

СВС – МЕТАЛЛУРГИЯ СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ КОНСОЛИДАЦИИ КОМПАКТНОЙ КЕРАМИКИ

В.А. Горшков^{1*}, П.А. Милосердов¹, Д.Д. Титов², В.И. Юхвид¹, И.Д. Ковалев¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

* gorsh@ism.ac.ru

Силициды переходных металлов и их композиции являются перспективными материалами для изготовления деталей и защитных покрытий, испытывающих воздействие механических нагрузок при высокой температуре (1900–2000°С) в агрессивной среде [1–3]. Все существующие в настоящее время способы их получения являются, как правило, энергозатратными и малопродуктивными. Большими возможностями для создания высокопроизводительной малоэнергоемкой технологии обладает самораспространяющийся высокотемпературного синтеза (СВС), одним из направлений которого является СВС-металлургия [4]. Особенностью этого направления является то, что температура горения во время синтеза превышает температуры плавления конечных продуктов. В большинстве случаев они состоят из «металлической» и оксидной фаз. В настоящее время методом СВС-металлургии получено большое количество силицидов переходных металлов и их композиций [5–11].

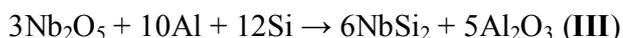
В представленной работе показаны результаты экспериментов по получению методом СВС-металлургии литых силицидов молибдена, вольфрама, ниобия, титана и их бинарных композиций с последующим механическим переделом в порошки различных фракций для консолидации компактной керамики..

Методики исследования

Компоненты исходных смесей выбирали из условий их термической стабильности, возможности реализовать высокую температуру горения и получения литых индивидуальных и бинарных силицидов переходных металлов.

Для синтеза индивидуальных силицидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана расчет соотношений реагентов проводили по следующим схемам химического превращения, а для синтеза бинарных силицидов использовали их сочетания: (I)/(II), (I)/(III) и (I)/(IV).





Термодинамический расчет адиабатической температуры горения и образования конечных продуктов проведен на персональном компьютере по программе «Thermo» [12].

Расчеты показали, что системы (I)–(III) и их сочетания (I)/(II) и (I)/(III) способны гореть с температурами, превышающими температуры плавления конечных продуктов во всем интервале соотношения компонентов (α). Расчетная температура горения системы (IV) (1522 K) ниже температур плавления конечных продуктов ($T_{\text{пл}} \text{TiSi}_2 = 1813 \text{ K}$, $T_{\text{пл}} \text{Al}_2\text{O}_3 = 2317 \text{ K}$), а при сочетании систем (I)/(IV) превышает температуры плавления конечных продуктов в интервале изменения α от 0 до 0,4 ($T_{\text{ад}}$ от 2934 K до 2435 K).

В экспериментах использовали смеси порошков оксидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана марки «ЧДА» с алюминием марки АСД-1 и кремнием марки КР-0. В исследованиях исходные смеси уплотняли на вибростоле и сжигали в прозрачных кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм. Масса смесей во всех экспериментах составляла 20 г, а высота слоя 50 мм. Исследования осуществляли в реакторе объемом 3 л в атмосфере аргона при начальном давлении газа 5 МПа. Процесс горения исследовали визуально и с помощью видеокамеры. В экспериментах определяли скорость горения (u_r), потери массы смеси при горении (η_p) за счет разброса, выход металлической фазы в слиток (η_ϕ) по формулам: $u_r = h/t$, $\eta_p = (M_n - M_k)/M_n \times 100\%$, $\eta_\phi = m_{\text{сл}}/M_n$, где h – высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, t – время горения, M_n – масса исходной смеси, M_k – масса конечных продуктов, $m_{\text{сл}}$ – масса металлического слитка. Время горения смеси измеряли двумя способами: с помощью секундомера и по видеозаписи; давление фиксировали по манометру.

