=T^*=690$ °С начинается зона реакции, в которой нагрев образца происходит в основном за счет тепла реакции хрома с азотом основная реакция в этой зоне – $4Cr+N_2 \rightarrow 2Cr_2N$ (зона 2). При температуре $T\sim 1050$ °С зона 2 переходит в зону 3, для которой характерно медленное увеличение температуры. В зоне 4 скорость роста температуры резко увеличивается до максимальной температуры горения. в этой зоне в основном происходит реакция $2Cr_2N+ N_2 \rightarrow 2CrN$. Затем на температурных профилях наблюдается зона 5 с практически постоянной температурой. В этой зоне температура близка к температуре диссоциации CrN. В начале этой зоны образуется некоторое количество CrN достаточное для разогрева до температуры диссоциации CrN. Дальнейшее образование CrN зависит от теплоотвода. Потери тепла в окружающее пространство обеспечивают возможность продолжения реакции. Примерное равенство количества тепла, отводимого из зоны реакции и тепла выделяемого при образовании CrN, обеспечивает постоянство температуры. Скорость реакции определяется скоростью теплоотвода. По мере расходования Cr_2N , а также из-за торможения реакции продуктом (образование слоев CrN между Cr_2N и азотом), скорость реакции снижается, и скорость тепловыделения от реакции становится меньше скорости теплоотвода. Температура зоны реакции начинает снижаться. В зоне 6 скорость теплоотвода выше скорости тепловыделения, но еще продолжается дореагирование с уменьшающейся скоростью. В зоне 7 происходит практически инертное остывание. Аналогичные температурные профили наблюдались при других давлениях азота.

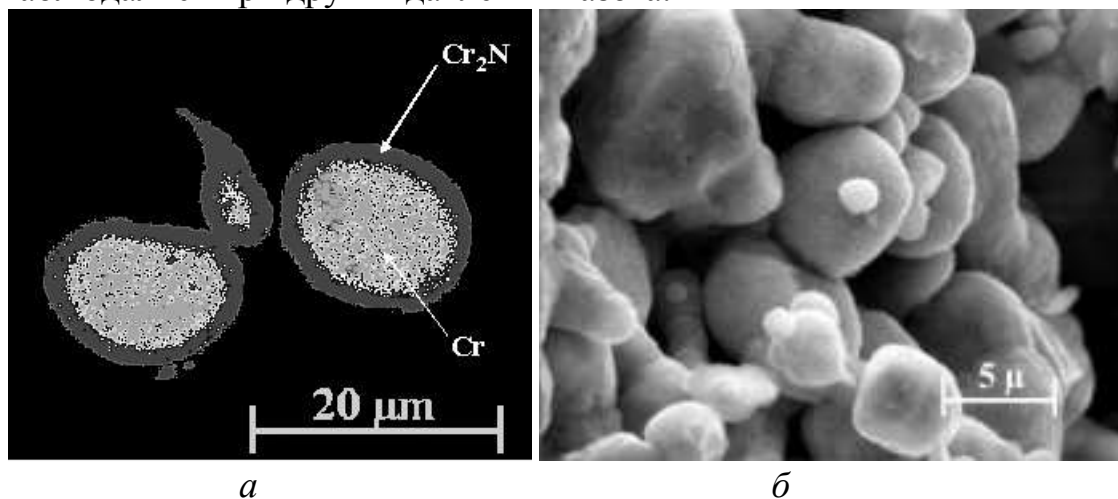


Рисунок 4 - Микроструктуры образца с остановленным фронтом горения (закаленного) на удалении 5 мм от остановленного фронта горения. образование сплошного слоя продукта на частице хрома. а – оптический микроскоп ($\times 1000$), б – растровый микроскоп ($\times 3000$).

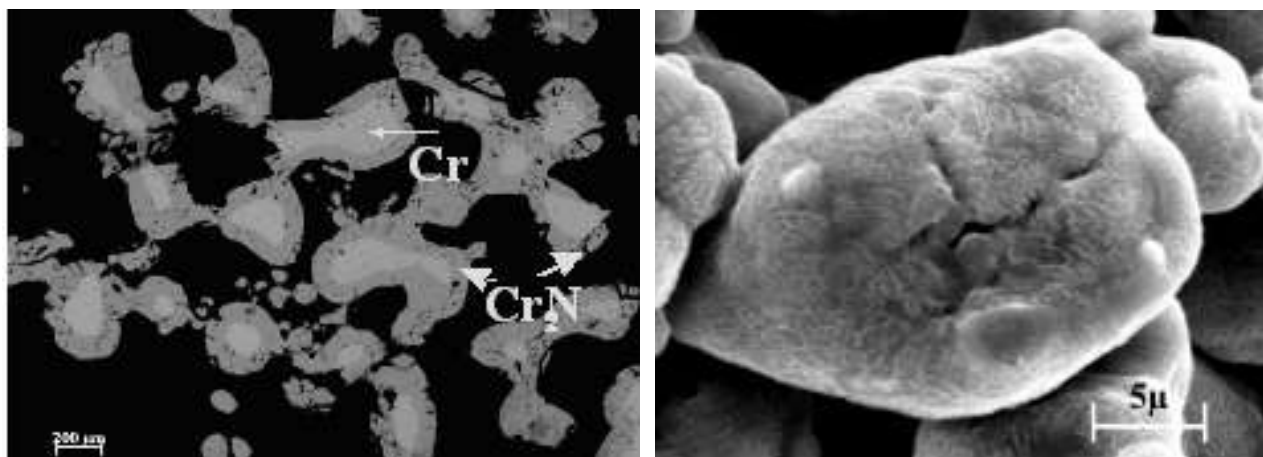


Рисунок 5 - Микроструктуры образца с остановленным фронтом горения (закаленного) на удалении 20 мм от остановленного фронта горения а – оптический микроскоп ($\times 200$), б – растровый микроскоп ($\times 3000$).

