ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МИЛОСЕРДОВ ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СИЛИЦИДОВ И ОКСИДОВ МЕТОДОМ СВС -МЕТАЛЛУРГИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА

Специальность 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель доктор технических наук В.А. Горшков

Черноголовка 2014

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СИЛИЦИДОВ И ОКСИДОВ МЕТОДОМ СВС - МЕТАЛЛУРГИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ГАЗА

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ		
Глав	а I. Литературный обзор	8
1.1 C	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	
(CBC)		8
1.2	Основные типы СВС-технологий	12
1.3	СВС-металлургия	14
1.4	Применение и эксплуатационные свойства силицидов	
молибдена, в	ольфрама, ниобия и титана	22
1.5	Керамико - металлические материалы на основе оксида	
алюминия и т	гугоплавких карбидов металлов	29
1.6	Оксидная и керамика (Керамика на основе оксида	
алюминия)		33
1.7	Научная новизна	35
Глава]	II. Методы проведения экспериментов, исходные	
компоненты і	и смеси, анализ продуктов	38
2.1.	Экспериментальные установки	38
2.2.	Методы проведения экспериментов	41
2.3.	Методы анализа продуктов синтеза	45
2.4.	Методика спекания литых бинарных силицидов (MoSi и	
WSi2).		46
2.5.	Методика спекания компактных образцов из литой	
керамики н	a ochobe Al_2O_3	47
Глав	а III. Закономерности синтеза литых композиционных	

материалов на основе силицидов молибдена, вольфрама, ниобия и

49

титана

3.1.	CBC	– металлургия бинарных силицидов в системе	
Mo-W-Si			50
	3.1.1.	Методика проведения экспериментов	50
	3.1.2.	Закономерности синтеза системы	
MoO ₃ /WO	₃ /Al/Si		51
	3.1.3.	Анализ полученных продуктов	54
	3.1.4.	Обсуждение результатов	59
3.2.	CBC	- металлургия бинарных силицидов в системе	
Mo-Nb-Si			61
	3.2.1.	Методика проведения экспериментов	61
	3.2.2.	Закономерности синтеза системы	
MoO ₃ /Nb ₂	O ₅ /Al/Si		62
	3.2.3.	Анализ полученных продуктов.	63
	3.2.4.	Обсуждение результатов.	67
3.3.	CBC	- металлургия бинарных силицидов в системе	68
Mo-Ti-Si			
	3.3.1.	Методика экспериментальных исследований	68
	3.3.2.	Закономерности синтеза в системе	
MoO ₃ /TiO	₂ /Al/Si		69
	3.3.3.	Анализ полученных продуктов	72
	3.3.4.	Обсуждение результатов	77
3.4.	Вывс	ды по III главе	78
Гла	ва IV. Зак	сономерности синтеза литой оксидной керамики	
на основе	Al_2O_3 , Cr_2O_3	О ₃ и ZrO ₂	79
4.1.	Влия	ние содержания ZrO ₂ в исходной смеси на	
закономерно	ости синтез	а литых оксидных композиций	80
	4.1.1.	Исходные компоненты	80
	4.1.2.	Изучение закономерностей синтеза	81

	4.1.3.	Формирование	микроструктуры	целевого	
продукта					83
	4.1.4.	Обсуждение резу.	льтатов		87
4.2.	Влияние	е добавок Zr в исхо	дную смесь на законо	омерности	
синтеза ли	тых оксид	ных композиций			88
	4.2.1.	Исходные компон	енты		89
	4.2.2.	Изучение законом	иерностей синтеза		90
	4.2.3.	Анализ продуктов	в синтеза		91
	4.2.4.	Обсуждение резул	пьтатов		93
4.3.	Выводы				95
Гла	ва V. З	акономерности си	интеза литой оксин	карбидной	
керамики	на основе	оксида алюминия и	и карбидов титана и х	рома	96
5.1.	СВС – м	еталлургия литой о	жсикарбидной керами	ики	96
5.2.	Закономе	ерности синтеза	литой керамики н	а основе	
твердых с	оксидных р	растворов (Al ₂ O ₃ -Cl	r_2O_3) и карбида титан	a (TiC)	98
	5.2.1.	Метолики провел	ения экспериментов	и схема	
	синтеза	ineroginar apobe		ii ononiu	98
	5.2.2.	Результаты синтез	ов литой керамики А	$_{2}O_{3}$ -Cr $_{2}O_{3}$	20
	× TiC			-2 - 32 - 3	99
	5.2.3.	Обсужление резуль-	татов		103
5.3.	Закономе	рности синтеза	литой керамики н	а основе	100
тверлых (жсилных т	растворов (Al ₂ O ₃ -Cl	г₂О₃) и карбила хрома	(Cr_3C_2)	104
	·····	F (-2 - 3)	(
	5.3.1.	Методики провед	цения экспериментов	и схема	
	синтеза				104
	5.3.2.	Результаты синте	за литой керамики Al	$_2O_3$ – Cr_2O_3	105
	\times Cr ₃ C ₂				
	5.3.3.	Обсуждение резуль	ьтатов		108
5.4.	Закономе	рности синтеза	литой керамики н	а основе	
твердых оксидных растворов (Al ₂ O ₃ – C r ₂ O ₃) и титанохромового					

карбида (TiC – Cr ₃ C ₂)			
	5.4.1. синтеза 5.4.2.	Методики проведения экспериментов и схема Результаты синтезов керамики Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ × TiC	109
	$-Cr_3C_2$		109
	5.4.3.	Обсуждение результатов	113
5.5.	Испытан	ия изделий из полученных продуктов	113
5.6.	Выводы		115
ЗАКЛЮЧЕ	НИЕ		116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ			118
Приложени	Я		134

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа направлена на создание научных основ СВС технологии литой керамики на базе тугоплавких силицидов и оксидов. Работа является продолжением экспериментальных исследований по СВС металлургии под давлением газов (В.И. Юхвид, В.А. Горшков, Силяков С.Л., Баграмян А.Р., Гедеванишвили Ш.В., Бежитадзе Д.Т., Яшин В.А., Тарасов А.Г. и др.). В этом варианте синтеза в качестве исходного сырья используют высокоэкзотермические смеси порошков оксидов металлов с металломвосстановителем и неметаллом. Проведенные ранее исследования раскрыли многостадийную картину материалообразующего процесса, включающего горение и формирование химического состава расплава продуктов горения; гравитационную сепарацию "металлической" и оксидной фаз; охлаждение, кристаллизацию и формирование состава и микроструктуры конечных продуктов. Разработаны научные подходы, в которых варьируя параметры процесса можно литую керамику (карбидную, боридную, силицидную, оксидную и оксинитридную), композиционные материалы и сплавы на их основе.

Новизна данной диссертационной работы состоит в проведении комплексных исследований по синтезу новых, полезных для практики материалов, которые ранее методами CBC - металлургии не получали: литых бинарных силицидов (Mo – W - Si, Mo – Nb - Si, Mo – Ti - Si), оксидных твердых растворов и композиций (Al – Zr - O) и керметных материалов, в которых в оксидной матрице из $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ распределена карбидная фаза из TiC, Cr_3C_2 и TiC – Cr3C2.

Продолжены исследования по получению оксидных твердых растворов в системе: Al-Cr-O (создание безуглеродного "Рубина") на базе новых исходных составов. Большое внимание уделено влиянию масштабного фактора на параметры синтеза и состав целевых продуктов, а также определению оптимальных составов и условий для наработки опытных партий, измельчению слитков и классификации порошков.

Результаты исследований получены лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Полученные в диссертационной работе материалы были исследованы в ИМЕТ РАН, г. Москва и ООО «ВИРИАЛ», г. Санкт – Петербург и показали их перспективность для использования в практике для создания функциональных, конструкционных и режущих материалов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

В теоретических исследованиях процессов горения и детонации, проведенных Н.Н. Семеновым, Я.Б. Зельдовичем, Д.А. Франк - Каменецким и др. [1-4], заложены фундаментальные основы для изучения горения газовых смесей. В работах А.Ф. Беляева, К.К. Андреева, П.Ф. Похила, Э.И. Максимова [5-9] по изучению процессов горения газифицирующихся конденсированных систем (ракетных топлив, порохов, взрывающихся веществ) показано влияние плавления, диспергирования, и других параметров на формирование многозонной структуры волны горения, механизмы и закономерности горения.

В 1967 г. при исследовании автоволновых твердофазных реакций в безгазовых системах А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская и В.М. Шкиро показали возможность синтеза широкого круга тугоплавких неорганических соединений, карбидов, боридов, силицидов и т.д. в режиме фронтального горения [10, 11]. Отличительной особенностью процесса является протекание процесса в конденсированной фазе без участия газообразных продуктов. Этот режим синтеза получил название «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез» (СВС). Фундаментальные исследования процесса СВС выявили сложную картину химического превращения исходной смеси и формирования конечной структуры продуктов синтеза [12, 13].

Дальнейшее изучение этого процесса показало, что превращение исходных реагентов в конечные продукты и образование структуры материала в волне горения протекают с очень высокой скоростью при больших температурах. За короткий промежуток времени высвобождается практически весь запас химической энергии в системе.

В процессе исследований круг CBC–систем существенно расширился. Кроме простых систем типа металл – неметалл процессы CBC удалось осуществить в системах металл – газ (азот, водород и др.), а также в сложных многокомпонентных системах.

Наиболее детально изучено горение безгазовых и фильтрационных систем. При безгазовом горении образец состоит из смеси металлического порошка и неметаллического, а синтез проходит в вакууме или инертной среде. Фильтрационное горение представляет собой процесс синтеза спрессованного однокомпонентного порошка в газовой среде, которая фильтруется в зону реакции по порам. В первом случае системы называют перемешанными, во втором - гибридными. Для синтеза многокомпонентных систем используют комбинированные варианты [12, 13].

Для синтеза керамики и композиционных материалов в режиме горения можно использовать смеси оксидов с активными восстановителями. Эти процессы получили название CBC с восстановительной стадией или CBC-металлургией [14-18].

Чтобы процесс СВС стал возможен. Порошки исходных компонентов способных реагировать между собой с выделением теплоты перемешивают при комнатной температуре. Затем смесь необходимо нагреть, чтобы инициировать экзотермическую реакцию. Нагревать смесь можно двумя способами. Первый заключается в однородном прогреве всей смеси, чтобы температура была одинаковой во всех точках реакционной среды. Тогда теоретически реакция должна начаться одновременно и протекать синхронно во всех точках среды. Такой режим называется объемным горением, или режимом теплового взрыва. Другой подход предусматривает разогрев только небольшой части реакционной среды и инициирование реакции в этой небольшой части. Когда реакция начнется, выделяющаяся теплота будет нагревать соседние области и также инициировать в них реакцию; таким образом. реакция станет самоподдерживающейся и будет распространяться по всей среде в виде тепловой волны. Такой режим называется реакционной

9

волной, или волной горения. На практике используются оба режима, хотя большинство CBC-технологий построено на локальном инициировании и режиме волны горения [19].

В зависимости от характера распространения фронта волны горения по смеси процесс разделяют на стационарный или нестационарный режим. При стационарном режиме фронт горения распространяется слой за слоем с постоянной линейной скоростью и имеет плоскую поверхность, профиль температуры сохраняет неизменную форму. В этом случае все точки среды нагреваются одинаково (но в разное время), что способствует получению однородного материала. При изменении условий процесса режим горения Нарушение приводят либо нестационарному может нарушаться. К распространению фронта волны горения, либо к ее гашению. Для нестационарного режима горения различают автоколебательный и спиновый режимы горения. В автоколебательном режиме сохраняется послойное горение, но меняется характер движения фронта, который состоит из быстрых перемещений и остановок, вспышек и затуханий [20]. В этом режиме часто происходит расслоение продуктов синтеза [21, 22]. В спиновом режиме отсутствует послойное распространение фронта горения, реакция горения локализуется в очаге, который перемещается с постоянной скоростью по определенной траектории.

Режим горения является важной характеристикой, влияющей на однородность превращения, поэтому часто стремятся реализовать стационарный режим. С механизмом процесса связаны также состав, строение и структура образующихся продуктов. Здесь важное значение имеет состояние вещества при температуре горения, физико-химические и термические пост-процессы.

Распространение волны горения в процессах СВС поддается регулированию с помощью различных приемов. Простейшие приемы – это изменение параметров, влияющих на СВС. В основном к ним относятся характеристики исходного сырья или заготовок. Они позволяют в определенных пределах регулировать скорость, температуру, глубину превращения при горении и, следовательно, состав и структуру продуктов горения. Специальные приемы довольно разнообразны, наиболее распространенными являются:

 – разбавление шихты инертным (в том числе конечным) продуктом в целях снижения температуры горения, уменьшения размеров зерен и регулирования фазового состава продукта;

 – дополнительный нагрев шихты для повышения температуры горения, увеличения глубины превращения и регулирования структуры и состава материала;

 введение в шихту функциональных добавок в целях регулирования маршрута реакций и структуры материала (это наиболее распространенный и тонкий подход, содержащий множество ноу-хау);

- механическое активирование исходных реагентов и смесей;

применение внешних физических воздействий (силовых ультразвуковых, электромагнитных полей) на стадиях распространения волны горения и структурирования продуктов синтеза при остывании для повышения структурной и химической однородности, уменьшения размеров зерен образующихся фаз, увеличения глубины превращения, снижения остаточной пористости продукта И, как следствие, улучшения функциональных свойств конечных продуктов.

СВС позволяет получать разнообразные продукты: бинарные химические соединения типа металл – металл, металл – неметалл, неметалл – неметалл, твердые растворы и сложные соединения, состоящие из нескольких элементов, восстановленные металлы и многокомпонентные сплавы, на их основе керамические и металлокерамические многофазные (многокомпонентные) материалы.

Продукты, образующиеся непосредственно в результате CBC-процесса, имеют различные структурно-морфологические особенности. Они различаются по внутреннему строению и внешнему виду, могут быть пористыми или полностью сплошными, представлять собой бесформенную массу или изделие определенной формы и размеров, образовываться в виде мелких частиц или тонких пленок и т.д.

1.2. Основные типы СВС-технологий

В настоящее время разработано более 100 технологических разновидностей CBC, объединенных, в шесть технологических типов [23-30].