Результаты экспериментов

В экспериментах изучали влияние соотношения исходных реагентов (α) на процессы горения (U_r , ΔP , η_p) и фазоразделения (η_ϕ). При этом (α) рассчитывали по следующей формуле $\alpha = M_i/(M_I + M_i)$, где M_I – масса смеси, состав которой рассчитывали из схемы химического превращения (I), а M_i – массы смесей, состав которых рассчитывали из схем химического превращения (II, III и IV). Экспериментальные исследования показали, что при увеличении (α) скорость горения уменьшается для всех

составов. Наиболее сильное падение наблюдается с увеличением доли смесей (III и IV) в исходной шихте. Пределы горения наступают при $(\alpha)=0,3$ и $(\alpha)=0,8$ (рис. 1а, кривые 2 и 3). Существенно расширить предел горения позволило введение дополнительно в шихту активирующей добавки на основе пероксида кальция (рис. 1а, кривая 3'). Величина разброса (η_p), при этом не превышала 2,5%.

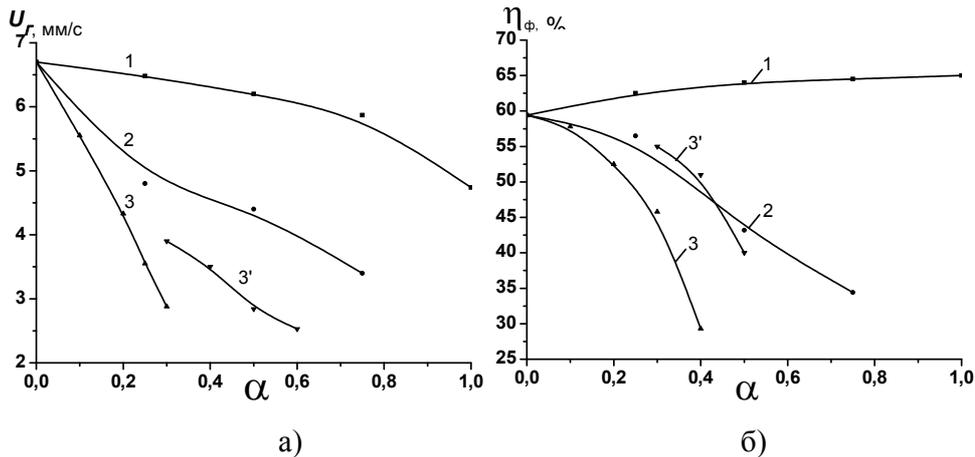


Рис. 1. Влияние состава исходных смесей (α) на: а) скорость горения (U_g); б) полноту фазоразделения (η_ϕ); $1 - \alpha = M_{II}/(M_I + M_{II})$; $2 - \alpha = M_{III}/(M_I + M_{III})$; $3 - \alpha = M_{IV}/(M_I + M_{IV})$; $3'$ – при введении в шихту активирующей добавки $CaO_2 + Al$.

Влияние (α) на выход металлической фазы в слиток (η_ϕ), характеризующей процесс фазоразделения, показан на рис. 1б. Видно, что при увеличении доли смеси (II) в исходной шихте η_ϕ незначительно растет (кривая 1), а фазоразделение происходит во всем интервале изменения α . При увеличении доли смесей (III и IV) в исходной шихте (η_ϕ) в обоих случаях уменьшается, достигая пределов фазоразделения при (α) равном 0,4 и 0,8 (рис. 1б, кривые 3 и 2). В последнем случае введение в исходную смесь высококалорийной добавки ($CaO_2 + Al$), позволило значительно повысить выход металлического слитка и расширить пределы фазоразделения (рис. 2б, кривая 3'). Конечные продукты, полученные в оптимальных условиях, состоят из двух слитков, легко отделяемых друг от друга. Нижний слой состоит из целевых продуктов: двойных силицидов: $MoSi_2-WSi_2$, $MoSi_2-NbSi_2$, $MoSi_2-TiSi_2$, а верхний – из твердого раствора $Al_2O_3-SiO_2$.

При изменении соотношения реагентов в сочетании систем: (I)/(II) фазоразделение происходит во всем интервале изменения α (от 0 до 1). Фазовый состав литых силицидов представлен на рисунке 2а.