Далее рассматривается рост фазы продукта на частицах хрома. Показано, что реакция начинается с образования сплошного слоя фазы Cr_2N (рис. 4). После достижения пленками Cr_2N определенной критической толщины, происходит их растрескивание и отслаивание, обусловленное увеличением объема материала при образовании продукта. Частицы, радиус которых не превышает удвоенной критической толщины, не претерпевают разрушения поверхностных слоев (рис. 5). Рост фазы CrN происходит преимущественно после разрушения слоев Cr_2N . Растрескивание способствует ускорению реакции азотирования

Приведены результаты изучения синтеза при использовании порошков хрома с различным распределением частиц по размерам. Исходный порошок разделили на четыре фракции по дисперсности. Распределения частиц порошка по размерам для каждой фракции приведены на рис. 6-9. Показано, что скорость образования продукта, скорость распространения зоны реакции, конечная глубина превращения, минимальные диаметр и давление, при которых возможно горение заметно отличаются для различных фракций. Различные партии, производимого промышленностью, порошка хрома имеют разное распределение частиц по размерам. Полученные в настоящей работе зависимости позволяют прогнозировать скорость распространения фронта реакции и глубину превращения для порошков хрома с различным распределением по дисперсности.

Далее приведены закономерности синтеза при использовании в качестве исходных порошков, полученных измельчением хромалюминиевой лигатуры, содержащей помимо хрома 6% алюминия. Этот порошок является значительно более дешевым сырьем для получения нитридов хрома, чем порошок ПХ1С. Азотированный хромалюминиевый сплав в некоторых приложениях (например, в проводящих компаундах) может использоваться вместо чистых нитридов хрома. Тепловой эффект образования из элементов AlN (319,6

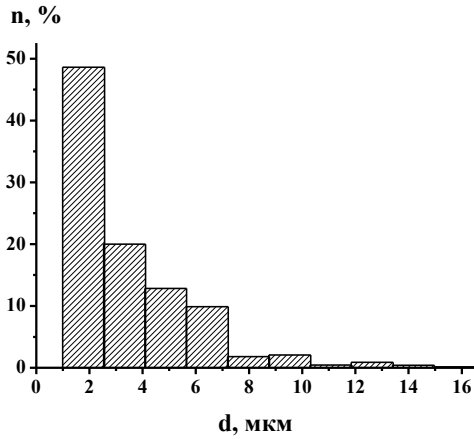


Рисунок 6 – Распределение частиц по размерам.
Фракция 1.

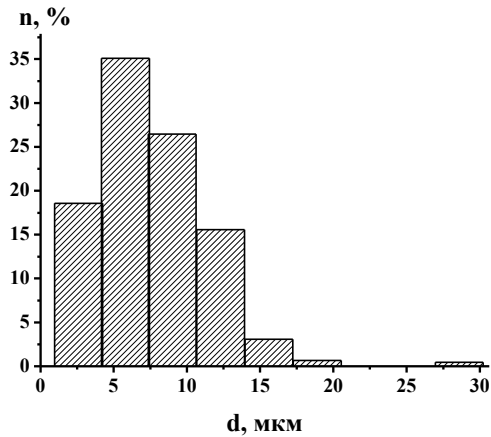


Рисунок 7 – Распределение частиц по размерам.
Фракция 2.

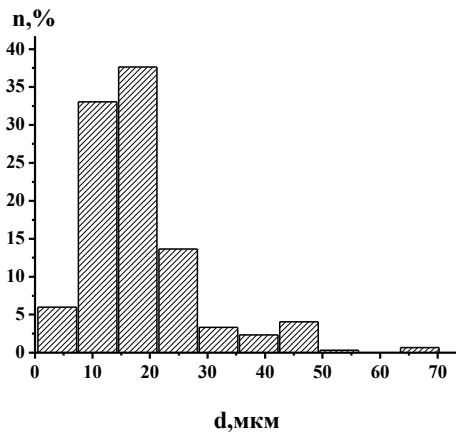


Рисунок 8 – Распределение частиц по размерам.
Фракция 3.

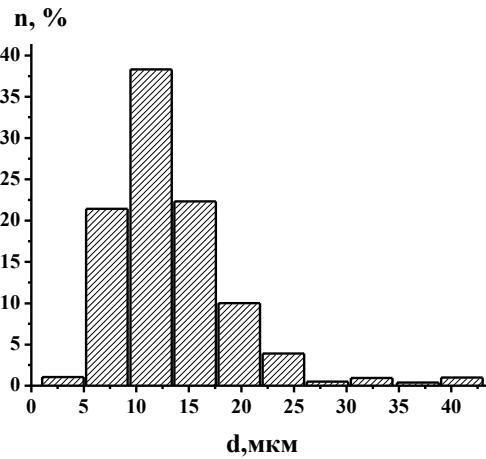


Рисунок 9 – Распределение частиц по размерам.
Фракция 4.