1) Технология СВС порошков. В основе технологии лежит простое (естественное) сжигание шихтовых смесей или брикетов, иногда с участием газообразного реагента. В результате горения в реакторах образуются пористые продукты в виде спеков, форма которых не имеет значения. Затем спеки проходят механическую или химико-термическую обработку в целях побочных измельчения И очистки ОТ продуктов, после чего свойства классифицируются. Высокие эксплуатационные позволяют применять СВС - порошки в качестве сырья для спекания керамических и металлокерамических изделий, основы абразивных материалов и паст, для многофункционального инструмента изготовления С высокими эксплуатационными свойствами. Конструкция реакторов позволяет проводить СВС как на воздухе, так и в инертной атмосфере или в вакууме. По этой технологии получают порошки тугоплавких соединений, металлические, композиционные и т.п.;

2) *CBC - спекание*. Процесс осуществляют так, чтобы образующийся спек продуктов горения, сохранил форму и размеры шихтовой заготовки. В итоге продукт горения с пористостью 5 - 50% представляет собой готовое спеченное изделие: пористое (фильтр, носитель катализаторов, заготовка для пропитки), огнеупорное (плиты и кирпичи) или плотное керамическое (металлопроводы, лопатки турбин, керамика на основе нитридов и карбонитридов бора, кремния, алюминия, титана). СВС - спекание проводят в

термовакуумных камерах, на открытом воздухе или в специальных CBC - газостатах;

3) силовое CBC - компактирование. Идея этой технологии заключается в приложении давления к еще неостывшим продуктам горения, что позволяет получать практически беспористые изделия требуемой формы. Виды технологии различаются оборудованием и, соответственно, способами уплотнения продуктов: прессование, прокатка, экструзия, детонация. По этой технологии получают изделия из твердых сплавов (режущие пластины, фильеры, валки, электроды, мишени для осажденных покрытий);

4) *CBC - металлургия*. Продуктом горения в данном случае является расплав целевого продукта. Для этого подбирается шихта, в которой CBC-реакция протекает с большим тепловыделением, что позволяет использовать металлургические литейные технологии: литье слитков из тугоплавких соединений, наплавку, центробежное литье труб и других изделий из оксидных и композиционных материалов. Разновидности CBC - металлургии также определяются способом получения конечного продукта;

5) СВС - сварка. Процесс СВС осуществляется в зазоре между свариваемыми деталями и является источником энергии для сварки. Продукты горения служат сварочным материалом. Для обеспечения качественного сварного шва и, следовательно, прочного соединения деталей часто используют дополнительную энергию, ДЛЯ чего пропускают электрический ток через прижимное устройство и свариваемые детали. В этом случае технология называется СВС - электросваркой. Эта технология позволяет сваривать такие материалы, как твердый сплав, молибден со сталью;

6) технология газотранспортных CBC - покрытий. Используется для нанесения тонких (5 - 150 мкм) покрытий на малогабаритные детали типа втулок, фильер и т.п. Обрабатываемые детали размещаются в реакционной шихте, в которую вводится газотранспортный агент. По мере прохождения волны горения по шихте реализуется газотранспортный процесс и детали

покрываются тонким слоем конечного продукта. Как правило, это карбиды и бориды переходных металлов – титана и хрома.

1.3. СВС – металлургия

В 1975 – 1980 гг. В.И. Юхвидом, А.Г. Мержановым и И.П. Боровинской с коллегами были опубликованы первые работы ПО жидкофазным СВС - процессам высокотемпературным тугоплавких неорганических материалов [31-33]. В этих работах были сформулированы основные направления фундаментальных и прикладных исследований, в том числе наплавка защитных покрытий и центробежное получение труб. В независимых исследованиях в 1980 – 1982 гг. О. Одавара с коллегами (Япония) провел исследование горения железоалюминиевого термита и разработал технологию получения труб большого диаметра [34]. Эти исследования преимущественно носили практический характер и были направлены на разработку технологии получения труб большого размера при горении железоалюминиевого термита. В 1990г. С. Вуйтицкий (США) сконструировал радиальную центробежную установку и провел первые эксперименты по получению литых твердых сплавов на основе карбида вольфрама [35]. Большая часть дальнейших зарубежных исследований в Японии, Китае, Италии была также И дp. посвящена горению высокоэкзотермических термитных составов в трубчатых вращающихся формах и созданию промышленной СВС - технологии крупногабаритных трубчатых изделий и покрытий. Позднее центробежная СВС - технология получила развитие в работах под руководством S.G. Zhang (Китай), результатом которых стало создание производства металлокерамических труб большого диаметра [36, 37].

В настоящее время в исследованиях по CBC - металлургии принимают участие Россия, Армения, Казахстан, Грузия, страны Европы, США, Япония, Турция и др. Работы проводят по следующим направлениям:

 – фундаментальные исследования (эксперименты, термодинамические расчеты, моделирование процессов);

 прикладные исследования (синтез важных для практики тугоплавких материалов, наплавка защитных покрытий, получение изделий);

промышленная реализация (совместные разработки с предприятиями).

<u>Схемы химического превращения компонентов исходной смеси в</u> конечные продукты.

Горение высококалорийных многокомпонентных конденсированных систем, обеспечивающих высокие температуры процесса с образованием жидких конечных продуктов, их кристаллизация, формирование микроструктуры и химического состава является предметом исследования CBC – металлургии.

В качестве исходного сырья в CBC - металлургии используют смеси порошков одного или нескольких оксидов металлов (MoO₃, WO₃, Nb₂O₅, NiO и др.) с восстановителем (Al, Mg, Ti и др.) и неметаллом (C, B, Si и др.), способные к горению. Наиболее часто в качестве восстановителя используют алюминий. Перед началом горения смеси помещают в тугоплавкие формы (из кварца или графита) и уплотняют. Обычно горение смеси инициируют электрической спиралью, которая разогревает поверхностный слой порошковой смеси до температуры воспламенения, после чего формируется фронт горения, который распространяется по смеси.

Во фронте горения протекает химическое превращение исходной смеси в конечные продукты. В общем виде схему химического превращения можно записать в виде

 $\Sigma v_i A_i + v_2 R + v_3 B \rightarrow v_4 C + v_5 R_x O_y$, где

*v*_i, – стехиометрические коэффициенты;

 A_i — оксид металла: WO₃, MoO₃, CrO₃, V₂O₅, NiO, Fe₂O₃ и т.д.

R – восстановитель: Al, Mg, Ti, Zr, и т.д.

В – неметалл: B, Si, B₂O₃, SiO₂, N₂, O₂ и т. д. C — соединение: WC, Mo₂C, Cr₃C₂, VB₂, MoSi₂, V₃N, Ni₃Al и т.д. R_xO_y - оксид восстановителя: Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂ и т. д. Ниже приведены примеры таких реакций: WO₃ + 2Al + C \rightarrow WC + Al₂O₃ 3MoO₃ + 6SiO₂ + 14Al \rightarrow 3MoSi₂ + 7Al₂O₃ 3NiO +2Al + 3B \rightarrow 3NiB + Al₂O₃ Процесс состоит из двух основных химических стадий: 1- восстановление окислов с образованием элементарного металла (металлотермическая стадия) [38]; 2- прямой синтез из элементов (стадия CBC).

Феноменология СВС-металлургии.

Исследования показали, что процесс СВС - металлургии протекает постадийно. Можно выделить три основные последовательные стадии (рис.1.1). На первой стадии происходит горение, продуктом которого является двухфазный расплав (рис.1.1, а). В двухфазном расплаве капли металлической фазы распределены в оксидной среде. На второй стадии, вследствие различия В плотностях, под действием силы тяжести осуществляется сепарация (фазоразделение) металлической и оксидной фаз (рис.1.1, б). Ha третьей стадии продукты горения остывают И кристаллизуются (рис.1.1, в).



Рис. 1.1. Основные стадии CBC - металлургии: а – горение и химическое превращение; б – гравитационное фазоразделение; в – остывание

и формирование кристаллической структуры; 1 – оксидная фаза, 2 – металлическая фаза

Высокая температура горения термитных смесей (до 4000 °C) приводит к плавлению исходных реагентов и продуктов горения. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов металлической и оксидной фаз продуктов горения. Высокая температура горения обуславливает также интенсивное газообразование и разброс расплава при атмосферном давлении. Это происходит если температура горения выше температуры кипения какого-либо компонента смеси. Повышенное давление и центробежное воздействие позволяют подавить разброс, поэтому СВС - металлургию осуществляют в реакторах под давлением газа или в центробежных установках [39, 40]. Наблюдения и видеосъемка процесса, осуществляемого в прозрачных кварцевых стаканчиках, показали, что характер горения определяется размером частиц исходных реагентов, качеством исходной перемешивания Горение И плотностью смеси. хорошо перемешанных и уплотненных смесей с размером частиц исходных реагентов 1 - 40 мкм протекает устойчиво, с практически плоским фронтом, который перемещается по смеси с постоянной скоростью. За фронтом формируется слой расплава продуктов горения, высота которого возрастает по мере сгорания смеси. После горения, гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз, последующего охлаждения продукты горения имеют вид двухслойного литого цилиндра с четким разделением металлического и оксидного слоев. Общая высота слоев в 3 – 4 раза меньше высоты слоя исходной смеси, поскольку плотность конечных литых продуктов выше плотности исходной смеси.

Все используемые в процессе СВС-металлургии системы можно разделить по скорости горения на медленно горящие (*U*г менее 1см/с) и быстро горящие (*U*г более 1см/с), в которых скорость горения может доходить до 15см/с, а активные в химическом отношении добавки могут

переводить нестационарное горение в стационарное. Факторами, которые наиболее сильно влияют на скорость горения, являются: соотношение реагентов исходной смеси, диаметр реакционного объема, плотность, дисперсность реагентов и условия проведения синтеза (давление, начальная температура, воздействие центробежных сил и т. д.) [41-44]. В общем случае зависимость скорости от давления описывается степенным законом:

 $U \sim A \cdot P^{\nu}$, где v = 0, 2 - 0, 35, A - численный коэффициент.

СВС из высокотемпературных смесей допускает две схемы химического превращения. Первая связана с неполным восстановлением оксидов, например:

$$CrO_3 + Cr \rightarrow Cr_2O_3$$

$$2CrO_3 + 2Al \rightarrow Cr_2O_3 \times Al_2O_3$$

$$3CrO_3 + 2Al + 3Mg \rightarrow Cr_2O_3 \times Al_2O_3 \times 3MgO$$

и т.д.

В этом случае фазоразделения не происходит и после прохождения фронта горения в жидкофазных продуктах реакции начинает формироваться фазовый состав и микроструктура, в зависимости от величины скорости охлаждения[45].

Вторая схема осуществляется в две стадии. Процессу химического превращения предшествует последовательное плавление компонентов, и затем происходит фазоразделение, например:

$$CrO_3 + Al + C \rightarrow \downarrow Cr_3C_2 + Al_2O_3$$
$$MoO_3 + Al + Si \rightarrow \downarrow MoSi_2 + Al_2O_3$$
$$Fe_2O_3 + Al + Zr \rightarrow Fe \downarrow + Al_2O_3 \times ZrO_2 \times Fe_2O_3$$

При этом жидкие нерастворимые друг в друге продукты химического превращения образуют две фазы: оксид металла - восстановителя формируется в виде сплошной среды, в которой распределены капли металлической фазы. Вследствие отличия в удельных весах оксидной и металлической фаз происходит их сепарация под действие сил гравитации: более плотная (металлическая) фаза оседает и образует металлоподобный слиток, а менее плотная (оксидная) всплывает, образуя оксидный слиток.

В простейшем случае, когда отсутствуют потери при синтезе, величина фазоразделения характеризуется полнотой выхода металлической фазы и вычисляется по формуле:

$$\eta_{\phi} = \frac{m_{np}}{m_p} \cdot 100\%$$
, где

m_{пр} – масса металлоподобного слитка в эксперименте;

m_p – расчетная масса металлоподобного слитка.

Наиболее сильное влияние на полноту выхода металлической фазы в слиток оказывают разбавление исходной смеси инертными и малоэнергетическими добавками, диаметр реакционного объема, плотности и массы исходной смеси, начальная температура шихты и использование активирующих добавок для увеличения температуры горения [46-50].

При определении величины фазоразделения с учетом потерь во время синтеза важным фактором является полнота восстановления. При неполном восстановлении в ходе реакции конечный продукт является многофазным, содержит не до конца прореагировавшие исходные реагенты и промежуточные продукты синтеза.

На полноту выхода металлической фазы в слиток оказывает также сильное влияние концентрация выделившихся при горении газов. При незначительной концентрации пузырьки газа всплывают по отдельности, отрывая и вынося приповерхностные жидкофазные продукты синтеза. В условиях интенсивного выделения газообразных продуктов происходит слияние пузырьков, образование газового поршня и выброс продуктов синтеза из реакционного объёма [51,52]. Этот вид потерь реакционной массы в процессе CBC характеризуется величиной диспергирования (η_д) и рассчитывается по формуле:

$$\eta_{\mathcal{A}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$
, где

то – начальная масса смеси;

m₁ – масса продуктов синтеза.

Еще один вид потерь при синтезе связан с неполным выходом металлической фазы в слиток. Часть металлических капель застревает в оксидной фазе вследствие разности времени охлаждения продуктов и времени формирования металлоподобного слитка. Вязкость оксидной фазы повышается и металлические капли не успевают осесть в нижней части. В результате увеличивая теплоотвод и регулируя состав шихты можно получать градиентные материалы, в которых концентрация металлической фазы имеет противоположный характер, или керметные, где металлическая и оксидная фазы перемешаны.

В общем случае потери при синтезе можно разделить на 3 группы – потери при диспергировании, потери при выходе металла в слиток и потери за счет неполного восстановления оксидов.

С учетом влияния потерь в процессе синтеза, формула для вычисления величины фазоразделения принимает вид:

$$\eta_{\phi} = \frac{m_{np}}{m_p - m_{\mathcal{I}}\kappa_1 - m_{o\kappa c}\kappa_2}$$
, где

m_{пр} – масса целевого продукта (слитка) в эксперименте,

m_p – расчетная масса целевого продукта,

m_д – масса диспергированного вещества,

m_{окс} – масса оксидной фазы,

*к*₁ − доля целевых элементов в диспергате,

*к*₂ − доля целевых элементов в оксидной фазе.

Эксперименты и теоретические исследования показали, что из-за наличия потерь при синтезе достичь 100% - ной полноты фазоразделения не удается [25, 39, 46, 47, 53, 54].

После прохождения стадий горения и фазоразделения происходит охлаждение и кристаллизация продуктов реакции. В СВС-металлургии этот процесс исследуется преимущественно во взаимосвязи внешних воздействий на жидкофазные продукты реакции. Механизм кристаллизации состоит в следующем: вначале зародыши растут свободно в расплаве, образуются дендритовые скелеты кристаллов; далее происходит заполнение скелета, относительно свободное увеличение размеров кристаллов до их взаимного соприкосновения; и на последней стадии - сочленения кристаллов. При этом, если в результате роста новых образований (зародышей) меняется вся структура, то это означает, что произошло полное превращение исходного состояния в конечное. Если конечная стадия превращения в данных термодинамических условиях достигается раньше, то в исходной структуре образуется новая фаза. На основании теоретических и экспериментальных исследований установлено, что наиболее сильное влияние на процесс кристаллизации оказывают скорость охлаждения расплава и центробежное воздействие, приводящие к изменению размера зерен и микроструктуры [55].

К настоящему времени в CBC-металлургии сформировались три основных технологических направления:

- СВС литье;
- СВС наплавка;

– Центробежная СВС – технология.

Их практическая реализация основана на использовании жидкофазного состояния продуктов синтеза после прохождения волны горении.

Независимо от направления основными технологическими операциями в CBC-металлургии являются [56]:

1. Сушка и дозировка исходных компонентов шихты;

2. Смешение компонентов в смесителе;

- Загрузка приготовленной экзотермической шихты в тугоплавкую форму и помещение сборки в установку (реактор, центробежную установку или электромагнитный генератор);
- 4. Создание избыточного давления газа (в случае необходимости);
- 5. Инициирование и последующее горение шихты [57];
- 6. Охлаждение и извлечение продуктов синтеза.

Получаемые данным методом материалы находят применение в оборонной, авиационной, металлургической и других областях промышленности.

1.4. Применение и эксплуатационные свойства силицидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана

В настоящее время силициды достаточно широко используются в сферах различных науки И техники ДЛЯ реализации специальных технологических процессов или создания изделий с особыми свойствами [58]. Наибольшее распространение сегодня получили дисилициды тугоплавких металлов, в частности молибдена. Материалы на их основе составляют достойную конкуренцию специальным сплавам, интерметаллидам, Это обусловлено керамикам. рядом преимуществ силицидных материалов: высокой жаростойкостью И термической достаточных механических стойкостью, сохранением характеристик в широком интервале температур, более высокой проводимостью, совместимостью операции получения силицидов с общей технологией изготовления конечных изделий.