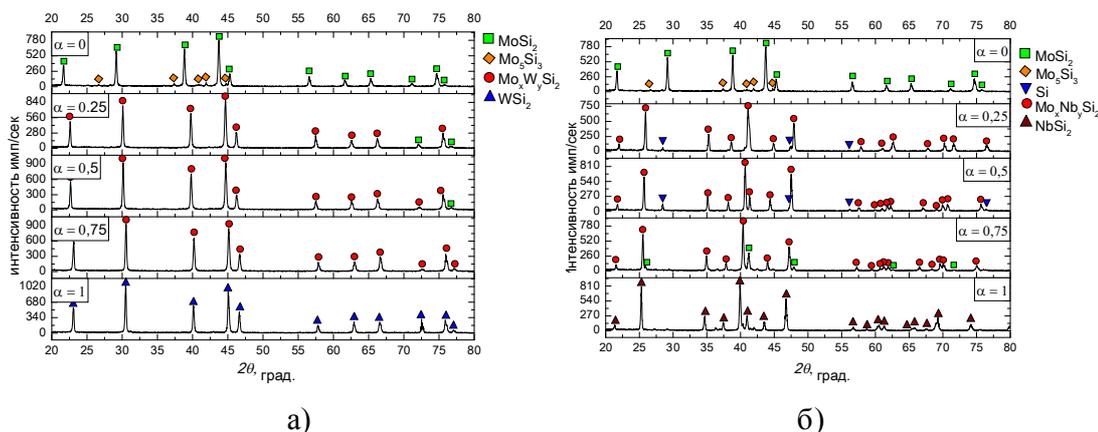


Рис. 2. Дифрактограммы целевых продуктов, полученных при сочетании систем:

а) (I)/(II); б) (I)/(III).

Из динамики изменения фазового состава, представленной на рисунке 2а, видно, что при изменении α от 0 до 1 можно получать как однофазные дисилициды молибдена и вольфрама, так и их растворы $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{Si}_z$ при любом заданном соотношении. Аналогичная картина наблюдается при изменении соотношения систем: (I)/(III) (рис. 2б). Из динамики изменения фазового состава, видно, что при изменении α от 0 до 1 можно получать как однофазные дисилициды молибдена и ниобия, так и их растворы $\text{Mo}_x\text{Nb}_y\text{Si}_z$ при любом заданном соотношении.

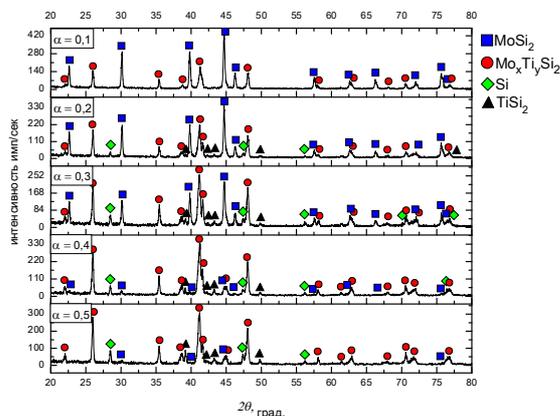


Рис. 3. Дифрактограммы целевых продуктов, полученных при сочетании систем: (I)/(IV).

При изменении соотношения реагентов в сочетании систем: (I)/(IV) полная сепарация силицидной (целевой) и оксидной фаз происходит в интервале изменения α от 0 до 0,5. Из динамики изменения фазового состава, представленной на рисунке 3, видно, что

при изменении α от 0 до 0,5 можно получать однофазный дисилицид молибдена и твердые растворы $\text{Mo}_x\text{Ti}_y\text{Si}_z$.

Исследования по консолидации порошков полученных силицидов проводили в Институте металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН. Для проведения экспериментов по спеканию проводили механический передел слитков в порошки требуемых фракций (d_r от 10 до 100 мкм). В работах [13–15] представлены результаты проведенных исследований по спеканию методом горячего прессования порошков литых силицидов в системе $\text{MoSi}_2\text{--WSi}_2$. Было показано, что наилучшими характеристиками (плотность, прочность и стойкость к окислению) обладают компактные образцы, полученные из растворов $\text{Mo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{Si}_2$.