кдж/моль) выше, чем тепловые эффекты образования из элементов нитридов хрома (Cr_2N – 105,3 кдж/моль, CrN – 117,9 кдж/моль). По этой причине температуры горения сплава хрома с алюминием выше температур диссоциации CrN . Во фронте горения не происходит образования CrN .
 кдж/моль) выше, чем тепловые эффекты образования из элементов нитридов хрома (Cr_2N – 105,3 кдж/моль, CrN – 117,9 кдж/моль). По этой причине температуры горения сплава хрома с алюминием выше температур диссоциации CrN . Во фронте горения не происходит образования CrN .
 Эта фаза может образоваться только на стадии остывания при понижении температуры. В структуре продуктов обнаруживаются сегрегации белой фазы (рис. 10 а). По результатам ИК-спектроскопии (рис 10 б) - это AlN .

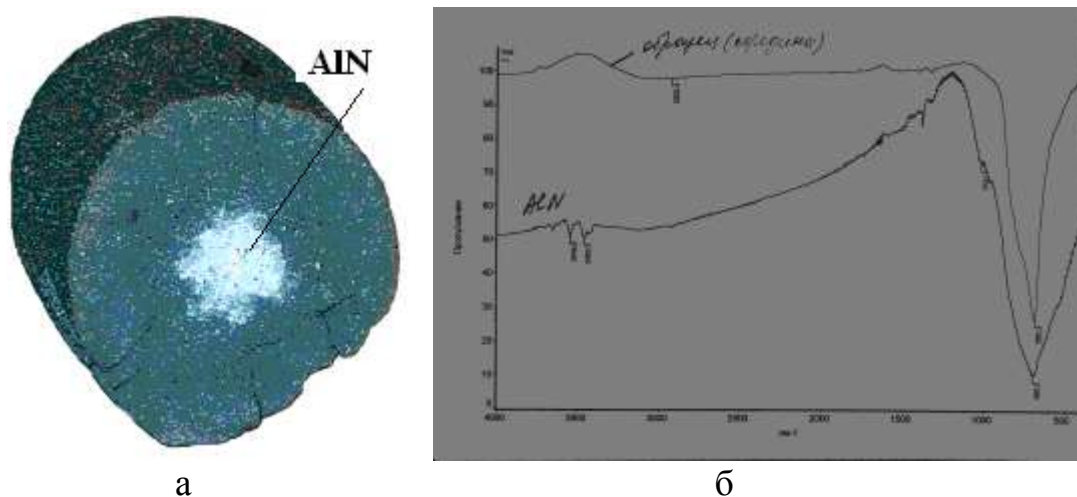
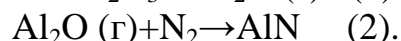
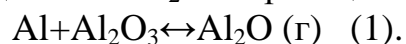


Рисунок 10 - (а) - Продукт горения хромалюминиевого сплава в азоте); (б)- 1 - ИК-спектр «белой» фазы, 2 - ИК-спектр нитрида алюминия полученного в ИСМ РАН.

Образование сегрегаций можно объяснить, используя литературные данные. При повышении температуры в зоне реакции происходит взаимодействие алюминия с кислородом, содержащимся в окисных пленках, с образованием летучего соединения Al_2O по реакциям



Al_2O переносится потоком, фильтрующегося азота, от периферии к центру и там концентрируется, соединяясь с азотом. Нитрид алюминия осаждается из газовой фазы. Микроструктура продукта горения хромалюминиевого сплава в азоте приведена на рис. 11.

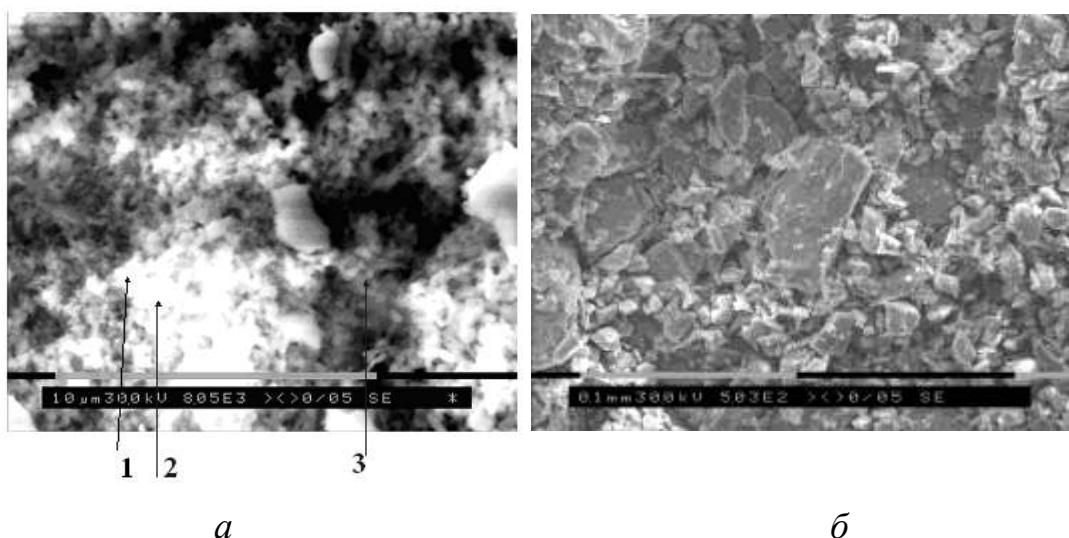


Рисунок 11 - Продукт горения сплава хрома с 6 мас.% алюминия: а - Белый участок 1 - Al-46,22 ат. % - Cr-53,78 ат. %; 2 - Al-51,07 ат. % - Cr-38,93 ат. %, 3 - Al-2,8 ат. % Cr-97,2 ат. %; б – темный участок. Растровый микроскоп.

Проведенные исследования позволяют получать нитриды хрома в лабораторных условиях.