Жаростойкость силицидных покрытий в окислительных средах объясняется их способностью к пассивированию за счет формирования поверхностной оксидной пленки. Качество этой пленки – ее сплошность, плотность, малый коэффициент диффузии кислорода и способность к

самозалечиванию – определяют защитные свойства силицидных покрытий [59, 60].

В промышленности используют следующие способы производства силицидов:

1) спекание металла с кремнием, которое проводят в электродуговых печах, электропечах сопротивления с графитовой трубой и индукционных печах в вакууме или аргоне;

2) восстановление оксидов металлов кремнием при температурах выше 1500 °С, но ниже температуры плавления образующегося силицида;

3) взаимодействие оксидов металлов с SiO₂ и углеродом в дуговых электропечах при высоких температурах;

4) алюмотермия, при которой восстанавливают оксид металла алюминием или магнием в присутствии измельченного кварца [61].

Наиболее распространенный метод получения силицидов - спекание или сплавление простых веществ. Иногда процесс проводят в растворе (в расплаве Al, Hg, Cu, Zn и др.), что позволяет резко снизить температуру. После охлаждения силициды отделяют от металла-растворителя химическим методом, Hg - возгонкой. Силициды получают также восстановлением оксидов металлов элементарным Si или SiC, смесей оксидов металлов с SiO2 - углеродом или Al, Mg. Известен и электрохимический метод – электролиз расплава фторосиликатов Na или K с добавкой оксида или соли металла, либо расплава смесей оксидов металла и Si с CaF₂, CaCl₂ и CaCO₃.

Реже используют методы химического осаждения из газовой фазы – восстановление смеси хлоридов (или бромидов) Si и металла водородом над порошком металла или нагретой проволокой. Для синтеза силицидов, а также выращивания небольших монокристаллов и пленок используют химические транспортные реакции с Cl₂, Br₂ или I₂ в качестве транспортного агента. Объемные монокристаллы выращивают направленной кристаллизацией и вытягиванием по Чохральскому. Силициды используют как компоненты керметов и жаростойких сплавов, т.к. они повышают стойкость к окислению. Из MoSi₂ изготовляют нагреватели электрических печей, которые могут работать в окислительной атмосфере до ~ 1700°С. Многие силициды применяют как огнеупорные материалы, в химическом машиностроении для изготовления облицовки реакторов, деталей насосов, мешалок, теплообменников и др. Силициды железа и марганцы – основные компоненты соответственно ферросилиция, силикомарганца и др. сплавов. Силициды кальция – основа сплава силикокальций. Образование силицидных слоев на поверхности металлов используют для повышения их жаростойкости. Такими покрытиями защищают Mo, Nb, Ta, W и их сплавы. Некотрые силициды, в особенности дисилициды Cr, Mn, Co, Re и др., - полупроводниковые материалы, работающие при высоких температурах. Силициды РЗЭ, имеющих высокое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, могут быть использованы как поглотители нейтронов, работающие при высоких температурах [62].

Силициды молибдена, вольфрама, ниобия и титана.

Наиболее распространенный способ получения чистого $MoSi_2$ – нагревание смеси порошков молибдена и кремния. Смесь порошков кремния и молибдена прессуют в брикеты и выдерживают при температурах 1000 – 1100 °C в атмосфере инертного газа в течение 0,5 – 1 ч. Полученный силицид содержит примерно 35% Si связ. и ~ 0,4% Si своб. [63]. Для нанесения защитного покрытия на изделия из молибдена применяют метод осаждения из газовой фазы. Способ состоит в восстановлении четыреххлористого кремния водородом на нагретой до 1100 – 1800 °C поверхности молибдена (ленте, проволоке) [64-67]. Этим методом получают силициды вольфрама, молибдена, ниобия и др.

В 70-х годах был разработан метод получения порошка MoSi₂ с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) из смеси молибдена и кремния [68]. С помощью CBC-металлургии были

24

получены литые силициды молибдена из смеси оксида молибдена с алюминием и кремнием под давлением инертного газа [69,70]. Смеси оксида молибдена с алюминием и кремнием способны гореть в широком интервале соотношений реагентов. Температура горения смесей может превышать температуру плавления исходных компонентов и конечных продуктов (силицидов молибдена и Al₂O₃). Жидкофазные продукты горения под действием гравитации разделяются на два слоя: металлический и оксидный. Полнотой сепарации, химическим И фазовым составом, a также микроструктурой металлического слоя можно управлять, варьируя состав смеси и параметры синтеза.

Дисилицид молибдена обладает чрезвычайно большой стойкостью к окислению при температурах свыше 1000 °C благодаря образованию защитной пленки SiO₂ [71].

Силициды молибдена имеют небольшую прочность и твердость при повышенной температуре, что ограничивает их использование в качестве конструкционных материалов. Для улучшения механических свойств композиционных материалов на основе MoSi₂ в него вводят добавки Ta, Nb, W, Al, ZrO₂, SiC, Si₃N₄, WSi₂, Mo₅Si₃, TiB₂, Al₂O₃ и т.д. [72, 73]. В работе [74] изучено поведение $MoSi_2$ и Mo_5Si_3 при высоких температурах в вакууме 10^{-4} Па вплоть до 2400 °C. MoSi₂ теряет в вакууме ощутимое количество кремния и начинает разлагаться в низший силицид, в результате чего на поверхности образцов Mo_5Si_3 . Внутри образца Mo₅Si₃ появляется зерна выкристаллизовываются на поверхности пор. С увеличением температуры поры и зерна растут до 1900 °C, когда появляется жидкая фаза (1900 °C температура эвтектики Mo₅Si₃ - MoSi₂). Mo₅Si₃ более стабилен, чем силицид MoSi₂ при очень низких давлениях и высоких температурах. В качестве покрытия MoSi₂ он тормозит его разложение до появления жидкой фазы. При температурах выше 1900 °С жидкая фаза растворяет MoSi₂ со скоростью меньше скорости испарения кремния с поверхности. В результате этого на поверхности образца образуется твердый Мо₅Si₃, а жидкая фаза существует

на границе раздела MoSi₂ - Mo₅Si₃. Жидкая фаза хорошо смачивает и связывает тугоплавкие металлы и может быть рекомендована в качестве высокотемпературного припоя. Область температурной устойчивости MoSi₂ ограничена 1700 °C.

При температурах 400-600 °C, когда еще не образуется защитная пленка, даже плотные образцы MoSi₂ легко окисляются на воздухе и через несколько часов превращаются в порошок. Этот процесс называют «чумой» MoSi₂ по аналогии с «оловянной чумой» [75]. С учетом заметной зависимости кинетики окисления от фактической структуры и состава (наличие пор, трещин, примесей) интервал возможного проявления «чумы» должен быть расширен до 200-1000°C.

Дисилицид вольфрама WSi_2 более стоек к окислению, чем низший силицид вольфрама W_5Si_3 . На поверхности W_5Si_3 при температурах до 1500 °C не образуется защитная пленка кремнезема, что связано с незначительным содержанием в нем кремния. Поэтому W_5Si_3 значительно уступает по стойкости к окислению WSi_2 . При 1500 – 1600 °C окисная пленка на WSi_2 недостаточно хорошо сцеплена с основой и при охлаждении отслаивается, при повторном нагреве образца она уже не защищает его. Но при 1700-1800 °C образуется хорошо сцепленная с основой защитная окисная пленка, выдерживающая теплосмены. Для W_5Si_3 для получения полной окисной пленки требуются ещё более высокие температуры. С повышением температуры окисления защитные свойства окисной пленки на WSi_2 улучшаются [76, 77].

Дисилициды молибдена и вольфрама используют для изготовления чехлов и электродов термопар при длительных измерениях температуры на воздухе и в различных окислительных средах до 1700 °C. Из дисилицида молибдена изготавливают нагреватели электропечей сопротивления для эксплуатации в окислительных средах при температурах до 1600—1700 °C. Дисилицид молибдена также используется в качестве защитного покрытия тугоплавких металлов от высокотемпературного окисления [78].

Традиционные материалы, широко используемые в реактивных двигателях, суперсплавы на основе никеля плавятся при температуре ~ 1350 °С и смягчаются около 1150 °С. В последние годы, появились соединения на основе силицида ниобия, которые привлекают пристальное внимание благодаря их высокой температуре плавления (> 1750 °C), низкой плотности (6.6-7.2 г/см3 по сравнению с 9.2 г/см3 для суперсплавов на основе никеля) и превосходной жаропрочности. Они имеют гораздо более высокий коэффициент прочности к плотности, чем другие системы [79, 80]. Однако, комнатной температуре, низкая твёрдость при является огромным препятствием к практическому приложению этих соединений. Метод легирования должен решить задачу И установить баланс между жаропрочностью и прочностью при комнатной температуре с ожидаемой микроструктурой, и быть способен к точному управлению композицией [81].

Добавление Мо, Ті, Zr существенно повышает стойкость к окислению, образуя защитный оксидный слой [82-84]. Основной легирующий элемент Ті (~20-25 ат.%) улучшает пластичность при комнатной температуре, а Мо и Zr стабилизируют фазу твердого раствора и увеличивают прочность.

NbSi₂ так же является перспективным кандидатом в качестве материала покрытия для сплавов на основе ниобия.

Силициды ниобия не обладают высокой стойкостью к окислению при высоких температурах [85-87]. Образцы из NbSi₂ показывали ускоренное окисление на воздухе уже при 1073 К [88]. Ускоренное окисление было вызвано образованием пористого слоя оксида, что может быть связано с фазовым переходом SiO₂ от аморфной к кристаллической структуре. Добавление бора к NbSi₂ приводит к образованию защитного боросиликатного слоя, в результате чего улучшается стойкость к окислению до температур 1673 К.

Силициды ниобия, в основном, получают теми же методами, что и остальные силициды: спеканием из элементов. В Томском научном центре авторами запатентована технология получения кристаллического силицида

ниобия методом CBC механоактивированных порошков кремния и ниобия [89]. Тройные сплавы (Mo, Nb)Si₂ получают методом CBC из элементных порошков [90]. При добавлении в смесь порошков молибдена с кремнием порошка ниобия для получения ($Mo_{0.8}Nb_{0.2}$)Si₂ температура горения снижалась с 1629 К до 1460 К. Растворимость Nb в MoSi₂ менее 2,5 ат.% и в процессе синтеза получали однофазную структуру (Mo_{1-x} , Nb_x) Si₂ (x < 0,075).

С недавнего времени, дисилицид титана привлекает повышенное внимание из-за низкого удельного сопротивления, низкого контактного сопротивления и термической стабильности [91-93]. Благодаря этим уникальным свойствам TiSi₂ широко используется для изготовления современных интегральных схем, как материал для соединителя и затвора вместо поликристаллического кремния для реализации более быстрых и меньших устройств.

В работе [94] авторы используют дисилицид титана для улучшения механических свойств дисилицида молибдена. Механоактивированую смесь нанопорошков Мо, Ті и Si в соотношении 0,5 : 0,5 : 2 спекали в установке высокочастотного индукционного синтеза в вакууме и под одноосным давлением в 80 МПа. Значения средней твердости и вязкости разрушения у полученного продукта были 1020 кг/мм² и 3,5 МПа*м^{1/2}, соответственно. Эти значения выше, чем у монолитного MoSi₂.

Исследование образцов из $MoSi_2$ -TiSi₂, полученных методом реакционного спекания под псевдоизостатическим давлением 150 МПа [95], показало, что с увеличением содержания TiSi₂ в образце плотность его падает с 6 г/см³ до 4 г/см³ (содержание Ti - 33 ат.%). Стойкость к окислению на воздухе при температуре 733К приблизительно увеличилась втрое при содержании Ti 1,7 ат.%. Но дальнейшее добавление титана приводит к небольшому повышению стойкости к окислению.

1.5. Керамико - металлические материалы на основе оксида алюминия и тугоплавких карбидов металлов

«Керметы» (сокращенно OT керамико металлические, металлокерамические материалы), представляют собой гетерогенную композицию одной или нескольких керамических фаз с металлами или сплавами, с относительно малой взаимной растворимостью фаз. Они свойства сочетают одновременно керамики (высокие твердость, сопротивление к износу, тугоплавкость, жаропрочность и др.) и металлов (теплопроводность, пластичность).

Свойства керметов зависят от свойств наполнителя и матрицы, а также объемного соотношения и адгезии между ними. Неметаллические фазы в керметах придают им требуемые эксплуатационные характеристики, так как обладают ими в свободном состоянии. Содержание керамической фазы в керметах колеблется от 15 до 85% (по объему). Металлическая матрица в керметах объединяет твердые частицы в единый композиционный материал, обеспечивая изделиям необходимую прочность и пластичность. В качестве металлических компонентов используют – Cr, Ni, Al, Fe, Co, Ti, Zr и сплавы на их основе.

По природе керамической составляющей керметы делят на оксидные $(Al_2O_3, Cr_2O_3, SiO_2, ZrO_2)$, карбидные (SiC, Cr_3C_2, TiC) нитридные (TiN), боридные (Cr_2B_2 , TiB_2 , ZrB_2), керметы на основе силицидов ($MoSi_2$) и других тугоплавких соединений. По применению – жаропрочные, износостойкие, высокоогнеупорные, коррозионно-стойкие и т.д. Микроструктура керметов может представлять собой: керамическую (оксидную) матрицу, внутри которой расположены металлические включения; металлическую матрицу с изолированными между собой керамическими частицами; два равноправных каркаса из металла и керамики; статистическую смесь керамических и металлических частиц. Выбор той или иной структуры диктуется назначением материала И технологией его получения. Керметы изготавливают методами порошковой металлургии – прессованием и твердофазным спеканием, жидкофазным спеканием, пропиткой, экструзией, горячим прессованием, прокаткой и др. Компоненты керметов должны удовлетворять специальным требованиям по химической стабильности, термомеханической совместимости и адгезии на границах фаз. Прочность связи на межфазной границе можно регулировать в широких пределах при получении керметов за счет введения в расплавленный металл адгезионно-активных добавок.

Керметы применяют для изготовления деталей турбин, авиационных двигателей, фрикционных элементов, инструментов и других деталей, испытывающих повышенные нагрузки при работе в агрессивных средах и при высоких температурах.

Известно, что растворимость Cr_3C_2 в ТіС при 1700 °С составляет 30%. Микротвердость карбида титана (3000 кГ/мм²) повышается при 30% содержании карбида хрома до 4000 кГ/мм² [96]. Для улучшения физических свойств Al₂O₃ используется Cr₂O₃ [97–104]. Поскольку у Cr₂O₃ есть та же самая кристаллическая структура корунда подобная Al₂O₃. Твердый раствор Al₂O₃–Cr₂O₃ может сформироваться во всех диапазонах при высокой температуре. Классический розовый корунд – это твердый раствор 97% Al₂O₃ – 3% Cr₂O₃.

<u> Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times TiC$.</u>

Керамика на основе оксида алюминия и карбида титана широко используется В качестве режущего инструмента из-за химической высокой прочности, твердости особенно стабильности, И высокой износостойкости. Было обнаружено, что добавление Cr₂O₃ увеличивало твердость, предел прочности и стойкость к термическим ударам Al₂O₃ [99-101]. Повышение доли Cr₂O₃ до 6 % увеличивает интенсивность окраски, такое соединение называется «рубин» [102, 104].

Карбид титана в данном виде керамики имеет относительно более высокую твердость и температуру плавления. Как правило, данную керамику изготавливают непосредственно смешиванием порошков Al_2O_3 и TiC и последующим спеканием без давления, горячим прессованием или горячим изостатическим прессованием [105-108]. Карбид титана предотвращает распространение трещины в матрице [109] и, следовательно, улучшает механические свойства керамики на основе корунда, особенно прочность на излом.

