

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНО-ХРОМОВЫХ КАРБИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОВ КАЛЬЦИЯ

П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид, О.М. Милосердова.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
yu_group@ism.ac.ru

Ключевой проблемой для современной техники является создание новых материалов с высоким уровнем свойств и технологий их изготовления. Для увеличения ресурса машин и механизмов необходимо использовать тугоплавкие, высокотвердые и износостойкие материалы, такие как карбиды хрома, титана, а также композиционные материалы на их основе. Как правило, карбидную керамику изготавливают методами порошковой металлургии в высокотемпературных установках. Порошковая керамика служит исходным материалом для изготовления деталей машин и механизмов. Наиболее эффективным способом повышения ресурса деталей является нанесение защитных покрытий различными методами: плазменное, детонационное, магнетронное напыление, газопламенная, индукционная, электродуговая, электроискровая, лазерная наплавка, диффузионное насыщение и др. Тугоплавкие соединения хрома Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 и обладают полезными для решения технических задач свойствами: высокие твердость, прочность, износостойкость, жаростойкость, коррозионная стойкость [1] и широко используются в практике для создания защитных покрытий [2, 3]. В системе Ti–Cr–C, существует большое количество фаз, из которых наиболее важными для практического использования являются TiC и Cr_3C_2 . Наибольший интерес для исследований представляет их сочетание в различных соотношениях. Растворимость Cr_3C_2 в TiC при 1700 °C составляет 30%. Микротвердость карбида титана ($3000 \text{ кг}/\text{мм}^2$) увеличивается при содержании хром карбида 30% до $4000 \text{ кг}/\text{мм}^2$ [4–6].

Для получения карбида хрома методом СВС ранее использовались смеси на основе оксидов хрома (Cr_2O_3 и CrO_3). От CrO_3 было решено отказаться вследствие его токсичности [7] и термической нестабильности. Ранее была показана возможность использования хроматов кальция CaCrO_4 и CaCr_2O_7 для получения методом СВС-металлургии карбидов и боридов хрома [8]. Для получения титано-хромового карбида в смесь вводится TiC или TiO_2 . В данном исследовании будет использоваться оксид

титана. Известно, что оксид титана не восстанавливается полностью при использовании алюминия в качестве восстановителя. Для увеличения полноты восстановления часть алюминия заменили кальцием. Для исследований были выбраны 2 системы:

- 1) $\text{CaCrO}_4 + \text{Al} + \text{C} = \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$
- 2) $\text{TiO}_2 + (70\% \text{ Al} / 30\% \text{ Ca}) + \text{C} = \text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$

Термодинамический расчет проводили варьируя (α), $\alpha = (M_2 / (M_1 + M_2)) \times 100\%$, где M_1 масса смеси (1), M_2 масса смеси (2). Результаты расчета приведены на рис. 1.

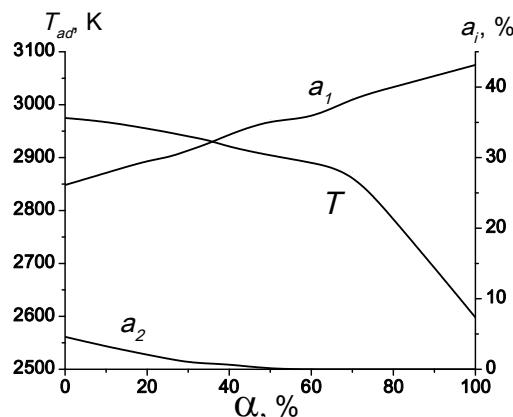


Рисунок 1. Влияние α на расчётную адиабатическую температуру (T_{ad}), массовые доли металлических (a_1) и газообразных (a_2) продуктов химической реакции.

Из рисунка видно, что увеличение доли смеси (2) сначала приводит к плавному снижению температуры горения до $\alpha = 70\%$, а затем к резкому падению до 2600 К при $\alpha = 100\%$. Выход газообразных продуктов горения незначителен и снижается до 0 при $\alpha = 50\%$. Выход целевого продукта увеличивается с ростом α .

Эксперименты, проведенные при $\alpha = 30\%$ (расчетное соотношение карбидов в конечном продукте 60% $\text{Cr}_3\text{C}_2/40\% \text{TiC}$), показывают, что смесь горит, но фазового разделения не происходит. Для интенсификации процесса горения в смесь добавлялась высокоэкзотермическая добавка $3\text{CaO}_2 + 2\text{Al} = 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, что привело к получению литого продукта. Рентгенографический анализ, показал, что продукт состоит преимущественно из фазы $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{C}$ (рис. 2).

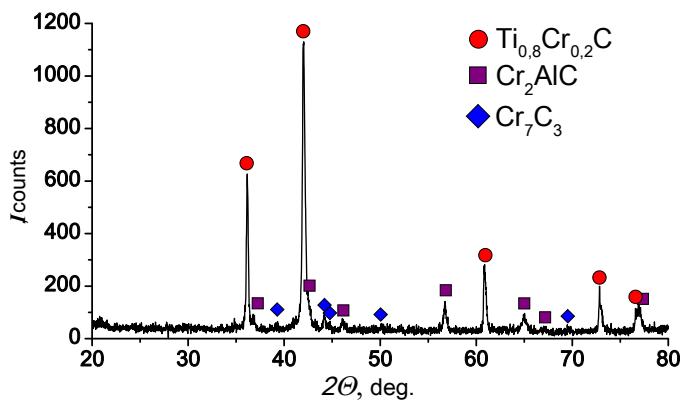


Рисунок 2. Рентгенограмма продукта, полученного при $\alpha = 30\%$.

Хроматы кальция CaCrO_4 и CaCr_2O_7 могут использоваться для получения карбидов в системе Ti–Cr–C. Для смесей на основе CaCrO_4 необходимо использование высокоэкзотермической добавки $\text{CaO}_2 + \text{Al}$, в смесях на основе CaCr_2O_7 – энергетики смеси достаточно для получения продукта в литом виде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00804.

Литература

- [1] В.В. Руднева, Г.В. Галевский. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 2, (2007) 59 – 63.
- [2] J.M. Guilemagy, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti. Corrosion science, 48, (2006), 2998–3013..
- [3] В.Н. Коржик, А.Л. Борисова, В.В. Попов, М.В. Коломыцев, А.А. Чайка, В.И. Ткачук, Н.В. Вигилианская. Автоматическая сварка, 12, (2014)
- [4] Р. Киффер и Ф. Бенезовский. Твердые материалы. Перев. с нем. Изд-во «Металлургия», 1968, 384 с.
- [5] В.В. Руднева, Г.В. Галевский. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. № 3, (2007) 67–70.
- [6] В.В. Руднева, Г.В. Галевский. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. № 4, (2007) 20–24.
- [7] K. Salnikow and A. Zhitkovich, Chem. Res. Toxicol., 21, (2008) 28–44.
- [8] П.А. Милосердов, В.И. Юхвид, В.А. Горшков, О.М. Милосердова. Международная конференция «СВС-50», 20–21 ноября 2017 г., г. Черноголовка, сборник материалов, стр. 151.