Четвертая глава посвящена изучению синтеза образцов большого (больше 0,6 м) диаметра. Увеличение размеров образцов требуется при переходе к опытно-промышленным и промышленным масштабам. При синтезе в реакторе образцов диаметром более 60 мм наблюдалась неоднородность макроструктуры продуктов, не встречавшаяся при лабораторных исследованиях на образцах диаметром до 30 мм. Причиной неоднородности является переход горения в поверхностный режим, при котором зона реакции распространяется преимущественно по поверхности образца

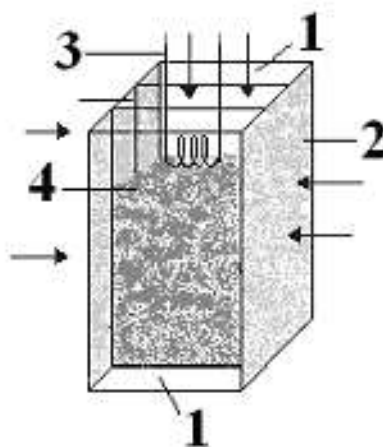


Рисунок 12 - экспериментальная сборка для изучения поверхностного горения

Приводятся экспериментальные результаты изучения синтеза в условиях двумерной фильтрации. Процесс осуществляли в специальной сборке (рис. 12) изготовленной в виде призмы с газопроницаемыми боковыми поверхностями - (2) и прозрачными передней и задней стенками - (1), позволяющими наблюдать за перемещением зоны реакции (3 - поджигающая спираль, 4 - порошок, стрелки показывают направление движения азота).

Фронт реакции первоначально распространяется практически как плоский. (рис. 13). Затем боковые участки фронта начинают обгонять центральную часть. В центре образуется впадина, и фронт горения начинает распространяться преимущественно вдоль боковых граней. Центральная часть фронта при этом практически не перемещается. После того как боковые участки достигают основания образца, происходит движение этих участков фронта к центру.

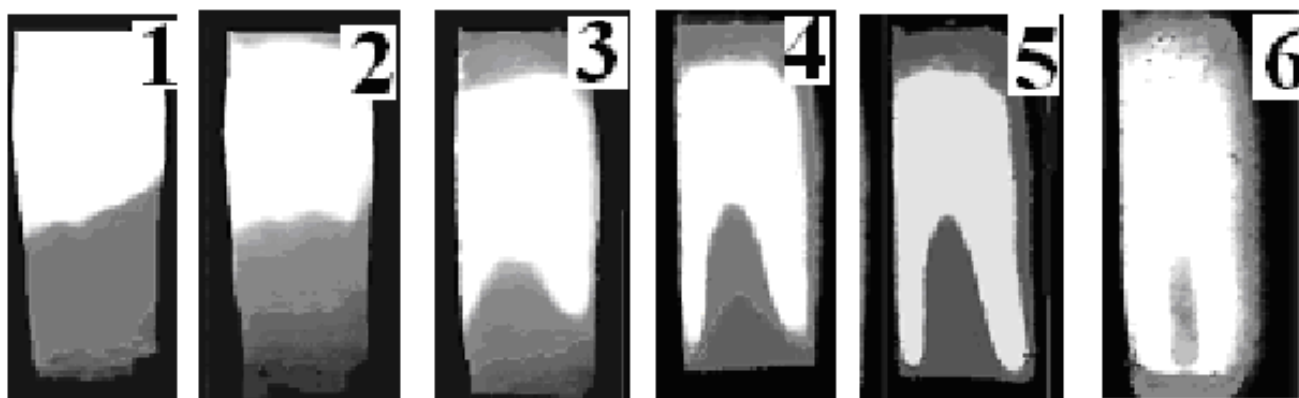


Рисунок 13 - кадры видеосъемки поверхностного горения. Давление азота 3 МПа

. При этом фильтрация азота к фронту реакции происходит в основном через прогретые продукты, что должно приводить к повышению температуры в зоне реакции. Для образцов подобных показанному на рис. 12 предложен модифицированный критерий перехода к поверхностному режиму распространения зоны реакции - (4) вместо известного - (3).

$$\Pi = \frac{16G}{\pi^2} \frac{\omega h}{K_f P_0^2} > 1 \quad (3).$$

$$B \frac{\omega}{K_f P_0^2} \frac{1}{\ln \left(\frac{L-x_0}{h} + \sqrt{1 + \left(\frac{L-x_0}{h} \right)^2} \right)} > 1. \quad (4).$$

Где: w – массовая скорость горения. K_f – коэффициент фильтрации, P_0 – давление, h – половина ширины образца, L – длина образца, x_0 – длина сгоревшей части образца, G , B – константы.

Критерий (4) учитывает влияние длины образца. Зависимость условия перехода к поверхностному режиму горения от длины несгоревшей части образца ($L-x_0$) подтверждается видеосъемками горения порошка хрома в приведенной на рис. 5 сборке при разных давлениях.

На образцах цилиндрической формы диаметром 60 мм измеряли температуру реакции в центре и на периферии (6÷7 мм от внешней поверхности). Максимальная температура в центре образца выше, чем температура на периферии при всех использованных давлениях азота. Температура в центре горящего образца превышает температуру диссоциации нитрида CrN, из чего следует, что в центре образцов в зоне реакции не может образовываться нитрид CrN и разогрев определяется реакцией образования нитрида Cr₂N, теплом, переносимым потоками азота, фильтрующегося через нагретые поверхностные слои, а также выделением запасенной во фронте горения энтальпии.

Таблица 1 – Сравнение температур горения в центральной части и на периферии при горении образцов диаметром 60 мм из порошка хрома.