Для улучшения свойств спеченной керамики на основе $Al_2O_3 - TiC$, в работе [110] авторы предлагают наносить тонкий слой кобальта на порошки карбида титана и оксида алюминия, тем самым уменьшить такие дефекты как: поры в матрице, реакции между Al_2O_3 и TiC при высоких температурах спекания. В работе [111] авторами предлагается использовать технологии СВС - порошков. Синтез порошков Al₂O₃ – ТіС осуществлялся с порошков оксида титана, графита использованием И алюминия С добавлением порошка TiC в качестве инертной добавки для снижения температуры горения. В результате не происходит плавления фазы Al₂O₃, которая приводит к повышенной хрупкости продукта. Также фаза ТіС лимитирует рост матрицы Al_2O_3 , что В результате увеличивает макроскопическую прочность и твердость. Ещё один метод СВС для получения плотного композиционного керамического материала Al₂O₃ - TiC технология СВС - компактирования использовали в работе [112]. Авторами были обнаружены две модификации Al₂O₃, особое внимание было уделено присутствию остаточного графита и рассмотрены механизмы образования фаз и формирования микроструктуры продуктов горения. В работе [113] методом CBC-прессования получали композитные материалы TiC-TiB₂- Al_2O_3 , авторам удалось получить субмикронную структуру с размерами зерен TiC и TiB₂ порядка 500 нм, которые окружают зерна Al_2O_3 размером около 10 МКМ.

$\underline{Al_2O_3} - \underline{Cr_2O_3} \times \underline{Cr_3C_2}$

(Карбид хрома) Cr₃C₂ – хорошо подходящий материал для упрочнения керамики на основе Al₂O₃ вследствие его относительно высокой температуры плавления, высокой твердости и износостойкости [114–116].

Хорошо известно, что микроструктура керамики играет очень важную роль в механических свойствах монолитных [117] и армированных нитевидными кристаллами керамик [118]. В работе [119] исследовалась трещиностойкость композита $Cr_3C_2 - Al_2O_3$ с содержанием Cr_3C_2 10 - 40 об. %, в зависимости от размера частиц Cr_3C_2 . Образцы изготавливались методом горячего прессования при 1400 °C, размеры частиц карбида хрома составляли 0,5, 1,5 и 7,5 мкм. Максимальная составила 5,9, 7,6 и 8,0 МПа/м² соответственно. Показано, что добавление частиц Cr_3C_2 размером 0,5 и 1,5 мкм в матрицу Al_2O_3 приводит к возникновению микротрещин вследствие несоответствия КТР между компонентами. Использование более крупных частиц Cr_3C_2 (7,5 мкм) способствует увеличению прочности композита на излом и стойкости к микротрещинам. Также в работе [120] авторы изучали влияние количества карбида хрома в композите на его трещиностойкость. Увеличивая содержание частиц Cr_3C_2 размером 7,5 мкм с 10 об.% до 30 об.% удалось повысить трещиностойкость с 5,2 до 8,0 МПа/м².

Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times TiC/Cr_3C_2$

В системе Ti – Cr - C, среди возможных карбидов, TiC и Cr₃C₂, вероятно, наиболее важное для промышленности соединение.

Сочетание свойств карбида титана и карбида хрома представляет интерес для исследований. В случае карбида титана, который имеет простую кристаллическую структуру, сходство титана и углерода приводит к соединению с высокой температурой плавления и высокой твердостью [121]. Карбиды хрома представляют собой сложную структуру (Cr₃C₂ имеет Cr_3C_2 структуру ромбического типа). имеет относительно низкую температуру плавления (по сравнению c другими керамическими материалами такого типа), но имеет высокую стойкость к коррозии, окислению и высокотемпературной эрозии, и обладает высокой электропроводностью[96,122]. Сочетание этих двух соединений с их уникальными свойствами, представляет интерес, когда требуются хорошие механические свойства и электропроводность [123].

1.6. Оксидная керамика (Керамика на основе оксида алюминия)

Оксид алюминия является одним наиболее перспективных ИЗ керамических материалов для широкого спектра конструкционных применений с экстремальными эксплуатации благодаря условиями сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, с одной стороны, и доступности - с другой.

При переходе из расплавленного состояния в твердое оксид алюминия кристаллизуется в α-корунд – чрезвычайно твердое вещество белого цвета, уступающее по твердости только алмазу и карбиду кремния.

Легированные электрокорунды выплавляют ИЗ глинозема с различными добавками. Свойства легированных электрокорундов зависят от состава и содержания примесных элементов. Корунд циркониевый изготовляют на базе белого электрокорунда с добавкой окиси циркония от 10 до 45%, (микротвердость 2300-2400 кгс/мм², плотность 4,05-4,15 г/см³). Применяется обдирочных операций. Циркониевый для тяжелых электрокорунд имеет очень высокую прочность.

Керамические материалы на основе стабилизированного диоксида циркония (ZrO₂-Y₂O₃) и оксида алюминия (Al₂O₃) являются перспективными для создания нового поколения электроизоляционных материалов [124].

Керамики на основе Al₂O₃ целесообразно разрабатывать для изготовления ответственных износостойких деталей машин, подвергающихся интенсивному воздействию эрозионного, абразивного и ударного характера, в том числе в агрессивных средах при высоких температурах. Однако

распространенные керамики на основе Al₂O₃ с крупнокристаллической структурой характеризуются хрупкостью, низкой трещиностойкостью и высокой чувствительностью к эрозионному и абразивному воздействию, что значительно ограничивает их износостойкое применение. Создание и использование прочной керамики оксида алюминия приведет к многократному улучшению эксплуатационных характеристик широкого спектра объектов техники, например, таких как сухие пары трения, струеформирующие сопла для гидроабразивной резки материалов, защитные деталей. Известно, покрытия для металлических что многократное повышение износостойкости керамик, в том числе на основе Al₂O₃, может быть реализовано на пути создания материала с тонкой однородной структурой, предельной плотностью, высокой твердостью И трещиностойкостью. При заданном фазовом составе важно синтезировать керамику с субмикронным масштабом структуры при высокой однородности, минимальной пористости и с хорошо сформированными Подобные межкристаллитными границами. правило, условия, как обеспечивают высокую трещиностойкость и твердость керамики.

Уникальной особенностью диоксида циркония является его существование в разных кристаллических модификациях в различных температурных интервалах. От температуры плавления 2700 °C до 2350 °C существует фаза с кубической структурой. Ниже этой температуры, до ~ 1200 °С равновесной является тетрагональная фаза, а при температуре ниже ~ 1000 °С - моноклинная. Превращение тетрагональной фазы в моноклинную имеет мартенситный характер, происходит в интервале температур и сопровождается значительным объемным эффектом. Моноклинная фаза чем тетрагональная, и объем материала менее плотная, при ЭТОМ превращении увеличивается до 6%, что приводит к его разрыхлению. При нагревании моноклинная фаза в интервале температур 1050-1200 °C переходит в тетрагональную с аналогичным уменьшением объема.

Наличие обратимого полиморфного превращения ZrO₂ используется для создания в обжигаемой керамике микротрещиноватой структуры благодаря скачкам объема, как при нагреве сырца, так и при охлаждении уже обожженной структуры [125].

В работе [126] изучено влияние диоксида циркония на кристаллизацию корунда и показано, что уже концентрация ZrO₂ - 5-7,5 вес. % эффективно препятствует росту зерен корунда в композите, повышая тем самым его прочностные характеристики. Автором изучалось влияние добавки ZrO₂ на предел прочности при изгибе, трещиностойкость и термостойкость композита Al₂O₃ - ZrO₂. Наиболее высокие показатели этих свойств наблюдаются при введении в корундовую матрицу 10-15 вес.% ZrO₂. Дальнейшее увеличение концентрации ZrO₂ до 20 вес.% приводило к снижению свойств. В работе [127] по получению керамики Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂ методом горячего прессования, было установлено, что добавка ZrO₂ замедляет рост зерен Al_2O_3 -Cr₂O₃ и рост зерен ZrO₂ продолжался с увеличением доли ZrO₂ в композите. Максимальная твердость была получена в композите Al₂O₃ - Cr₂O₃ 10 вес.% и ZrO₂ 10 об.%. В работе [128] исследовали свойства композиционного материала Al₂O₃ – 15 вес.% ZrO₂. порошок корунда и гель Zr(OH)₄ смешивали затем прокаливали при 600 °C. После прокаливания смесь спекали при температурах от 1350 до 1500 °C. Почти полное уплотнение и максимальный предел прочности при изгибе 932 МПа были достигнуты при спекании при 1425 °C, в то время как самая высокая трещиностойкость 8,5 МПа*m^{1/2} была получена после спекания при 1475 °C.

1.7. Научная новизна

В диссертационной работе основное внимание было уделено экспериментальным исследованиям автоволнового синтеза

многокомпонентной литой керамики и композиционной керамики на основе тугоплавких силицидов и оксидов под давлением газа.

Впервые изучены закономерности CBC - металлургии литых бинарных силицидов Mo-W-Si, Mo-Nb-Si и Mo-Ti-Si, определены оптимальные условия синтеза. Для низкотемпературных смесей показано возможность получения литой силицидной керамики добавлением энергетической добавки CaO₂/Al.

Впервые методом CBC – металлургии получена литая керамика на основе твердых растворов и композиций оксидов алюминия, хрома и циркония, изучены закономерности синтеза и определены оптимальные составы материалов для практического использования.

Методом CBC – металлургии впервые синтезированы литые металлокерамические материалы в системах: $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC$, $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC$, $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times Cr_3C_2$, $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC - Cr_3C_2$, изучены закономерности формирования микро и макроструктуры карбидной и оксидной фаз, подобраны оптимальные условия синтеза для наработки опытных партий и испытаний материалов.

Существенно расширен класс CBC – систем для автоволнового синтеза литых тугоплавких соединений (ЛТС) и композиционных материалов (КМ).

Практическая значимость и реализация результатов работы.

Разработаны основы опытных технологий получения методом CBC - металлургии под давлением газа литых бинарных силицидов в системах: $MoSi_2 - WSi_2$, $MoSi_2 - NbSi_2$ и $MoSi_2 - TiSi_2$; показано, что в первых двух системах можно получать композиции при любом произвольно заданном соотношении $MoSi_2$ / WSi_2 и $MoSi_2$ / $NbSi_2$, а в третьей системе - до соотношения $MoSi_2$ / $TiSi_2 = 1:1$. Испытания, проведенные в ИМЕТ РАН г. Москва, показали, что наилучшими свойствами для спекания новой конструкционной керамики обладает композиционный материал состава: $Mo_{0.7}W_{0.3}Si_2$.

Разработаны новые подходы по получению методом CBC - металлургии литых оксидных композиционных материалов Al₂O₃ Cr₂O₃,
$Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times ZrO_2$, $Al_2O_3 \times ZrO_2$, имеющие перспективу для создания оксидной режущей керамики.

Методом CBC - металлургии под давлением газа получены литые керметные материалы, состоящих из твердого раствора $Al_2O_3 - Cr_2O_3$, в котором распределены зерна карбидов хрома и титана. Проведены наработки опытных партий продуктов. Испытания, проведенные в ОАО «ВИРИАЛ» г. Санкт-Петербурга, показали, что для создания режущих пластин наилучшими характеристиками (на уровне материала ISKAR IN23 из Al_2O_3 - TiCN) обладают $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC$ и $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC - Cr_3C_2$.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ИСХОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ И СМЕСИ, АНАЛИЗ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Процесс CBC-металлургии литых многокомпонентных композиционных материалов состоит из трех основных стадий:

-горение,

-фазоразделение,

-кристаллизация и формирование структуры продуктов горения.

При моделировании горения основное внимание уделяется трёхкомпонентным системам, содержащим стабильный оксид металла, алюминий и углерод

2.1. Экспериментальные установки

бомба Основные эксперименты проводили реакторе В типа постоянного давления (БПД) объемом 3 литра (рис. 2.1), с окнами из оргстекла для визуального наблюдения и фото, видео фиксации процесса. Начальное избыточное давление инертного газа (Ar, N) составляло 3 МПа для смесей с невысокой температурой горения и, как следствие, с невысокой величиной диспергирования, и 5 МПа для высокоэкзотермических смесей, в которых газ, образующийся в процессе реакции, приводил к значительному разбросу продуктов горения. Эксперименты проводились в прозрачных кварцевых стаканчиках диаметром от 15 до 26 мм и высотой 50 мм. Начальная масса смесей не превышала 25 г, так как тепловыделение от большей массы смеси могло повредить окна для наблюдения. Эксперименты на больших массах (до 200 г), проводили в БПД объемом 5 литров (рис. 2.2) без смотровых окон. Смесь засыпали в графитовую цилиндрическую форму с внутренним диаметром 40 мм и высотой до 170 мм.



Г

Рисунок 2.1. Реактор V=3 л со смотровыми окнами. а - реактор с грибком, б - грибок, в - кварцевый стаканчик со смесью, г - схема экспериментальной установки



Рисунок 2.2. Реактор V=5 л без смотровых окон. а - реактор, б - графитовая форма d = 40 мм, h = 100 мм

Для проведения опытно технологических исследований использовали универсальные реактора CBC-20 объемом 20 литров и CBC-30 объемом 30 литров с максимальным рабочим давлением 20 МПа (рис. 2.3)

При горении смесей в БПД и реакторе наблюдается нарастание давления. Причиной роста давления является разогрев исходного газа и образование газообразных продуктов при горении.

Расчет параметров термодинамического равновесия осуществлялся с "THERMO" [129], разработанной программы ИСМАН помощью В специально для анализа процессов горения в сложных гетерогенных Принцип системах. работы основан на процедуре минимизации термодинамического потенциала системы с ограничениями в виде уравнений образующих сохранения массы, систему химических элементов. Термодинамическое моделирование условий осуществления процесса синтеза проводилось для образцов с высокой проницаемостью для случая Р = const. При этом под величиной Р понимается суммарное давление газообразных продуктов синтеза. При проведении расчетов учитывалось наличие в исследуемой системе одной или двух жидких фаз переменного состава: оксидной и металлической, в которых свойства компонентов предполагались идеальными. В расчетах не было учтено количество теплоты, выделяющееся при взаимном растворении конечных жидкофазных продуктов друг в друге.



Рисунок 2.3. Реактора СВС – 20 и 30, V=20 и 30 л. 1. Графитовая футеровка, 2. Корпус с затворами (3), 4. Реакционный объем, 5. Станина, 6. Шарнирный узел, 7. Фиксирующий узел, 8.9. Система водоохлаждения, 10. Система набора и сброса газа

2.2. Методы проведения экспериментов

В таблице 2.1 приведены характеристики исходных порошков используемых при проведении экспериментов.

Приготовление смесей во всех случаях были традиционны для СВС. Взвешивание (дозировка), смешивание, засыпка смеси в кварцевые стаканчики или графитовые формы и установка в БПД или реактор. В зависимости от состояния исходных порошков, в некоторых случаях, их сушили в электрических сушильных шкафах типа СНОЛ или паровых (ПВ – 4,5) рис. 2.4. Порошки равномерно засыпали на металлические поддоны высотой не более 15 мм и сушили не менее 1 часа при температуре 60 – 80 °C.



Рисунок 2.4. а - внешний вид сушильного шкафа марки СНОЛ; б - паровой сушильный и вытяжной шкафы

Дозировка, согласно предварительному расчету, проводилась на электронных весах марки CAS MW – II с погрешностью не более 0,05 г. Для проведения синтеза в БПД объемом 3 и 5 литров, компоненты смешивали вручную в фарфоровой ступке в течение 5-10 минут при работающей вентиляции в вытяжном шкафу. При больших объемах исходных компонентов (для синтеза в реакторах CBC – 20, CBC – 30) использовали смесители барабанного типа на установке шаровых мельниц в течении 15 – 120 мин. После перемешивания смеси засыпали в соответствующие формы.

