

ГОРЕНИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ MoO₃/Al/Si/B

Д.Е. Андреев, Ю.С. Вдовин, В.И. Юхвид, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
*e-mail: yukh@ism.ac.ru

Одним из важнейших достоинств СВС-процессов является способность создавать новые эффективные материалы непосредственно в ходе быстрых химических превращений. Это объясняется необычными условиями синтеза, характеризующимися высокими температурами (4000 °С). Необычные условия синтеза приводят к тому, что физические свойства СВС-продуктов отличаются от таковых аналогичных продуктов, полученных другими методами, т.е., как правило, приходится иметь дело с новыми материалами [1]. Такими материалами могут быть жаропрочные композиционные материалы или суперсплавы.

В предыдущих исследованиях, в рамках европейского проекта "Ultra high temperature materials for turbines" (ULTMAT), методами порошковой металлургии были получены легированные сплавы молибдена с кремнием и бором показавшие рекордно высокие жаропрочность и жаростойкость, по сравнению с никелевыми суперсплавами [2].

Температура плавления композиционных материалов на основе силицидов молибдена с легирующими добавками (Nb, В, С и др.) может превышать 1900 °С. Эти материалы обладают высокой прочностью и стойкостью к окислению, а по температуре на 150° больше по сравнению с никелевыми суперсплавами, а также имеют большой потенциал для реализации в авиационном двигателестроении.

Целью работы являлось получение в режиме горения литых композиционных материалов на основе Mo-Si-B (Mo-96,2%; Si—2,8%; В-1,0%.) методом центробежной СВС-металлургии при атмосферном давлении. Для получения суперсплавов использовались высокоэкзотермические смеси на основе MoO₃/Al/Si/B.

Смеси окислов металлов с алюминием широко используются в СВС-металлургии. Нами была выбрана система компонентов из оксида молибдена и алюминия [3].

Восстановление оксида молибдена описывается следующим уравнением химической реакции:



Для этой системы (1) были проведены расчёты с помощью программы «Thermo».

В таблице 1 представлены суммарные концентрации конденсированных и газообразных продуктов этой системы.

Таблица 1

Тгор., °К	Продукты восстановления, % вес		
	Mo	Al2O3	Газовая фаза
3808	43,5	46,5	10,0

Полученная температура составила $T_r=3808$ К, при 1 атм. Установлено, что данная температура горения, позволяет вводить Si и В, которые будут растворяться в расплаве, образуя литой продукт Mo-Si-B, что соответствует проведению эксперимента.

Для синтеза Mo-Si-B использовали комбинацию высокоэкзотермической ($MoO_3/Al/Si/B$) и низкоэкзотермической ($Mo/Si/B$) смесей. В широком интервале их соотношений (α) температура горения превышает 3000 °С, что позволяет получать продукты горения в литом виде.

В качестве исходных составов были взяты смеси, представленные в таблице 2.

Таблица 2

№ смеси	MoO3	Al	Si	B	Mo
1	71,6	26,5	1,4	0,5	-
2	-	-	2,8	1,0	96,2

В ходе расчётов было установлено влияние соотношения составов №1 и №2 на расчётные температуру (T_r) и состав (a_i) конденсированных (С) и газообразных (G) продуктов горения, рисунок 1.

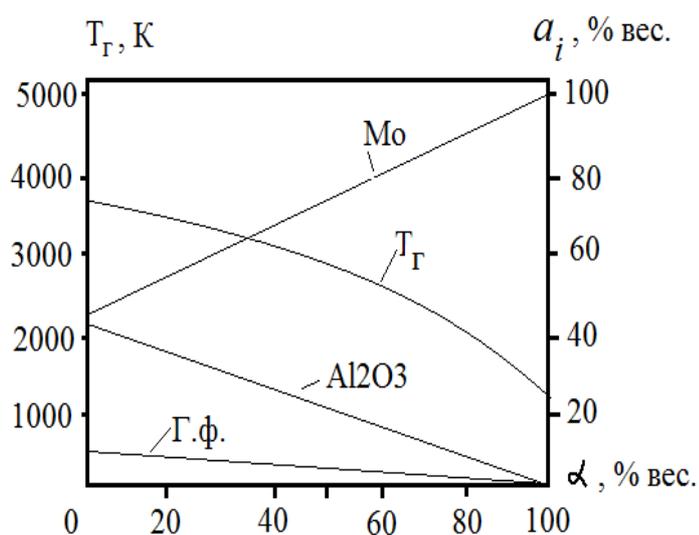


Рис. 1 Влияние соотношения составов №1 и №2 на расчётные температуру (T_r) и состав (a_i) конденсированных (С) и газообразных (G) продуктов горения.