Давление азота, МПа	Температура горения, °С		Температура диссоциации CrN	«Сверх-адиабатический перегрев» в центре
	в центре	на периферии		
1	1430	1230	1240	185
4	1510	1370	1380	265
8	1620	1480	1480	375

В последнем столбце таблицы приведены значения «перегрева» во фронте сверх «термодинамически определенной» температуры. В данном случае «термодинамически определенной» адиабатической температурой горения считалась адиабатическая температура реакции образования Cr_2N (1245 °С). «Перегрев» увеличивается с ростом давления.

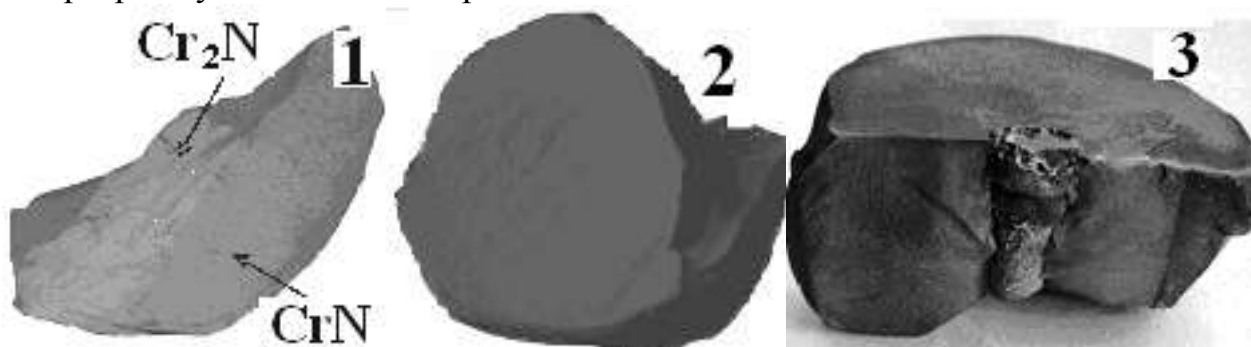


Рисунок 14 - Изломы образцов диаметром 110 мм из порошка хрома, проазотированных при давлениях: 1 - 2 МПа, 2 – 4 МПа, 3 – 10 МПа.

Изучение синтеза в условиях неоднородной фильтрации позволило объяснить одну особенность, проявившуюся при изготовлении на опытном участке партии нитрида хрома. А именно – в центральной части некоторых образцов диаметром 80÷110 мм, сгоревших в реакторе СВС-8, наблюдались проплавленные участки. Фазовый состав расплавленной части в основном представлен фазами Cr_2N и Cr. Среднее содержание азота в расплавленной части равно 5%. Согласно диаграмме состояний системы Cr-N, единственная эвтектика соответствует содержанию азота ~4 мас. % и температуре 1640 °С. Однако, эта температура на 130°С выше, чем температура диссоциации нитрида CrN при данном давлении и, следовательно, теоретически не может быть достигнута при послойном режиме распространения зоны реакции. Представленные выше результаты изучения поверхностного режима распространения зоны реакции позволяют считать, что плавление происходит благодаря переходу синтеза в поверхностный режим с последующим движением поверхностных фронтов реакции к центру. Приводятся результаты изучения синтеза нитрида хрома в реакторе СВС объемом 0,02 м³. Приводятся

зависимости от давления скорости распространения зоны горения и глубины превращения. Из-за перехода синтеза в поверхностный режим, макроструктура продукта становится неоднородной (рис.14). Отмечены два типа неоднородностей. Первый - образование в центральной части зоны, состоящей только из фазы Cr_2N (рис. 14 - 1). Второй тип неоднородности - характеризуется уменьшением глубины превращения в центральной части из-за образования жидкой фазы (рис. 14 - 3). Первый тип встречается при пониженных давлениях, а второй при повышенных. Однородный практически однофазный продукт (рис 14 - 2) получается в узком интервале давлений. Этот интервал зависит от диаметра образцов. Для диаметра 0,11 м однородный продукт получается при давлениях 3,5-4,5 МПа. Фрагмент рентгенограммы такого продукта приведен на рис. 17. Микроструктура такого образца приведена на рис. 18.

Результаты исследований необходимо учитывать при проектировании реакторов для СВС нитридов хрома.

В пятой главе описан технологический процесс получения нитридов хрома. Технологическая схема представлена на рис. 15. Опытные партии нитридов получали на технологическом участке синтеза нитридов Отдела структурной макрокинетики СО РАН (рис. 16).

Приводится описание участка и производительность оборудования. Проведена оценка себестоимости нитридов хрома получаемых СВС методом. Себестоимость (946,29 руб. за 1 кг) значительно ниже рыночной цены на известные аналогичные материалы (25901,48 руб. за 1 кг).

Приводятся результаты изучения физико-химических свойств продуктов синтеза и пример их использования при наплавке.

Термогравиметрические измерения показывают (рис. 19), что масса нитрида хрома слабо изменяется при нагреве до 800 °С. Сравнение с результатами термогравиметрии нитрида титана, нитрида алюминия (реактивы марки ч) и карбонитрида титана ($\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ – получен СВС-методом), показывает, что нитрид хрома обладает более высокой стойкостью к окислению на воздухе. Стойкость к окислению продукта, содержащего нитрид алюминия, ниже стойкости чистого нитрида хрома, что соответствует литературным данным.