Таблица 2.1. Характеристика исходных веществ

Mo	Рашаатра	Monwo	FOCT / TV	Размер частиц,	Химический
JNG	рещество	марка	1001/19	МКМ	состав, %
1	MoO ₃	чда	ТУ 6-09-4471-77	-	-
2	WoO ₃	Ч	ТУ 6-09-3796-77	-	-
3	Nh-O-	ТС	ТУ 1763-017-	< 50	00.06
5	110205	IC	00545484-97	< 50	99,90
4	TiO ₂	осч 7-3	ТУ 6-09-3811-79	< 100	99,97
5	Si	КР - 0	ГОСТ 2169 - 69	< 500 мкм	98,0
6	Cr ₂ O ₃	Ч	ТУ 6-09-4272-84	< 20	99,0
7	CrO ₃	чда	ГОСТ 3776-78	≤10	99,0
8	A1.O.	OCU	ТУ 3980 - 002 -	<100 MKM	00.0
0	$\mathbf{A1}_{2}\mathbf{O}_{3}$	004	46274613 - 2003		<i>))</i> ,0
9	NiO	ОСЧ	ТУ 6-09-02439-	< 40	99.0
	1110	004	87	< +0	<i>))</i> ,0
10	Al	АСД-1	ТУ 48-5-226-87	< 50	99,7
				(осн.фр. 30-40)	
11	Al	АСД-4	ТУ 48-5-226-87	< 30	99,2
				(осн.фр. 5-15)	
12	С	ГЗМ	TV 6-37-65	< 50	99.8
12	(графит)	1 9101	19 0 57 05		<i>,</i> ,0
13	С (сажа)	T-804	ТУ 44-8-76-67	< 50	99,9
14	CaO ₂	Ч	ТУ 6-09-3850-75	< 40	98,6
15	AlN	Техн.	Пр-во: ИСМАН	<40	97,8
16	Zr			500	-
	ZrO2			< 100	-
17				Осн. фр. 63-	
				100	

Скорость распространения волны горения является одним из основных параметров процесса. Все смеси можно разделить на два типа в зависимости от линейной скорости горения: медленногорящие и быстрогорящие. Регистрирование скорости в процессе синтеза смеси в реакторе под избыточным давлением газа возможно несколькими способами:

Медленногорящие смеси со скоростью распространения волны менее
см/с

а) по скорости прироста избыточного давления в реакторе. Отсчет времени на секундомере начинался в тот момент, в котором стрелка манометра поднималась от начального до максимального значения, а расстояние, которое прошел фронт горения за это время, принималось равным высоте засыпки смеси в форме;

б) при использовании кварцевой формы визуально велось наблюдение за перемещением фронта, и фиксировался с помощью секундомера отрезок времени, за которое он проходил расстояние равное высоте смеси.

Быстрогорящие смеси со скоростью распространения волны более 1 см/с

a) по показаниям термопар, расположенным внутри экзотермической смеси на определенном расстоянии друг от друга. В этом случае средняя скорость горения рассчитывалась исходя из участка времени, при котором термопары фиксировали максимальное значение температуры,

б) при использовании кварцевой формы с помощью цифровой видеокамеры с частотой кадров 30 к/с, и последующей обработкой видеофайла на ПК в видеоредакторе методом покадрового просмотра и последующего расчета.

Средняя скорость горения рассчитывалась по формуле:

 $U_{\mathcal{Z}} = l/\tau$,

где l – высота засыпки смеси или расстояние между термопарами в смеси, τ – время, за которое фронт проходит расстояние l. Разброс продуктов синтеза из реакционной формы вследствие газообразования (величина диспергирования) рассчитывалась по формуле:

$$\eta_{p} = ((m_0 - m_1)/m_0) \times 100\%;$$

где m₀ – начальная масса смеси, m₁ – масса конечных продуктов синтеза.

Количественная оценка выхода металлической или оксидной фазой характеризовалась полнотой фазоразделения и рассчитывалась по формуле:

$$\eta_{\phi} = m_{c\pi} / m_{cM} \times 100\%$$

где m_{сл} – масса металлического или оксидного слитка полученного в процессе синтеза, m₀ - начальная масса смеси.

Важный технологический параметр, показывающий отношение массы экспериментально полученного слитка к массе слитка, полученной путем теоретического расчета, характеризуется полнотой реакции. Расчет проводится по формуле:

$$\eta_{\pi.p.} = m_{c\pi. \tau} / m_{c\pi.} \times 100\%$$

где m_{сл} – масса металлического или оксидного слитка полученного в процессе синтеза, m_{сл. т} – масса слитка расчетная, полученная путем сложения масс металлических элементов в начальной смеси являющиеся целевыми.

2.3. Методы анализа продуктов синтеза

Продукты горения исследовали с помощью химического, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов.

Для химического, рентгенофазового анализов продукты синтеза измельчали в порошок с размером частиц < 60мкм. Химический анализ продуктов синтеза проводили по традиционным методикам лаборатории химического анализа ИСМАН. [130]. Рентгенофазовый анализ проведен с помощью дифрактометра "ДРОН-3М.

Полученный продукт представляет собой поликристаллический материал состоящий из кристалликов различных фаз. При расшифровке фаз

предполагалось, что полученная рентгенограмма представляет собой наложение рентгенограмм отдельных фаз. Состав фазы определялся методом сравнения с эталонами из картотеки американского бюро стандартов (ASTM).

Для локального рентгеноспектрального анализа продукт раскалывался или разрезался на небольшие части. Наиболее подходящая часть шлифовалась в несколько этапов до необходимой степени. Исследование проводилось на рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе JCXA-733 "Superprobe".

2.4. Методика испытаний по спеканию компактных образцов из литых материалов на основе MoSi,и WSi2

Данные испытания проведены в рамках совместных исследований ИМЕТ РАН – ИСМАН, выполненных по Программе Президиума РАН П-8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» по направлению: «Физико-химические основы создания новых неорганических материалов, включая наноматериалы» (координатор – академик К.А. Солнцев), по влиянию состава литых силицидов в системе MoSi₂-WSi₂ и содержания оксидных добавок на окисление и прочностные свойства композиционных материалов на основе дисилицида молибдена.

Для получения композиционных материалов на основе $MoSi_2/WSi_2$ использовали порошки (средний размер частиц 12 мкм), полученные измельчением литых $MoSi_2$, WSi_2 и твердых растворов в системе $MoSi_2-WSi_2$, синтезированных методом CBC – металлургии (ФГБУН ИСМАН г. Черноголовка). Оксидные добавки состава 20,85 мас.% MgO, 59,82 мас.% SiO_2 , 19,33 мас.% Al_2O_3 («добавка $N \ge 1$ ») и 15,83 мас.% MgO, 62,65 мас.% SiO_2 , 21,52 мас.% Al_2O_3 («добавка $N \ge 1$ ») и 15,83 мас.% MgO, 62,65 мас.% SiO_2 , 21,52 мас.% Al_2O_3 («добавка $N \ge 2$ ») готовили гомогенизированный состав порошков $Al(OH)_3$, $Mg(CO)_3-Mg(OH)_2-nH_2O$ и SiO_2 в планетарной мельнице и обжигали в муфельной печи в течение 4 часов при 900^0 С. Гомогенизацию исходных смесей порошков MoSi₂ и WSi₂ или литых твердых растворов MoSi₂/WSi₂, содержащих 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 и 70 мас.% с 5, 10, 15, 20, 30, об.% оксидных добавок №1 и №2, осуществляли в планетарной мельнице в стальных барабанах со стальными шарами.

Образцы для испытаний формовали в металлической пресс-форме на гидравлическом прессе при давлении 200 МПа в виде балочек 5×5×40 мм, которые спекали в вакуумной печи (СШВЭ-1.25/25-И2, СССР) в атмосфере аргона (99.998% Ar) при температурах 1650, 1700, 1750 и 1800⁰ С. Микроструктуру и фазовый состав образцов исследовали на электронном микроскопе Supra 50 VP (LEO, Германия) с системой микроанализа INCA Energy + Oxford с приставкой для локального рентгеноспектрального анализа и РФА (Rigaku D/MAX – 2500 с вращающимся анодом, Япония). Предел образцов прочности изгиб полученных на определяли методом (Instron 5581, Великобритания). трехточечного изгиба Методом гидростатического взвешивания определяли плотность, пористость и образцов. Низкотемпературное водопоглощение окисление изучали гравиметрическим методом на полированных образцах, которые 5 часов высушивали при 150 °C и затем обжигали на воздухе в течение 100 часов при образцов температуре 750 °С. Изменение массы определяли на аналитических весах (AND, Япония) с точностью до ± 0.0001 г.

2.5. Методика испытаний по спеканию компактных образцов из порошков литых материалов на основе Al₂O₃

Данные испытания проведены в рамках совместных исследований ИСМАН – ООО «Вириал». В рамках программы работ (Х/Д №785/11) в ИСМАН-е в лаборатории №5 разработаны СВС - процессы получения литой оксидной и оксикарбидной керамики, а также наработаны опытные партии керамик (по 1 кг каждого вида): Рубин М / карбид хрома (Al₂O₃ – Cr_2O_3/Cr_3C_2), Рубин М / карбид титана (Al₂O₃ – Cr_2O_3/TiC), Рубин М /

титанохромовый карбид (Al₂O₃ – Cr₂O₃ / TiC – Cr₃C₂, которые после измельчения до 100 мкм, были переданы в ООО «Вириал» для определения физико-механических свойств и оценки возможности использования CBC - керамики для изготовления режущего инструмента.

Перед спеканием исходные композиционные керамические порошки с размером частиц менее 100 мкм были измельчены в планетарной мельнице в течение 24- х часов до размеров частиц менее 5 мкм. Из спеченных образцов, были изготовлены образцы для определения физико-механических свойств и режущие пластины (СМП) типа SNGN20408. В испытаниях по резанию использовали стали с твердостью HRC 40 и 49.

Определение фазового состава материалов осуществляли с помощью дифрактометра «Дрон-4». рентгеновского Гранулометрический состав порошков определяли методом лазерной дифракции напанализаторе размера частиц HORIBA LA950A2. Определение плотности проводилось по ГОСТ 20018 - 74 на аналитических весах СЕ224-С. Определение предела прочности разрывной машине 2167 P-50 при изгибе проводили на методом трехточечного изгиба по ГОСТ 20019. Определение твердости по Виккерсу проводились по ГОСТ 25172-82 (ИСО 3878) на твердомере ТП-7р-1. Определение трещиностойкости индентационным методом проводилось на твердомере Виккерса ТП-7р-1 по «Методике измерений трещиностойкости конструкционных керамических И металлокерамических материалов Методика индентационным методом». аттестована Метрологическим центром РОСНАНО, свидетельство об аттестации № 09/ 01.00302-2010/2012 от 14 февраля 2012 г.

Глава III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЛИТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, НИОБИЯ И ТИТАНА

Силициды молибдена, вольфрама, ниобия и титана, обладают высокой стойкостью агрессивным средам к при повышенных широко используются температурах, поэтому они для получения защитных покрытий И изготовления деталей. работающих В экстремальных условиях. В промышленности их получают в дуговых или ВЧ - печах в инертной среде при использовании исходных компонентов высокой чистоты [72, 73, 131, 132].

Для получения спеченного дисилицида молибдена в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН была разработана и внедрена в производство высокотемпературных нагревателей (г. Кировакан, Армения) СВС - технология, использующая для синтеза смеси из Мо и Si [11].

В исследованиях [133, 134] разработаны технологические основы синтеза литых силицидов переходных металлов методом CBC – металлургии.

Для улучшения механических свойств композиционных материалов на основе $MoSi_2$ в него вводят добавки Ti, Nb, W, WSi_2 и др. Эти материалы быть использованы композиционные могут ДЛЯ деталей защитных покрытий, изготовления И испытывающих воздействие механических нагрузок при высокой температуре (до 1900 – 2000 °C) в агрессивной среде. В последнее время большое внимание уделяется получению наиболее перспективных ИЗ перечисленных выше материалов, таких как $MoSi_2 - WSi_2$, $MoSi_2 - NbSi_2$ и MoSi₂ - TiSi₂. Известные способы их получения [72, 81, 95] являются малопроизводительными или требуют больших затрат энергии.

В данной главе приведены результаты комплексных исследований закономерностей синтеза литой керамики на основе композиционных материалов в системах: Mo – W - Si, Mo – Nb - Si и Mo – Ti - Si.

Совместно с партнерами (ИМЕТ г. Москва [Приложение №1]) полученные материалы испытаны для решения ряда практических задач.

3.1. СВС - металлургия бинарных силицидов в системе Mo-W-Si

3.1.1. Методика проведения экспериментов

В экспериментах использовали смеси порошков оксидов молибдена (VI) и вольфрама (VI) квалификации "ч.д.а." с порошками алюминия марки ACД - 1 и кремния марки КР - 0. Исходные смеси уплотняли вручную и сжигали в прозрачных кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм. Масса смесей во всех экспериментах составляла 20 г, а высота слоя смеси – 50 мм. Синтезы проводили в реакторе объемом 3л в атмосфере аргона под давлением 5 МПа.

Процесс горения исследовали визуально и с помощью видеокамеры. Продукты горения изучали методами рентгеновского (ДРОНЗ), локального рентгеноспектрального (микроанализатор Superprobe JEOL 733) и химического анализов. Температуру горения рассчитывали по термодинамической программе "THERMO".

Соотношения исходных реагентов рассчитывали из следующих схем химического превращения:

$MoO_3 + 2Al + 2Si = MoSi_2 + Al_2O_3$	(1)
$WO_3 + 2Al + 2Si = WSi_2 + Al_2O_3$	(2)

Компоненты смешивали в фарфоровой ступке в течение 10-15 минут. В экспериментах изучали влияние соотношения исходных реагентов α на скорость горения (U), рост давления в реакторе (ΔP), потери массы смеси при горении (η_2) за счет разброса, выход металлической фазы в слиток (η_1), выход

оксидной фазы (η_4), и полноту окислительно-восстановительной реакции (η_3), рассчитанные по формулам:

$$\begin{split} &\alpha = M2 / (M1+M2), \\ &U = h/\tau, \\ &\Delta P = P_{\kappa} - P_{H}, \\ &\eta_{1} = m_{c\pi}/m_{0} \times 100\%, \\ &\eta_{2} = m_{1}/m_{0} \times 100\%, \\ &\eta_{3} = m_{c\pi}/m_{c\pi.reop.} \times 100\%, \\ &\eta_{4} = m_{okc}/m_{0} \times 100\%, \end{split}$$

где: М1 – масса смеси, рассчитанной по схеме (1), М2 – масса смеси, рассчитанной по схеме (2), h– высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, τ – время горения, P₀ и P_к – начальное и конечное давление в реакторе, m₀ – масса исходной смеси, m₁ – масса смеси после синтеза и m_{сл} – масса металлического слитка, m_{сл. теор} – расчетная масса металлического слитка, m_{окс.} – масса оксидного слитка. Время горения смеси замеряли двумя способами: с помощью секундомера и по видеозаписи, давление измеряли манометром.

3.1.2. Закономерности синтеза системы MoO₃/WO₃/Al/Si

На рисунке 3.3.1(а) показано влияние давления газа (P) на расчетную температуру горения (T_r) и суммарную концентрацию газообразных продуктов (a_r) для систем 1 и 2. Из графиков следует, что давление оказывает сильное влияние на температуру горения и концентрацию газообразных продуктов.