В интервале $\alpha = 0 \div 45\%$ T_r превышает температуру плавления ($T_{пл.}$) для Mo и Al_2O_3 ; для $\alpha \geq 40\%$ в составе конденсированных продуктов появляется Si и B; в интервале $\alpha = 0 \div 45\%$, в конечных продуктах присутствует значительное количество газов (причина разброса при горении).

Высокая температура горения смесей приводит к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении, поэтому для подавления разброса СВС – металлургию осуществляли в центробежной установке под воздействием перегрузки (a/g).

В исследованиях смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром $d=20$ мм (масса смеси $m=15\div 20$ г.) Более подробно, методика проведения экспериментов описана в предыдущих публикациях авторов.

Были проведены две серии экспериментов. В первой серии экспериментов при заданной величине перегрузки варьировали соотношение масс высокоэкзотермического (MoO₃/Al/Si/B) и низкоэкзотермического (Mo/Si/B) составов в исходной смеси (α).

α рассчитывали по формуле: $\alpha = M_2 / (M_1 + M_2) \cdot 100\%$, где M_1 – масса высокоэкзотермического состава (MoO₃/Al/Si/B), а M_2 – масса низкоэкзотермического состава (Mo/Si/B) в исходной смеси. Расчётное содержание целевых элементов (Mo, Si и B) в обоих составах было одинаковым: Mo-96,2; Si—2,8; B-1,0.

Во второй серии экспериментов для состава, выбранного по результатам первой серии, изучено влияние перегрузки (a/g).

В экспериментах определяли линейную скорость горения (u), относительную потерю массы при горении (η_1) и полноту выхода целевых элементов в слиток (η_2). Характеристики рассчитывали по формулам: $u = h/t_r$, $\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100\%$, $\eta_2 = (m/m_p) \cdot 100\%$, где h – высота слоя исходной смеси, t_r – время горения слоя, m_1 и m_2 – массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_p – экспериментальная и расчётная массы слитка.

Из результатов экспериментов следует, что u и η_1 уменьшаются, а η_2 возрастает при увеличении α от 0 до 30% вес., рисунок 2. При $\alpha > 30\%$ полнота выхода целевого продукта в слиток резко снижается. При $\alpha = 75\div 80\%$ наступает предел горения, и далее гравитационная сепарация не происходит. С ростом перегрузки (a) от 1 до 400 g - u и η_2 возрастают, а η_1 заметно уменьшается, рисунок 3.

Из рисунков 2 и 3 следует, что оптимальными значениями для получения литого Mo-Si-B, являются $\alpha = 30\div 40\%$ вес. и перегрузка 300÷400g.