Прочность σ и коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} нитридов хрома определяли методом вдавливания алмазного индентора. Литературные данные по этим величинам отсутствуют. Брикетты синтезированного продукта обладают пористостью 30-50 %, прочностью на сжатие - 2 - 5 МПа. Результаты исследования физико-химических свойств показали, что полученные по предлагаемой технологии нитриды хрома не уступают по своим свойствам нитридам хрома, полученным другими способами

Результаты исследования физико-химических свойств показали, что полученные по предлагаемой технологии нитриды хрома не уступают по своим свойствам нитридам хрома, полученным другими способами

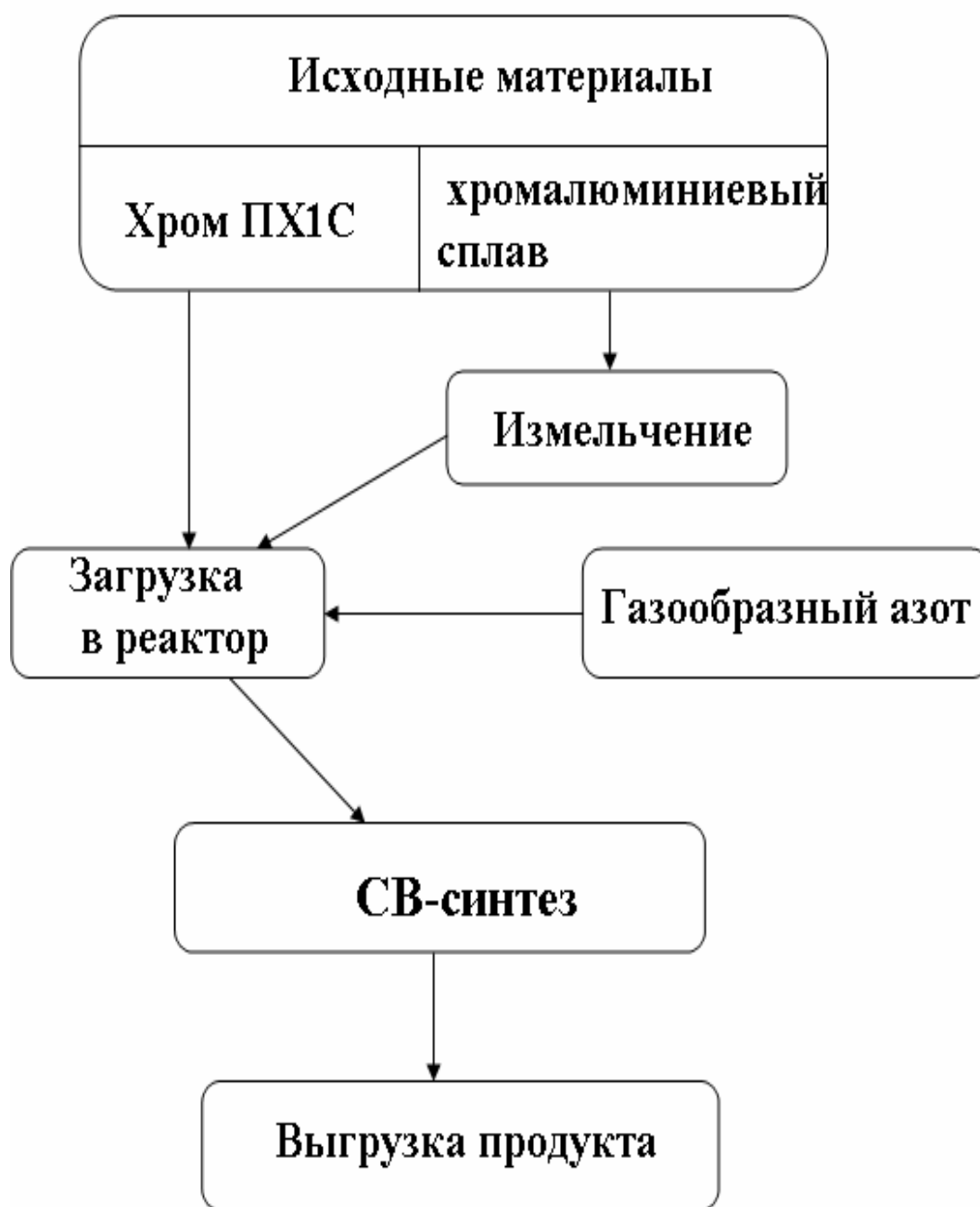


Рисунок 15 – Технологическая схема получения нитрида хрома методом СВС.

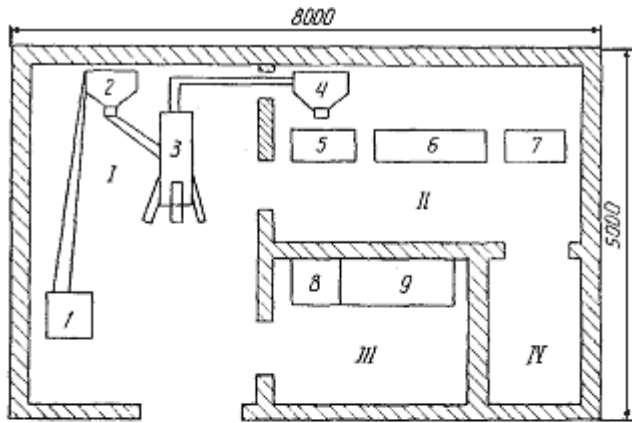


Рисунок 16 - Схема технологического участка синтеза нитридов

- I. участок приготовления порошка;
 1. щековая дробилка; 2. бункер;
 3. пневмоизмельчитель;
 4. бункер-накопитель; II. участок синтеза,
 5. загрузочный стол; 6. реактор;
 7. разгрузочный стол; III. пультовая;
 8. пульт управления измельчением;
 9. пульт управления реактором;
 IV. склад готовой продукции