Исходя из анализа представленных на рисунке 3.3.1(а) результатов термодинамических расчетов, для проведения экспериментов было выбрано начальное давление газовой среды в реакторе Pн = 5 МПа.



Рисунок 3.1.1 а - влияние давления на расчетную температуру горения (T) и выход газообразных продуктов (a_r) для составов 1 и 2; б - влияние соотношения исходных реагентов (α) на расчетную температуру горения (T)

На рисунке 3.1.1(б) представлена зависимость расчетной температуры горения от соотношения исходных реагентов α при P = 5 МПа. Из графика видно, что температура горения незначительно снижается при увеличении α (доли состава №2) в шихте.

Эксперименты, проводимые при начальном давлении газа P = 5 МПа показали, что с ростом α скорость горения и прирост давления в реакторе уменьшаются (рис. 3.1.2).

Кривые зависимостей параметров синтеза от α представлены на рисунке 3.1.3. Величина разброса продуктов (η_2) горения снижается от 1,5% до 0,5%, выход металлической фазы в слиток (η_1) возрастает, выход оксидной фазы (η_4) и полнота реакции (η_3) незначительно снижаются.



Рис. 3.1.2. Влияние соотношения исходных реагентов в исходной смеси (α) на скорость горения (U) и прирост давления (ΔР)



Рис. 3.1.3. Влияние соотношения исходных реагентов (α) на параметры синтеза: выход металлической (η_1) и оксидной (η_4) фаз, потерю массы (η_2) и полноту реакции (η_3)

Из анализа кривых зависимостей, представленных на рис. 3.1.3 следует, что выход целевого продукта, растет с увеличением α, что связано с более

высокой удельной массой дисилицида вольфрама (плотность = 9,25 г/см³) по сравнению с дисилицидом молибдена (плотность = 6,24 г/см³). Величина разброса, наоборот, падает, что связано с более низкой температурой горения смеси N_{2} .

Целевой продукт представляет собой блестящий металлический слиток, который легко отделяется от оксидного слитка (рис.3.1.4).



Рисунок 3.1.4. Фотография металлического слитка целевого продукта

Далее образцы подготавливались для рентгенофазового и локального микроструктурного анализов.

3.1.3. Анализ полученных продуктов

На рис. 3.1.5 и 3.1.14 представлены результаты исследований целевых продуктов методами локального микроструктурного и рентгенофазового анализов. На шлифах можно выделить следующие структурные составляющие: матрица в виде выделений светлой фазы округлой или пластинчатой формы, округлые выделения темной фазы и поры. Из данных локального микроструктурного и рентгенофазового анализов можно сделать следующие выводы:

для $\alpha = 0$ (рис. 3.1.5) матрица (основа) содержит Мо и Si, а их соотношение соответствует фазе MoSi₂; светлые выделения в матрице содержат Мо и Si, а их соотношение соответствует фазе Mo₅Si₃;темные включения содержат в основном О и Al, а также Мо, и представляют собой частицы шлаковой (оксидной фазы). Из анализа дифрактограммы (рис. 3.1.6)

следует, что продуктом автоволнового синтеза является MoSi₂ с хорошо сформированной тетрагональной решеткой;



Рисунок 3.1.5. Микроструктура и элементный состав (вес.%) продукта, полученного по схеме 1 (α = 0)



Рисунок 3.1.6. Фазовый состав целевого продукта, полученного по схеме 1 ($\alpha = 0$)

для α= 1 (рис. 3.1.7) матрица содержит W и Si, а их соотношение соответствует фазе WSi₂; светлые выделения в матрице содержат W и Si, а их

соотношение соответствует фазе W_5Si_3 ; из анализа дифрактограммы (рис. 3.1.8), следует, что продуктом автоволнового синтеза является WSi_2 с хорошо сформированной тетрагональной решеткой;



N⁰	Si	W
1	26	74
2	26.5	73.5
3	9.8	90.2
4	10.3	89.7

Рисунок 3.1.7. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта, полученного по схеме 2 ($\alpha = 1$)



Рисунок 3.1.8. Фазовый состав целевого продукта, полученного по схеме 2 ($\alpha = 1$)

для α = 0.25–0.75 (рис. 3.1.9, 3.1.10 и 3.1.11) основа представляет собой твердые растворы с тетрагональной решеткой и различным соотношением MoSi₂ и WSi₂, а светлые выделения в матрице – растворы силицидов молибдена и вольфрама (Mo₅Si₃–W₅Si₃) с меньшим, чем в матрице, содержанием Si.



N⁰	Si	Mo	W
1	17.1	52.8	30.1
2	33.5	45.6	20.9
3	33.3	47.4	19.3

Рисунок 3.1.9. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,25$)



N⁰	Si	Мо	W
1	30.9	33.7	35.4
2	30.3	31.3	38.5
3	24.8	32.1	43.1
4	25.9	29	45.1

Рисунок 3.1.10. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,5$)



N⁰	Al	Si	Mo	W
1		27.3	18.1	54.6
2	1.3	26.6	17.1	55
3		15.8	13.8	70.4
4		26.3	17	56.7

Рисунок 3.1.11. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием схем 1 и 2 ($\alpha = 0,75$)

Рентгенофазовый анализ также показывает, что продукт состоит из твердых растворов на основе фаз MoSi₂ и WSi₂ с тетрагональной решеткой (рис. 3.1.12, 3.1.13, 3.1.14).



Рисунок 3.1.12. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,25$)



Рис. 3.1.13. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,5$)



Рис. 3.1.14. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 (а = 0,75)

3.1.4. Обсуждение результатов

Визуальные наблюдения, видеосъемка и анализ продуктов синтеза выявили следующую качественную картину синтеза. Горение смесей при атмосферном давлении протекает во взрывоподобном режиме и сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения из реакционной формы. Повышенное давление газа в реакторе подавляет разброс. Под давлением газа после воспламенения электрической спиралью формируется плоский фронт горения, который распространяется с постоянной скоростью. Зона стабилизация скорости составляет 10 мм. Продукты горения имеют литой вид и формируются в виде двух слоев – металлического и оксидного, которые не имеют сцепления и легко отделяются друг от друга. На разломе оксидного слоя можно обнаружить отдельные металлические частицы Небольшая сферической формы. часть продуктов горения В виде высокодисперсного порошка ("диспергат") оседает на стенках формы. По данным химического анализа "диспергат" содержит оксидные растворы на основе корунда, а также силициды молибдена и вольфрама.

Целевой продукт представляет собой металлический слиток, основой которого являются фазы $MoSi_2$ ($\alpha = 0$) с включениями Mo_5Si_3 , WSi_2 ($\alpha = 1$) с включениями W_5Si_3 и (MoW) Si_2 ($\alpha = 0,25, 0,5, 0,75$) с включениями (MoW) $_5Si_3$.

Совместно с ИМЕТ РАН и РХТУ г. Москва были проведены испытания по спеканию порошков литых силицидов $MoSi_2$, WSi_2 и их растворов в компактные образцы. Из результатов испытаний следует, что наилучшими свойствами обладают образцы, спеченные из порошков литого твердого раствора $Mo_{0.7}W_{0.3}Si_2$. Рекомендовано продолжить работы по созданию и испытаниям литых твердых растворов в системах Mo-W-Si, Mo-Nb-Si и Mo-Ti-Si с целью перехода от лабораторной методики к созданию опытно-промышленной CBC – технологии (см. Приложение 1).

3.2. СВС - металлургия бинарных силицидов в системе Mo-Nb-Si

3.2.1. Методика проведения экспериментов

В экспериментах использовали смеси порошков оксида молибдена и оксида ниобия марки «ЧДА» с алюминием марки АСД – 1 и кремнием марки КР - 0. В исследованиях исходные смеси уплотняли вручную и сжигали в прозрачных кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм. Масса смесей в экспериментах составляла 20 г, а высота слоя 50 мм. Эксперименты, показавшие неудовлетворительную динамику, повторяли в графитовых формах диаметром 40 мм, высотой слоя 55 мм и массой 100 г с использованием энергетической добавки. Синтезы проводили в реакторе объемом 3л в атмосфере азота или аргона под давлением газа 5 МПа.

Процесс горения исследовали визуально и снимали видеокамерой. Продукты горения исследовали методами рентгеновского (Дрон-3) и локального рентгеноспектрального (микроанализатор «Super probe» JEOL – 733) (микроанализатор Цейс) анализов. Температуру горения рассчитывали на компьютере по термодинамической программе "THERMO".

Для синтеза использовали химические схемы (1) и (2):

$$MoO_{3}+2Al+2Si = MoSi_{2}+Al_{2}O_{3},$$
 (1)
$$3Nb_{2}O_{5}+10Al+12Si = 6NbSi_{2}+5Al_{2}O_{3},$$
 (2)

а также их сочетание. В экспериментах определяли скорость горения (u), рост давления в реакторе (ΔP), полноту реакции (η_1), выход металлической (η_2) и оксидной (η_3), потери массы смеси при горении (η_4) по формулам:

$$\begin{split} \mathbf{u} &= \mathbf{h}/\tau, \\ \Delta \mathbf{P} &= \mathbf{P}_{\kappa} - \mathbf{P}_{\mathrm{H}}, \\ \eta_{1} &= \mathbf{m}_{\mathrm{c.T}}/\mathbf{m}_{\mathrm{c.T.reop.}} \times 100\%, \\ \eta_{2} &= \mathbf{m}_{\mathrm{c.T}}/\mathbf{m}_{0} \times 100\%, \\ \eta_{3} &= \mathbf{m}_{\mathrm{okc}}/\mathbf{m}_{0} \times 100\%, \\ \eta_{4} &= \mathbf{m}_{1}/\mathbf{m}_{0} \times 100\%, \end{split}$$

где: h– высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, τ – время горения, p₀ и p_к – начальное и конечное давление в реакторе, m₀ – масса исходной смеси, m₁ – масса смеси после синтеза и m_{сл} – масса металлического слитка, m_{сл. теор} – расчетная масса металлического слитка, m_{окс.} – масса оксидного слитка. Время горения смеси замеряли двумя способами, с помощью секундомера и по видеозаписи, давление измеряли по манометру.

3.2.2. Закономерности синтеза системы MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si

Избыточное давление газа в реакторе оказывает незначительное влияние на расчетную температуру горения состава (2) [135].

В основной серии экспериментов варьировали соотношение составов (1) и (2) в исходной смеси (α), где $\alpha = M_2 / (M_1 + M_2)$, M_1 и M_2 - массы составов (1) и (2). Эксперименты при давлении 5 МПа показали, с ростом α скорость горения, расчетная температура горения и прирост давления снижаются (рис.3.2.1).



Рисунок 3.2.1. Влияние соотношения исходных реагентов в исходной смеси на скорость (U), температуру горения (T_r), и прирост давления (ΔP), $\alpha = M_2 / (M_1 + M_2)$, где M_1 - масса состава (1) и M_2 - масса состава (2)



Рисунок 3.2.2. Влияние соотношения исходных реагентов (α) на параметры синтеза: выход металлической (η₂) и оксидной (η₃) фаз, потерю массы (η₄) и полноту реакции (η₁) выход металлической фазы (η₅) в экспериментах с высокоэкзотермической добавкой

Из рисунка 3.2.2 видно, что все параметры, кроме η_3 , с ростом α уменьшаются, что связано с увеличением в шихте доли «холодной» смеси **2**. Для повышения температуры горения «холодных» составов ($\alpha \ge 50$) в исходные смеси добавляли высокоэкзотермическую добавку CaO₂/Al. Это позволило существенным образом расширить область фазоразделения до $\alpha = 1$ (рис. 3.2.2 кривая η_5) и получить однофазный дисилицид ниобия.

3.2.3. Анализ полученных продуктов

Из данных локального микроструктурного и рентгенографического анализов, приведенных на рис. 3.2.3 – 3.2.7, следует, что продукты горения состоят из следующих фаз:

для $\alpha = 0$ результаты представлены в параграфе 3.1.3 (с. 55);

для $\alpha = 1$ (рис. 3.3.3) основа содержит Nb и Si, а их соотношение соответствует фазе NbSi₂; светлые выделения на матрице содержат Nb и Si, а их соотношение соответствует фазе Nb₅S₃; из анализа дифрактограммы, рис.3.3.4, следует, что продуктом синтеза является NbSi₂ так же с хорошо сформированной тетрагональной решеткой;

1 1	№	0	Al	Si	Nb
5	1,2		0.7	14.8	84.5
	3	0.8	1.9	33.9	63.4
	4		1.1	34.9	64
* The rotto	5		53.6	46	0.4
9	6		88.9	10.5	0.6
	7,8	46.2	53.5	0.2	0.1
100um Electron Image 1					

Рисунок 3.2.3. Микроструктура и элементный состав (вес.%) продукта полученного по схеме 2 (α = 1) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки



Рисунок 3.2.4. Фазовый состав целевого продукта, полученного по схеме 2 (α = 1) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки

для $\alpha = 0,25 - 0,75$, (рис. 3.2.5, 3.2.6 и 3.2.7) основа представляет твердые растворы с тетрагональной решеткой и различным соотношением MoSi₂ и NbSi₂ в них, а светлые выделения на матрице – растворы силицидов молибдена и вольфрама (Mo₅Si₃-Nb₅Si₃) с меньшим, чем в матрице содержанием Si.



Рисунок 3.2.5. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,25$)



№	Al	Si	Nb	Mo
1	0,5	99,5		
2	4,2		95,8	
3	1	35	31	33
3	1	35	31	33

a



№	Al	Si	Nb	Mo		
1	1	34.3	30	34.6		
2	1	34.3	29	35.7		
3	0.3	99.7				
4	25	75				
б						

Рисунок 3.2.6. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 (α = 0,5), а – без добавки; б – с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки



N⁰	Al	Si	Fe	Nb	Mo
1	1.3	34.5		46.7	17.5
2	1	34.4		47.9	16.7
3	39.4	33.9	26.7		
4	39.9	33.9	26.2		
5	0.2	99.8			
6	0.3	99.7			

Рисунок 3.2.7. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,75$) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки

Из данных рентгенографического анализа следует, что продукт состоит из твердых растворов на основе фаз $MoSi_2$ и $NbSi_2$ с тетрагональной решеткой. С увеличением содержания смеси 2 в исходной смеси (α) появляется не прореагировавший кремний и ниобий (рис. 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10).



Рисунок 3.2.8. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,25$)



Рисунок 3.2.9. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,5$); а – без добавки; б – с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки



Рисунок 3.2.10. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,75$) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки

3.2.4. Обсуждение результатов

Проведенные исследования показывают, что система Mo-Nb-Si, так же как и предыдущая система Mo-W-Si, высокоэкзотермична при высоких содержаниях в шихте смеси по схеме 1 (MoO₃ +Al +Si \rightarrow MoSi₂ +Al₂O₃). Высокая скорость горения и сильный разброс продуктов во время синтеза

67

при атмосферном давлении. Синтез в реакторе под давлением 5МПа подавляет разброс и снижает скорость горения. После воспламенения смеси спиралью формируется неровный фронт горения, который стабилизируется через 8 - 12 мм. Продукты горения имеют литой вид и формируются в виде двух слоев – металлического и оксидного, которые не имеют сцепления и легко отделяются друг от друга. Смесь по схеме 2 (Nb₂O₅+Al +Si \rightarrow NbSi₂ +Al₂O₃) не воспламеняется спиралью, для осуществления режима горения необходима высокоэнергетическая добавка на основе пероксида кальция. Использование добавки позволило получить продукт по схеме (2) и значительно повысить выход продуктов при сочетании смесей по схемам (1) и (2) в соотношении $\alpha = 0.5$ и 0,75.