Литература

1. Huang Qiang, Ma Chaoli, Zhao Xinqing, Xu Huibin. Phase Equilibria in Nb-Si-Mo Ternary Alloys at 1 273 K and 2 073 K. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2008, vol. 21, pp. 448–454.
2. Houan Zhang, Ping Chen, Jianhui Yan, Siwen Tang. Fabrication and wear characteristics of MoSi_2 matrix composite reinforced by WSi_2 and La_2O_3 . *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2004, vol. 22, pp. 271–275.
3. Srikari P. Tantry, Sheela K. Ramasesha, Jae-Seol Lee, Toyohiko Yano, Upadrasta Ramamurty. Effect of Double Reinforcements on Elevated-Temperature Strength and Toughness of Molybdenum Disilicide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, vol. 87, no. 4, pp. 626–632.
4. Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Москва, Издательский Дом МИСиС, 2011, 378 стр.
5. В.А. Горшков, В.И. Юхвид, Н.Т. Андрианов, Е.С. Лукин. Высокотемпературный жидкофазный синтез и спекание порошков MoSi_2 . *Неорганические материалы*, 2009, т. 45, № 5, стр. 560–564.
6. В.А. Горшков, В.И. Юхвид, П.А. Милосердов, Н.В. Сачкова. Закономерности автоволнового синтеза литых силицидов системы Mo--W--Si . *Неорганические материалы*, 2011, т. 47, № 4, стр. 429–432.

7. V.A. Gorshkov, V.I. Yuxhvid, P.A. Miloserdov, N.V. Sachkova, and D.Yu. Kovalev. Cast Silicides of Molybdenum, Tungsten, and Niobium by Combustion Synthesis. *Inter. J. of SHS*, 2011, vol. 20, no. 2, pp. 100–106.
8. П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид, Н.В. Сачкова. СВС-металлургия литых дисилицидов молибдена, титана и их растворов. *Перспективные материалы*, 2013, № 6, стр. 69–74.
9. В.А. Горшков, П.А. Милосердов, В.И. Юхвид. Закономерности автоволнового синтеза литых двойных силицидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана из смесей термитного типа. *ФГВ*, 2014, т. 50, № 5, стр. 32–36.
10. В.А. Горшков, П.А. Милосердов. Влияние масштабного фактора на закономерности синтеза литых двойных силицидов Мо, W, Nb и Ti. *Химическая физика*, 2015, т. 34, № 4, стр. 63–68.
11. V. Yuxhvid, V. Gorshkov, P. Miloserdov, N. Skachkova, M. Alymov, G. Nolze and A. Epishin. Synthesis of Molybdenum and Niobium Mono- and Binary Silicides by the Method of SHS-Metallurgy. *Advanced Engineering Materials*, 2016, vol. 18, no. 11, pp. 1930–1935.
12. A. Shiryayev Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach. *Int. J. of SHS*, 1995, vol. 4, no. 4, pp. 351–362.
13. В.А. Горшков, Д.Д. Титов, В.И. Юхвид, Ю. Каргин. Консолидация порошков литых силицидов молибдена и вольфрама, полученных методом СВС - металлургии. II Международная конференция «Современные технологии и методы в неорганическом материаловедении», сборник трудов, 2015, 20–24 апреля, Тбилиси, Грузия, стр. 275-281.
14. D.D. Titov, Yu.F. Kargin, A.S. Lysenkov, N.A. Popova and V.A. Gorshkov. Influence of WSi_2 Content and Addition of Magnesium Alumosilicates on Oxidation and Strength Propertius of $MoSi_2$ - WSi_2 Composites. *J. Inorg. Mat: App. Res.*, 2013, vol. 4, № 1, pp. 66–70.
15. Д.Д. Титов, А.С. Лысенков, Ю.Ф. Каргин, В.А. Горшков, М.А. Гольдберг, Н.В. Петрова. Низкотемпературное окисление композитов в системе $MoSi_2$ — Si_3N_4 . *Материаловедение*, 2016, № 3, стр. 38–42.