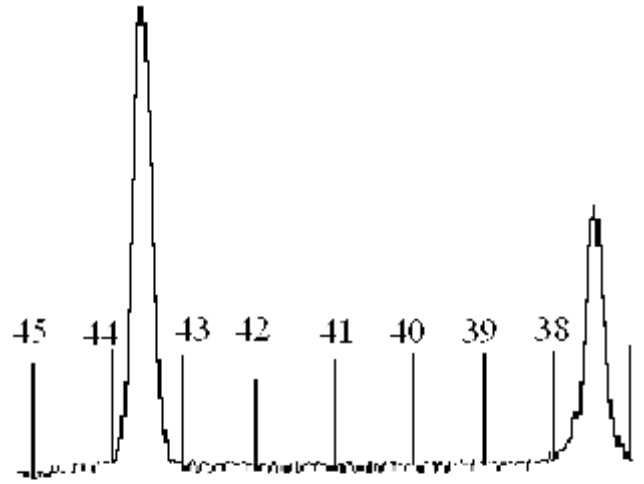


Рисунок 17 - Фрагмент рентгенограммы (излучение Cu) продукта горения в азоте порошка хрома при давлении 4 МПа. - Отсутствуют отражения других фаз кроме CrN .

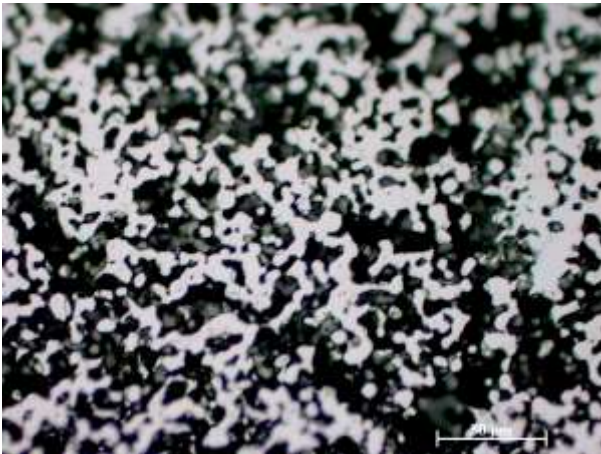


Рисунок 18 - Микроструктура продукта горения в азоте порошка хрома при давлении 4 Мпа $\times 300$.

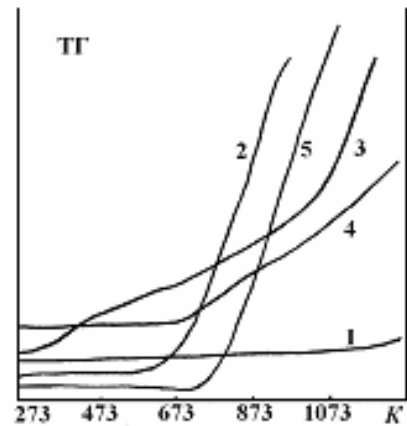


Рисунок 19 - ТГ нитридов 1 - CrN -СВС (20 мас. % азота), 2 - TiN , 3 - AlN , 4 - $CrAlN$ СВС (4 мас. % Al), 5 - $TiCN$.

Таблица 2 Сравнение свойств полученных нитридов с известными значениями.

	CrN		Cr ₂ N	
	Полученный методом СВС	Известные значения	Полученный методом СВС	Известные значения
Параметр решетки, нм	a=0.415	a=0,4148	a=0.480 c=0.447	a=0.4806÷0.476 c=0.4479÷0.444
Микротвердость, ГПа	10,8±0,62	10,72±0,91	14,4±0,54	15,40±0,48
Модуль Юнга, ГПа	185,79	323,0	228,85	313,0
σ (прочность), ГПа	2,28±0,63	Н.д	3,41±0,68	Н.д
K _{1C} , МПа×м ^{0,5}	0,811±0,098	Н.д	1,33±0,04	Н.д
Н.д. – нет данных				

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Переход синтеза в неустойчивый режим, сопровождающийся разрушением образцов, не позволяет использовать исходный порошок в виде прессованных заготовок. Необходимо помещать шихту в газопроницаемую металлическую оболочку.

2. Азотирование в режиме СВС в атмосфере азота порошка хрома насыпной плотности позволяет получать продукт, состоящий из CrN и Cr₂N.

3. Температуры саморазогрева при синтезе нитрида хрома ограничены температурой диссоциации CrN для данного давления.

4. Тепловыделение при синтезе нитрида хрома происходит стадийно.

Первая стадия определяется тепловыделением при образовании Cr₂N (105,3 кдж/моль), - вторая тепловыделением при образовании CrN (117,9 кдж/моль).

5. Установлено, что распределение частиц исходного порошка по размерам оказывает заметное влияние на параметры процесса и качество конечного продукта. Полученные в настоящей работе зависимости позволяют прогнозировать скорость распространения фронта реакции и глубину превращения для порошков хрома с различным распределением по дисперсности.

6. Температура саморазогрева при послойном режиме распространения зоны реакции ниже температуры самой низкотемпературной эвтектики в системе Cr-N, поэтому синтез происходит в твердой фазе

7. На начальной стадии азотирования на частицах исходного порошка образуется сплошная пленка фазы Cr₂N, и синтез протекает посредством диффузии компонентов через слой продукта. При увеличении толщины слоя нитрида до определенной величины происходит ее разрушение. Причиной разрушения пленки продукта являются различие удельных объемов исходного

материала и продукта, а также различие коэффициентов термического расширения.