3.3. СВС - металлургия бинарных силицидов в системе Mo-Ti-Si

3.3.1. методика экспериментальных исследований

В экспериментах использовали смеси порошков оксида молибдена марки и оксида титана марки «ЧДА» с алюминием марки АСД – 1 и кремнием марки КР - 0. В исследованиях исходные смеси уплотняли вручную и сжигали в прозрачных кварцевых стаканчиках диаметром 20мм. Масса смесей в экспериментах составляла 20г, а высота слоя 50мм. Эксперименты, в результате которых происходило неполное фазоразделение или остановка фронта горения, повторяли в графитовых формах диаметром 40мм, высотой слоя 50 – 60мм и массой 100г с использованием высокоэкзотермической добавки на основе CaO_2/Al . Исследования осуществляли в реакторе объемом 3л в атмосфере азота или аргона под давлением газа 5 МПа.

Процесс горения исследовали визуально с помощью видеокамеры. Продукты горения исследовали методами рентгеновского (Дрон-3), локального рентгеноспектрального (микроанализатор «Super probe» JEOL – 733) (микроанализатор Цейс) и химического анализов. Теоретическую температуру горения рассчитывали на компьютере по специальной программе "THERMO".

Для синтеза использовали сочетание химических схем (1) и (2):

$$MoO_3 + 2Al + 2Si \rightarrow MoSi_2 + Al_2O_3,$$
(1)
$$TiO_2 + 2Al + 2Si \rightarrow TiSi_2 + Al_2O_3,$$
(2)

В экспериментах определяли скорость горения (u), рост давления в реакторе (ΔP), полноту реакции (η₁), выход металлической (η₂) и оксидной (η₃), потери массы смеси при горении (η₄) по формулам:

$$\begin{split} & u = h/\tau, \\ & \Delta P = P_{\kappa} - P_{\rm H}, \\ & \eta_1 = m_{\rm cn}/m_{\rm cn.teop.} \times 100\%, \\ & \eta_2 = m_{\rm cn}/m_0 \times 100\%, \end{split}$$

 $\eta_3=m_{\text{okc}}\!/m_0\times 100\%$,

 $\eta_4 = m_1/m_0 \times 100\%$,

где: h– высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, τ – время горения, p₀ и p_к – начальное и конечное давление в реакторе, m₀ – масса исходной смеси, m₁ – масса смеси после синтеза и m_{сл} – масса металлического слитка, m_{сл. теор} – расчетная масса металлического слитка, m_{окс.} – масса оксидного слитка. Время горения смеси замеряли двумя способами, с помощью секундомера и по видеозаписи, давление измеряли по манометру.

3.3.2. Закономерности синтеза в системе MoO₃/TiO₂/Al/Si

В основной серии экспериментов варьировали соотношение составов (1) и (2) в исходной смеси (α), где $\alpha = M_2 / (M_1 + M_2)$, M_1 и M_2 - массы составов (1) и (2).

Избыточное давление газа в реакторе практически не влияет на расчетную температуру горения состава (2) [135].

Проведенный термодинамический расчет при P = 5 МПа показал, что температура горения очень сильно снижается при увеличении α (смеси рассчитанной по 2-ой схеме).



Рисунок 3.3.1. Зависимость расчетной температуры горения (T) от соотношения компонентов (α)

Визуальные наблюдения, видеосъемка и анализ продуктов синтеза выявили следующую картину синтеза. Смеси горят при сочетании составов 1 и 2 в отношении $\alpha = 0$ до $\alpha = 0,5$. Горение смеси 1 при атмосферном давлении сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения из реакционной формы. Повышенное давление газа в реакторе и добавление в смесь 1 смеси 2 приводит к уменьшению разброса и стабилизации процесса горения. Под давлением газа после воспламенения электрической спиралью формируется плоский фронт горения, который распространяется с постоянной скоростью. Зона стабилизация скорости составляет ~ 10мм.

Эксперименты при начальном давлении 5 МПа показали, что ростом α скорость горения и прирост давления уменьшаются (рис.3.3.2).



Рисунок 3.3.2. Влияние соотношения исходных реагентов в исходной смеси на скорость горения (U) и прирост давления в реакторе (ΔP). U* и ΔP* - скорость горения и прирост давления в экспериментах с высокоэкзотермической добавкой



Рисунок 3.3.3. Влияние соотношения исходных реагентов (α) на параметры синтеза: выход металлической (η_2) и оксидной (η_3) фаз, потерю массы (η_4) и полноту реакции (η_1). η_1^* и η_2^* - полнота реакции и выход

металлической фазы в экспериментах с введением в шихту высокоэкзотермической добавки

Из рис. 3.3.3 следует, что при увеличении α снижается выход металлической фазы η_2 , снижаются полнота реакции η_1 и величина диспергирования η_4 , а выход оксидной фазы (η_3) возрастает. При этом полнота реагирования и фазоразделение (η_1^* и η_2^*) значительно повышаются при введении в шихту высокоэнергетической оксидной добавки на основе пероксида кальция.

При α ≤ 0,5 продукты горения имеют литой вид и формируются в виде двух слоев, металлического и оксидного, которые не имеют сцепления и легко отделяются друг от друга.

3.3.3. Анализ полученных продуктов

Из визуального и локального рентгеноспектрального анализа конечных продуктов (рис. 3.3.4, 3.3.6, 3.3.8 и 3.3.10), следует, что на шлифах можно выделить следующие структурные составляющие: матрица (выделения светлой фазы, округлой или пластинчатой формы) и округлые или пластинчатые выделения темной фазы.

для $\alpha = 0$ результаты представлены в параграфе 3.1.3 (с. 55);

для $\alpha = 0,1$ матрица (основа) состоит из твердых растворов MoSi₂ и TiSi₂ с различным содержанием Ti (светлая область с меньшим содержанием, темные включения с большим количеством Ti). Темные игольчатые включения представляют собой TiSi₂. Из анализа дифрактограммы, рис.3.3.5, следует, что продуктами синтеза являются MoSi₂ и твердый раствор Mo_xTi_ySi₂;
The second second	№	Al	Si	Ti	Fe	Mo
	1	2.8	34.2	2		61
- Better the	2	1.7	38.6	14.7		44
NASSESSES AND	3	1.8	39.5	15.7		43
Last Transition	4	1.9	38.3	30.2	29	
a contraction of the second	5	1.8	39.4	31	27.8	
	6	1	49.2	47.9		1.9
Toum Bectron Image 1	7	0.9	73.3	7.8	1.4	16.6

Рисунок 3.3.4. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,1$)



Рисунок 3.3.5. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,1$)

для $\alpha = 0,3$ (рис. 3.3.6) основа представляет MoSi₂ и твердые растворы Mo_{0,8}Ti_{0,2}Si₂ и Mo_{0,6}Ti_{0,4}Si₂. В образце присутствуют фаза TiSi₂ в виде округлых светло-серых включений, фаза SiC и свободный кремний. Фаза SiC не является продуктом синтеза, её появление объясняется попаданием загрязнений из абразивных материалов при шлифовке образцов для анализа. Из анализа дифрактограммы (рис. 3.3.7) следует, что продуктами

высокотемпературного синтеза являются MoSi₂, твердый раствор дисилицидов Мо и Ті и небольшое количество свободного кремния;

1. 1.	A Start of	№	С	Al	Si	Ti	Mo
S-W B	A	1		0.8	34.8		64.4
E AS	· · ··································	2		1.3	36.6	7.4	54.7
	- Stander	3		0.9	41	15.9	42.2
	auto the	4		0.6	53	46.4	
		5			100		
A Ki	13	6	31.6	5.5	62.9		
A A A	Carland A	7	32.9	2.1	65		
70µm	Electron image 1						

Рисунок 3.3.6. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,3$) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки



Рисунок 3.3.7. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,3$) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки

для $\alpha =0,4$ (рис. 3.3.8) основа представляет твердые растворы $Mo_{0,9}Ti_{0,1}Si_2$ и $Mo_{0,5}Ti_{0,5}Si_2$, также присутствует фаза TiSi₂ и свободный кремний, что подтверждается данными рентгенографического анализа (рис. 3.3.9);



N⁰	С	Al	Si	Ti	Mo
1	19.1	0.5		72.1	8.3
2	19.1	0.4	0.4	71.7	8.4
3		2.3	33.7	2.5	61.5
4		1.2	41.3	17.1	40.4
5		0.6	53.3	43.7	2.4
6		0.3	99.7		

Рисунок 3.3.8. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,4$) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки



Рисунок 3.3.9. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 (α = 0,4) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки

для $\alpha = 0,5$ (рис. 3.3.10) основа представляет твердые растворы на основе Мо, Ті и Si. Дифрактограмма (рис. 3.3.11) аналогична предыдущей и показывает рост интенсивности фаз TiSi₂ и свободного кремния. С увеличением α наблюдается повышение содержания свободного кремния, вызванное понижением температуры горения и соответственно снижением времени жизни расплава и степени реагирования.



2070-1	
2114400	Findton Imade 1
- Martin	Property and a second s

N⁰	С	Al	Si	Ti	Mo
1		2.5	34	3.	60.5
2		1.8	38.5	12	47.7
3	1.7	0.8	52.3	42.7	2.5
4	5	0.3	94.7		
5	19.3		80.7		
6	32.4	4.2	59.6	0.9	2.9
7	10.5	1.3	35.6	13.3	39.3

Рисунок 3.3.10. Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 ($\alpha = 0,5$) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки



Рисунок 3.3.11. Фазовый состав целевого продукта, полученного сочетанием составов по схемам 1 и 2 (α = 0,5) с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки

3.3.4. Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что варьируя соотношение составов исходных смесей 1 и 2, можно существенным образом влиять как на процесс горения, так и на закономерности синтеза литых силицидов молибдена, титана и их растворов. Расчетная температура горения состава 2 существенно ниже температуры горения состава 1, что следует из рис.3.3.1 при $\alpha = 1,0$ и $\alpha = 0$. В результате чего с увеличением доли состава 2 в исходной смеси происходит уменьшение всех фиксируемых в эксперименте параметров синтеза: Тг, Uг, ΔP и η_i рис. 3.3.2, рис.3.3.3. При $\alpha > 0.3$ ухудшаются процессы химического превращения И фазоразделения, 0 чем свидетельствует наличие в целевых продуктах не успевших прореагировать алюминия и кремния со следами примесей (Cr, Mn, Fe) и не отделившихся в оксидный слиток частиц Al₂O₃. Присутствие примесей объясняется их наличием (до 2%) в исходном реагенте – кремнии марки КР-0 согласно ГОСТу 2169-69. Получить при этом в режиме прямого синтеза литые

силициды молибдена и титана с высоким содержанием последнего не представляется возможным. Решить данную проблему удалось путем введения в исходные смеси (для $\alpha = 0,3 - 0,5$) высокоэкзотермической добавки на основе пероксида кальция. Следует отметить, что продуктами реакции данной смеси являются оксиды кальция и алюминия, выделяющиеся в верхний оксидный слиток и не влияющие на состав целевых продуктов синтеза.

3.4. Выводы

- Показано сильное влияние соотношения исходных реагентов и давления газа на закономерности горения смесей MoO₃/WO₃/Al/Si, MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si и MoO₃/TiO₂/Al/Si, формирование состава и микроструктуры конечных продуктов.
- Получены литые силициды молибдена, вольфрама, ниобия, а также твердые растворы с произвольным соотношением MoSi₂ / WSi₂, MoSi₂ / NbSi₂ и твердые растворы MoSi₂ / TiSi₂ с содержанием TiSi₂ до 50 вес. %.
- 3. Показано сильное влияние активирующей добавки (CaO₂ / Al) на все параметры синтеза для смесей с низкой энергетикой на основе оксидов ниобия и титана. Введение активирующей добавки в такие смеси приводит к увеличению температуры горения и существенному увеличению интервала соотношения исходных реагентов, в котором происходит полная сепарация фаз целевых продуктов от оксидов.

Глава IV. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЛИТОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al₂O₃, Cr₂O₃ и ZrO₂

Оксидные материалы на основе корунда (Al_2O_3) обладают рядом уникальных свойств, высокой прочностью, твердостью, низкой теплопроводностью, стойкостью к высокой температуре, расплавам металлов и т.д. Эти свойства позволяют широко использовать их в черной и цветной металлургии, производстве абразивных материалов, изготовлении литейных форм и т.д. В промышленности такие материалы получают спеканием или плавкой в высокотемпературных печах [136, 137].

В работах [138-140, 134] для повышения эксплуатационных свойств корунда в него методами CBC - металлургии вводили оксид хрома (III). Практические испытания полученных твердых оксидных растворов Al₂O₃- Cr₂O₃ показали, что этот материал является перспективным для изготовления литейных форм в авиационном двигателестроении.

В данной главе изложены результаты исследований, направленные на получение оксидных композиционных материалов на основе оксидов алюминия, хрома и циркония для решения задач инструментальной промышленности.

Идея о проведении исследований по получению керамики, состоящей ИЗ твердых оксидных растворов $(Al_2O_3-Cr_2O_3)$ С равномерно распределенными в них микро - размерными зернами оксида циркония (ZrO₂) методом CBC – металлургии, была рождена в рамках программы научного ИСМАН одного сотрудничества И ИЗ крупнейших российских производителей режущего инструмента ООО «ВИРИАЛ». При этом было определено, что оптимальное содержание оксида циркония в целевом продукте составляет 5 – 15 вес. %.

Для синтеза литых оксидных композиционных материалов ($Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times ZrO_2$) использовали две схемы химического превращения: 1 – горение с добавлением в исходную смесь оксида циркония и 2 – горение с

добавлением в исходную смесь элементного циркония (восстановителя). При этом конечные продукты состоят из металлической (интерметаллидной) и целевой оксидной фаз, хорошо отделяющихся друг от друга.

4.1. Влияние содержания ZrO₂ в исходной смеси на закономерности синтеза литых оксидных композиций

4.1.1 Исходные компоненты

Для приготовления исходных смесей в экспериментах использовали следующие реагенты: оксид циркония с размером частиц 63-100 мкм, оксид хрома (III), марки «ч», с размером частиц менее 20 мкм, оксид хрома (VI) марки «чда» с размером частиц менее 10 мкм и алюминий марки АСД-1 с размером частиц менее 50 мкм.

Физические свойства исходных компонентов и конечных продуктов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Физические свойства исходных компонентов и конечных продуктов при синтезе литых оксидных композиционных материалов

	Т _{пл.} К	Т _{кип.} К	р, г/см ³
ZrO ₂	2988	4573	5,68
Cr ₂ O ₃	2708	4273	3,99
CrO ₃	470	523 (разлож.)	2,8
Al	933	2792	2,699
Al ₂ O ₃	2317	3253	3,99
Cr	2130	2945	7,19
CrAl	1623	-	-

4.1.2. Изучение закономерностей синтеза

Термодинамический расчет проводили по следующей схеме химического превращения:

 $\mathbf{M_1} \left(\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 7\text{Al} = 3\text{CrAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \right) + \alpha \mathbf{M_2} \left(\text{ZrO}_2 \right)$

 $\alpha = (M_2/(M_1 + M_2) \times 100\%),$

где M_1 – масса смеси (CrO₃ + Cr₂O₃ + 7Al = 3CrAl + 2Al₂O₃), а M_2 – масса (ZrO₂).

Термодинамический расчет (рис. 4.1) проводили при P = 5 МПа. Из рисунка видно, что добавление оксида циркония в исходную смесь ($\alpha = 0 - 29$) приводит к заметному снижению температуры горения (от 3878 К до 3368 К) и выходу металлической фазы в слиток (a_{met}). При этом выход оксидной фазы (a_{okc}) и содержания оксида циркония (a_{ZrO2}) растут. В выделенной области содержание ZrO₂ в целевом продукте составляет 5 – 15 вес.%.