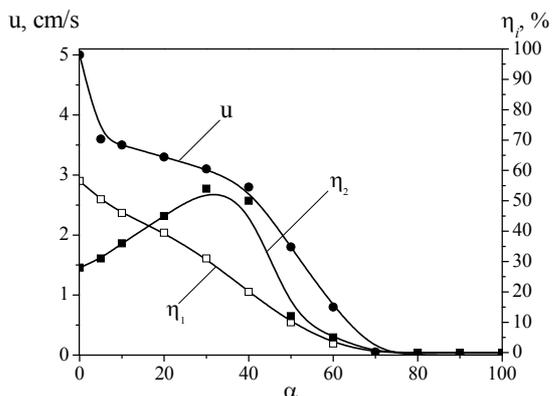


Рис.2 Влияние α на u , η_1 и η_2 при $a/g=40$

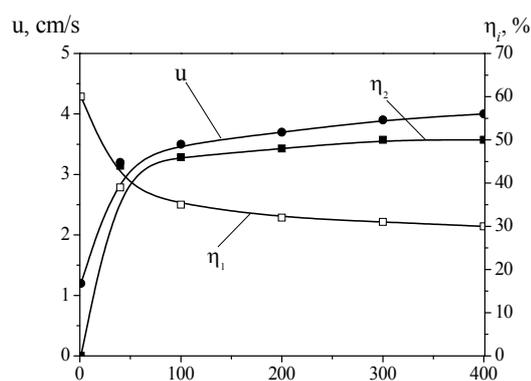


Рис.3 Влияние a/g на u , η_1 и η_2 при $\alpha=30\%$

Продукты горения смеси, полученные в этих условиях представляют собой слиток, чётко разделенный на 2 слоя: нижний слой – это литой Mo-Si-B (целевой продукт), а верхний слой – это оксид Al_2O_3 (шлаковый продукт).

По данным рентгенофазового анализа, композиционный материал Mo-Si-B, содержит три фазы – Mo, Mo_5SiB_2 и Mo_3Si , рисунок 4.

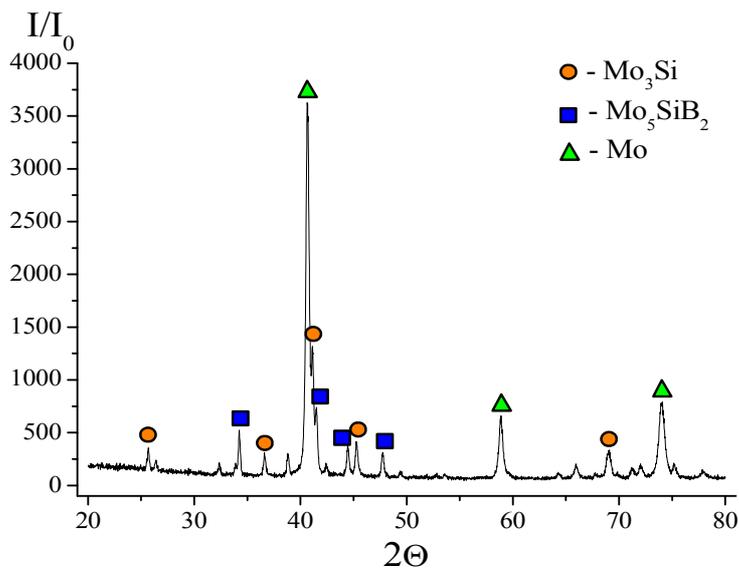


Рис. 4 Рентгенограмма литого Mo-Si-B

Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, в качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). На рисунке 5 (а,б) представлены рентгенограммы двух литых образцов с перегрузкой (g) 40 и 400 соответственно из композиционного материала Mo-Si-B с оптимальным разбавлением $\alpha = 30\%$ вес.