8. Прямыми визуальными методами установлено, что при увеличении диаметра образца наблюдается переход от послойного к поверхностному режиму распространения зоны реакции. Реакция протекает в относительно узком поверхностном слое, затем поверхностные зоны реакции движутся к центру образца. Такой режим распространения может привести, в зависимости от давления, либо к значительному росту температуры в зоне реакции и расплавлению продукта, либо к образованию в центральной части участка состоящего из фазы Cr_2N .

9. Показано, что переход к поверхностному режиму зависит от длины образца. Установлено измененное выражение для критерия перехода к поверхностному режиму, учитывающее конечность длины образца.

10. Хромалюминиевая лигатура марки Х 60А, содержащая 5-6 мас. % алюминия, предлагается в качестве более дешевого сырья для получения нитридов хрома методом СВС.

11. При горении в порошка сплава хрома с 5-6 мас.% алюминия температура реакции выше температуры диссоциации CrN . Нитрид CrN во фронте зоны реакции не образуется, а может образовываться только при остывании образца.

12. По результатам исследования получены опытные партии нитрида хрома и азотированного хрома с добавкой нитрида алюминия.

Лабораторные и промышленные испытания показали пригодность полученных материалов для использования в различных технологиях.

Публикации по теме диссертации

1. Браверман Б.Ш. Горение хромовых сплавов в азоте. Самораспространяющийся высокотемператур-ный синтез. //Сборник, Томск, 1991. С. 187-195.

2. Braverman B.Sh., Ziatdinov M.Kh., Maximov Yu.M. SHS of Chromium Nitrides: Manufacturing and Properties. /4-th International Symposium on SHS. Book of Abstracts Toledo, Spain, 1997. p. 52.

3. Braverman B.Sh., Ziatdinov M.Kh., Maximov Yu.M. About Mechanism of Chromium Nitriding in Combustion. /5-th International Symposium on SHS. Book of Abstracts, Russia, 1999. p. 118.

4. Браверман Б.Ш., Зиятдинов М.Х., Максимов Ю.М. Горение хрома в азоте //ФГВ, 1999, т. 35, № 5. С. 50-52.

5. Браверман Б.Ш., Зиятдинов М.Х., Максимов Ю.М. О сверхадиабатическом разогреве при горении хрома в азоте. //ФГВ, 1999, т. 35, № 6. С.40-45.

6. Braverman B.Sh., Ziatdinov M.Kh., Maximov Yu.M. About Mechanism of Chromium Nitriding by SHS method.//_Int. J. on SHS, 2000, № 2. p. 217-222.

7. Braverman B.Sh., Ziatdinov M.Kh., Maximov Yu.M. Surface Combustion of Chromium in Nitrogen. /6-th International Symposium on SHS. Book of Abstracts, Haifa, Israel. (SHS-2001). p. 78.
8. Браверман Б.Ш., Зиятдинов М.Х., Максимов Ю.М. О нетепловой природе нестационарности при горении хрома в азоте //ФГВ, 2002, т. 38, №1. С. 43-46.
9. Браверман Б.Ш., Лепаква О.К., Сараев Ю.Н., Полнов В.Г., Макарова Л.И., Козлов А.В., Кирилова Н.В. Получение нитрида хрома и его использование для изготовления высокоазотистых покрытий. //Сварочное производство, 2000, № 12. С. 8-10.
10. Браверман Б.Ш., Зиятдинов М.Х., Максимов Ю.М. О горении пористых образцов в условиях неоднородной фильтрации. //ФГВ, 2002, т.38, № 4, С. 49-52.
11. Браверман Б.Ш., Зиятдинов М.Х., Максимов Ю.М. Азотирование порошков хрома в условиях неоднородной фильтрации. //Труды всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии технологии неорганических материалов» Москва, 24-27 июня 2002 г. С. 47-49.
12. Braverman B.Sh., Salamatov V.G., Ziatdinov M.Kh., Maximov Yu.M. The Effect of Sample Size on the Transition to Surface Combustion. /VII International Symposium on SHS. Cracow, July 6-9, 2003. Book of abstracts. p. 13.
13. Braverman B.Sh., Maximov Yu.M. Concentration of Thermal Energy in Filtration Combustion of Metal Powders. //Progress in Combustion and Detonation. Zeldovich Memorial. ed. by A.A Borisov and oth. Torus Press. 2004, p. 214-215.
14. Максимов Ю.М., Чухломина Л.Н., Браверман Б.Ш. Синтез азотсодержащих металлов и сплавов в режиме горения. XIII //Симпозиум по горению и взрыву. Черногоровка 7-11 февраля 2005 г. тезисы докладов, С. 70.
15. Браверман Б.Ш., Лепаква О.К., Максимов Ю.М. Особенности роста нитридных слоев при СВС нитридов хрома. //Известия ВУЗов Цветная металлургия. №3, 2008 г. С. 59-62.
16. Браверман Б.Ш. Масштабный эффект при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе нитридов хрома. //Известия высших учебных заведений серии «Химия и химическая технология». В печати.
17. Патент СССР № 417890, МПК В 22 F 9/16. Способ получения нитрида хрома. / Браверман Б.Ш., Зиятдинов М.Х., Максимов Ю.М. опубл. Бюл. №4 28.02 1994.
18. Патент РФ № 2075870, Способ получения азотированного феррохрома. /Зиятдинов М.Х., Браверман Б.Ш., Максимов Ю.М., Чернега Н.И., Галкин М.В. опубл. Бюл. №8, 1997 г.