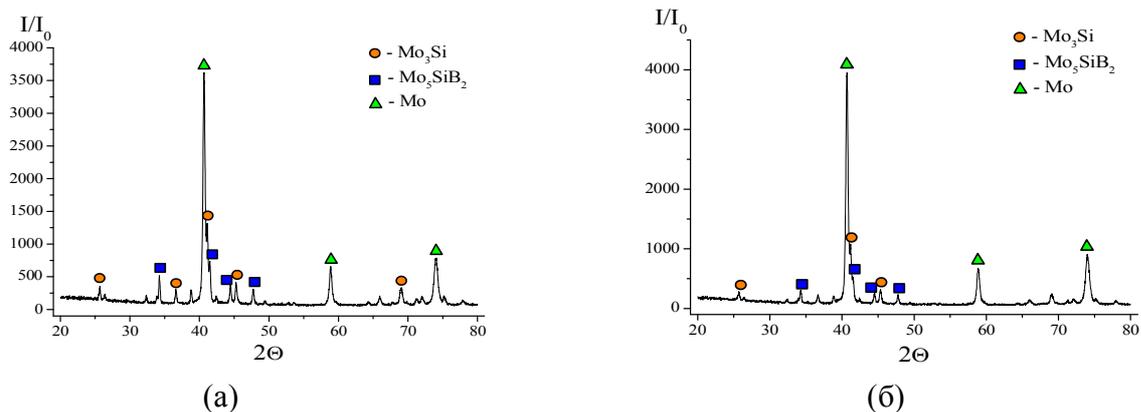


Рис. 5 Рентгенограммы литого Мо-Si-B, $\alpha=30\%$ вес. а) 40 г, б) 400 г

Для определения химического состава и структуры продуктов синтеза использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Представленные микроструктура композиционного материала Мо-Si-B на рисунке 6 и его элементный состав в таблице 3, выявили, что крупные зёрна раствора Мо-Si (зоны 1 и 2 светло-серого цвета) окружены границами, состоящими из Мо-Si-Al (зоны 3 и 4 серого цвета), а в объёме границ имеются включения из Мо-Si-B-Al (зоны 5 и 6 тёмно-серого цвета). Сопоставление данных рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показало, что зоны 1 и 2 представляют собой раствор с решёткой молибдена, зоны 3 и 4 - фазу на основе Mo_3Si , а зоны 5 и 6 фазу на основе Mo_5SiB_2 .

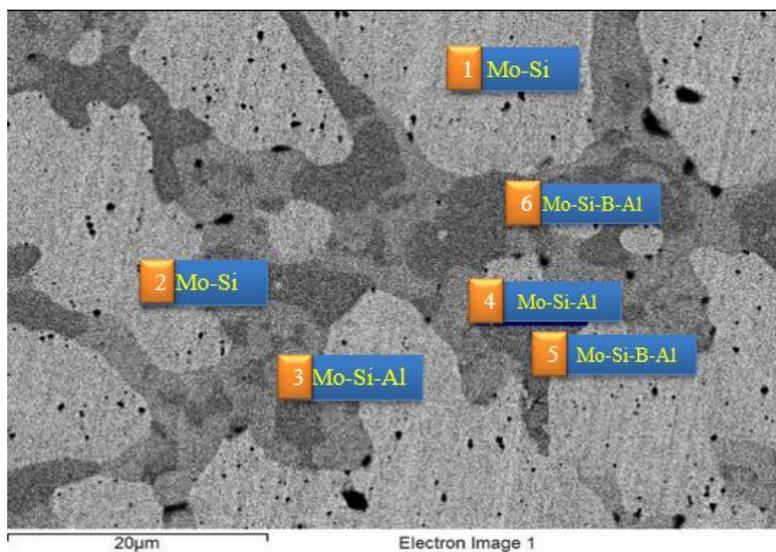


Рис. 6 Структура композита Мо-Si-B, $\alpha=30\%$, $a=400\text{g}$

Таблица 3

№	Mo	Si	B	Al
1	98.1	0.7	-	1.2
2	97.7	1.0	-	1.3
3	92.5	5.8	-	1.7
4	92.5	5.9	-	1.6
5	93.7	4.7	0.9	0.7
6	94.7	4.7	-	0.6

Выводы

1. В режиме горения высокоэкзотермических смесей на основе $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ получены литые композиционные материалы с заданным составом (Mo-96,2%; Si—2,8%; B-1,0%).
2. Показано, что использование интегральных смесей, включающих высокоэкзотермическую ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$) и низкоэкзотермическую (Mo/Si/B) смеси и воздействие на процесс перегрузки позволяет получать силикобориды молибдена, близкие по составу к полученным промышленными методами, которые обладают высокой жаропрочностью и жаростойкостью.
3. Показано, что вариация состава смеси и величины перегрузки позволяет управлять параметрами горения, составом и структурой силикоборидов молибдена.
4. На основе центробежной СВС-металлургии разработан научный подход, позволяющий получать тугоплавкие силикобориды молибдена, перспективные для авиационного двигателестроения.

Литература

- [1] Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Сборник статей под ред. Ю.М. Максимова, Изд-во Том. ун-та, Томск, 1991, с.198.
- [2] S. Drawin, J.F. Justin. Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications. AerospaceLab, 2011, p.13.
- [3] И.С. Гордополова, А.А. Ширяев, В.И. Юхвид. Влияние давления на состав конденсированных и газообразных продуктов горения в системах оксид металла-алюминий. Препринт ИСМАН, 1989, с. 19.