Рисунок 4.1. Влияние содержания оксида циркония в смеси (α) на расчетную температуру горения (Тг), выход металлической ($a_{\text{мет.}}$) и оксидной ($a_{\text{окс.}}$) фаз, а также на расчетное содержание оксида циркония в целевом продукте (a_{ZrO2})

На основе термодинамического анализа были определены оптимальные соотношения исходных реагентов (2,7 % $\leq \alpha \leq 9$ %) для синтеза целевых продуктов с содержанием оксида циркония (5 – 15 %).

Эксперименты проводили в кварцевых стаканчиках высотой 50 мм и диаметром 18 мм. Кварцевые стаканчики с шихтой помещали в БПД объемом 3 л со смотровыми окнами для визуального наблюдения за процессом. Начальное избыточное давление инертного газа составляло 5 МПа, процесс горения инициировали молибденовой спиралью.

Расчет соотношения исходных реагентов проводили по следующей схеме химического превращения:

 $\mathbf{M}_{1} \left(\mathrm{CrO}_{3} + \mathrm{Cr}_{2}\mathrm{O}_{3} + 7\mathrm{Al} = 3\mathrm{CrAl} + 2\mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3} \right) + \alpha \mathbf{M}_{2} \left(\mathrm{ZrO}_{2} \right)$

 $\alpha = (\mathbf{M}_2/(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) \times 100\%,)$

где M_1 – масса смеси (CrO₃ + Cr₂O₃ + 7Al = 3CrAl + 2Al₂O₃), а M_2 – масса (ZrO₂)

На рисунке 4.2. показано влияние содержания оксида циркония в смеси (α) на скорость горения (U) и изменение избыточного давления в реакторе (Δ P). Видно, что при увеличении α происходит снижение кривых зависимостей скорости горения и прироста давления, т.к. уменьшается температура горения.

Влияние содержания оксида циркония в смеси (α) на величину диспергирования (η_1) и выход целевого продукта в слиток (η_2) представлены на рис. 4.3. С увеличением α разброс продуктов горения уменьшается, а выход оксидной фазы растет, что связано с уменьшением температуры горения и увеличением доли оксидной фазы в исходной смеси.



Рисунок 4.2. Влияние содержания оксида циркония в смеси (α) на скорость горения (U) и изменение давления в реакторе (ΔР)



Рисунок 4.3. Влияние содержания оксида циркония в смеси (α) на величину диспергирования (η₁) и величину выхода целевого продукта (η₂)

4.1.3. Формирование микроструктуры целевого продукта

Данную серию экспериментов проводили на больших массах смесей. При этом решалась задача получения литого композиционного материала, состоящего из оксидной матрицы «рубина» ($Al_2O_3 - Cr_2O_3$), в которой распределены микроразмерные зерна оксида циркония. Из литературы [126] известно, что оксид циркония не растворяется в оксиде алюминия, и при кристаллизации из расплава происходит взаимное торможение роста зерен раствора ($Al_2O_3 - Cr_2O_3$) и зерен оксида циркония.

Синтезы проводили в реакторе CBC – 20. В экспериментах изменяли массу шихты, варьировали соотношение между «горячей» и «холодной» составляющими смеси (CrO₃/Cr₂O₃). При этом содержание ZrO₂ во всех экспериментах составляло ($\alpha = 5,5$ %) из расчета его содержания в целевом оксидном продукте 10 вес.%.

Таблица № 4.2. Параметры синтеза при различных составах исходных смесей

N⁰	α	Соотношение	Vреактора,	Мсм., г	ΔP,	$\eta_{\scriptscriptstyle B}^{{}_{\scriptscriptstyle OK.}}\%,$	$\eta_{\scriptscriptstyle B}^{\scriptscriptstyle Met.}\%$,	η_p %,
опыта	%	Cr ₂ O ₃ и CrO ₃	Л		атм	вес.	вес.	вес.
1	5,5	0,51:0,49	20	2890	22	74	22	4
2	4	0,45:0,55	3	95	24	66,3	27	6,7
3	4	0,36:0,64	20	1530	16	57	34	9

На рисунке 4.4 представлены микроструктура и элементный состав продукта полученного в эксперименте №1. Из рисунка и визуального анализа шлифов слитка следует, что в оксидном продукте присутствует заметное количество крупных металлических включений хрома, а оксид циркония неравномерно распределен по границам зерен.



No	0	Al	Cr	Zr
1		0.7	99.3	
2		0.7	99.3	
3	6.5	1.1	71.7	20.7
4	49.5	45.9	4.6	
5	52.5	37.2	10.3	
6	46.9	12.5	11.8	28.8

Рисунок 4.4. Микроструктура и элементный состав (вес.%) продукта полученного в эксперименте №1 Табл.4.2. V_{p-pa} = 20 л, Мсм = 2890 г

Из исследований, проводимых ранее, известно, что для улучшения фазоразделения необходимо увеличить время «жизни» расплава, что достигается увеличением температуры горения. С этой целью в эксперименте №2 увеличили содержание в смеси «горячей» составляющей, а синтез провели в реакторе типа «БПД»», V=3 л. На рис. 4.5. представлены микроструктура, элементный состав и распределение элементов в образце полученным в эксперименте №2. Видно, что количество металлических включений уменьшилось.



Рисунок 4.5. Микроструктура, элементный состав (вес.%) и распределение элементов в образце, полученном в эксперименте №2 Табл.4.2. V_{p-pa} = 3 л, Мсм = 95 г

В эксперименте №3 увеличили массу смеси и содержание «горячей» составляющей, а синтез провели в реакторе CBC-20. На рисунке 4.6 показаны микроструктура, элементный состав и распределение элементов в образце полученного в эксперименте №3. Видно, что материал состоит из раствора Al₂O₃ - Cr₂O₃. Оксид циркония выделился по границам зерен, а количество металлических включений заметно уменьшилось.



Рисунок 4.6. Микроструктура, элементный состав (вес.%) и распределение элементов в образце, полученном в эксперименте №3 табл.4.2. V_{p-pa} = 20 л, Мсм = 1530 г

4.1.4. Обсуждение результатов

Из анализа результатов термодинамического расчета следует, что введение в систему $CrO_3/Cr_2O_3/7Al$ оксида циркония (α) приводит к плавному снижению температуры горения, при этом полнота выхода оксидной фазы ($a_{okc.}$) и расчетное содержание оксида циркония в целевом продукте (a_{ZrO2}) растут (рис. 4.1). Понижение температуры горения связано с тем, что оксид циркония не восстанавливается алюминием и ведет себя как инертное вещество. В результате расходуется энергия на его расплавление, что приводит к снижению температуры горения, а весь оксид циркония попадает в оксидную фазу, увеличивая ее содержание относительно металлической фазы. В связи с тем, что соотношение реагентов в исходной смеси $CrO_3/Cr_2O_3/7Al$ было постоянным, содержание оксида алюминия в конечном

продукте также не менялось. Поэтому с увеличением содержания оксида циркония в исходной смеси растет его расчетное содержание в конечном продукте.

Из полученных экспериментальных данных следует, что скорость горения и прирост давления в реакторе при увеличении α уменьшаются, что связано с уменьшением температуры горения.

Присутствие в оксидном слитке металлических включений объясняется малым временем «жизни» расплава, из-за чего некоторые капли не успевают выделиться из оксидной фазы в металлический слиток. Увеличение содержания «горячей» составляющей (CrO₃/Al) и массы смеси привело к увеличению температуры горения и времени «жизни» расплава, в результате чего содержание металлических включений в оксидном целевом продукте значительно уменьшилось.

Из литературы и экспериментальных данных (см. с. 80) известно, что оксид хрома образует с оксидом алюминия ряд непрерывных растворов, а оксид циркония при кристаллизации выделяется в отдельную фазу.

Из литературных данных и анализа результатов проведенных экспериментов были подобраны оптимальные условия синтеза. При этом был литой композиционный оксидный материал, состоящий получен ИЗ «рубиновой» ($Al_2O_3 - Cr_2O_3$) матрицы, ПО границам зерен которой равномерно распределен оксид циркония.

Данный материал удовлетворяет требуемому составу, см. с. 84

4.2. Влияние добавок Zr в исходную смесь на закономерности синтеза литых оксидных композиций

В данной серии экспериментов, для получения целевого продукта в исходную базовую смесь вводили цирконий в качестве металла-

восстановителя. В экспериментах использовали следующие схемы химического превращения:

1. WO₃ +Al+Cr₂O₃ +Zr \rightarrow WAl₂ + 95% [(95%) Al₂O₃ + (5%) Cr₂O₃] + (5%) ZrO₂ **2.** MoO₃ +Al +Cr₂O₃+Zr \rightarrow MoAl + 95% [(95%) Al₂O₃ + (5%) Cr₂O₃] + (5%) ZrO₂

Расчетная температура горения смесей превышает 3200 К, что позволяет получать конечные продукты в литом виде.

4.2.1. Исходные компоненты

Основные компоненты, конечные продукты и их свойства представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Физические свойства исходных компонентов и конечных продуктов

	Т _{пл.} К	Т _{кип.} К	р, г/см ³
ZrO ₂	2988	4573	5,68
Zr	2125	4650	6,506
Cr ₂ O ₃	2708	4273	3,99
Cr	2130	2945	7,19
WO ₃	1746	1943	7,2
W	3695	5828	19,25
MoO ₃	1068	1528	4,69
Мо	2890	4885	10,22
Al ₂ O ₃	2317	3253	3,99
Al	933	2792	2,699
WAl ₂	1923		
MoAl	2030	-	

4.2.2 Изучение закономерностей синтеза

Синтез проводили в графитовых формах диаметром 40 мм в лабораторном реакторе V = 3 л. Начальное давление газа (аргон) составляло 5 МПа. Процесс горения инициировали вольфрамовой и молибденовой спиралями.

При проведении синтеза с исходной смесью (эксперимент №1), состав которой рассчитывали из химической схемы (WO₃ +Al+Cr₂O₃ +Zr \rightarrow WAl₂ + 95% [(95%) Al₂O₃ + (5%) Cr₂O₃] + (5%) ZrO₂), было обнаружено, что смесь горит, но фазоразделения практически нет.

Следующий эксперимент (№2) проводили со смесью, состав которой рассчитывали по следующей схеме химического превращения:

 $MoO_3 + Al + Cr_2O_3 + Zr \rightarrow MoAl + 95\% [(95\%) Al_2O_3 + (5\%) Cr_2O_3] + (5\%) ZrO_2$

В процессе скорость горения и прирост давления в реакторе значительно выросли (табл. 4.4). Металлический и оксидный слитки легко отделяются друг от друга.

С целью увеличения твердости целевого продукта в эксперименте №3 в предыдущую смесь добавили 50 % циркония и оксида хрома. Скорость горения и прирост давления при этом уменьшились от 4,2 см/с до 3,8 см/с и от 4,6 МПа до 3,2 МПа соответственно по сравнению с предыдущим экспериментом. Фазоразделение произошло, продукты горения получились в литом виде, слитки легко отделились друг от друга.

Эксперимент №4 проводили по схеме: 85%(MoO₃ + Al) + 15%(NiO + Al) + Cr₂O₃ + Zr \rightarrow Mo-Ni+ Al₂O₃ – (5%) Cr₂O₃ – (5%) ZrO₂

Смесь, состав которой рассчитан по следующей схеме химического превращения $3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$, имеет высокую температуру горения (Тг = 3471 K), а оксид никеля восстанавливается намного полнее по сравнению с оксидом хрома (III), поэтому восстановленный никель, попадает в металлический слиток и снижает его температуру плавления (Тпл.^{Мо} =

2890К, Тпл. ^{Ni}= 1726 К). В результате увеличивается время жизни расплава и происходит более полная сепарация металлической и оксидной фаз.

Полученные целевые продукты (оксидная фаза) исследовали методом локального микроструктурного анализа.

Параметры синтезов приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Параметры синтеза оксидной керамики «рубин» – оксид циркония

N⁰	α _{Zr} , %	α _{Cr2O3} , %	U _г , см/с	Δ P, ΜΠα	η _{разбр.} ,%	η _{окс.} ,%
1	5	5	2,75	2,1	3,23	-
2	5	5	4,2	4,6	11,4	45
3	5,5	10	3,8	3,2	8,8	44
4	5,5	15	3,1	2,8	7,6	47

4.2.3 Анализ продуктов синтеза

Из результатов визуального и локального микроструктурного анализа шлифов полученных целевых продуктов следует, что:

в оксидном слитке (эксперимент №2) основной фазой является оксид алюминия (п.№2, рис. 4.7), по границам зерен которого распределен оксид циркония (п.№1 рис. 4.7); при этом присутствует заметное количество металлических включений (п.№3, рис. 4,7);

в оксидном слитке (эксперимент №3) также основной фазой является оксид алюминия (п.№3, №4, рис. 4.8), а оксида циркония (п.№1, №5, рис. 4.8) стало значительно больше; при этом присутствует заметное количество металлических включений (п.№2, рис. 4.8);

	0.1		№	0	Al	Cr	Zr	
\land			1	42.49	23.40	0.13	33.99	
	and the second	-	2	46.76	52.87	0.12	0.24	
1 1 1	1	-	3	1.96	3.10	95.25	0.12	
g Squa	Electron Image 1	_						
AKst	O Kat	Cr Ka1			Zrt	4	r¥	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1

Рисунок 4.7. Микроструктура и элементный состав (вес.%) оксидного слитка, полученного в эксперименте №2, табл. 4.4



Рисунок 4.8. Микроструктура и элементный состав (вес.%) оксидного слитка, полученного в эксперименте №3, табл. 4.4

в оксидном слитке (эксперимент №4) основной фазой является «рубин»: Al₂O₃ – Cr₂O₃ (п.№3, рис. 4.9). Оксид циркония в виде тонких выделений распределен по всему объему образца (п.№1, рис. 4.9). Металлических включений стало значительно меньше (п.№2, рис. 4.9).



No	0	Al	Cr	Zr
1	24.2	1.2	1	73.6
2	1.7	5.4	92.9	
3	49.3	49.7	1	
4	48.8	50.2	1	
Sum	47.4	42.7	3.4	6.5



Рисунок 4.9. Микроструктура и элементный состав (вес.%) оксидного слитка, полученного в эксперименте №4, табл. 4.4

4.2.4. Обсуждение результатов

В проведенных экспериментах, для получения целевого продукта в исходную смесь вместо оксида циркония вводили металлический цирконий, в качестве восстановителя.

Синтезы проводили по следующим схемам химического превращения: **1.** WO₃ +Al+Cr₂O₃ +Zr→WAl₂ + 95% [(95%) Al₂O₃ + (5%) Cr₂O₃] + (5%) ZrO₂ **2.** MoO₃ +Al +Cr₂O₃+Zr \rightarrow MoAl + 95% [(95%) Al₂O₃ + (5%) Cr₂O₃] + (5%) ZrO₂

В эксперименте №1, исходная смесь, состав которой рассчитывали по схеме 1, сгорела, но фазоразделения практически не было. Это объясняется малым временем «жизни» расплава, достаточным для выделения металлической фазы в слиток, но недостаточным для полной сепарации металлической и оксидной фаз.

В эксперименте №2 состав исходной смеси рассчитывали по схеме 2. В этом случае расчетная температура горения превышает температуру плавления тугоплавких оксидных продуктов. В результате произошло полное разделение металлического и оксидного слитков. При этом скорость горения и прирост давления в реакторе значительно выросли (см. табл. 4.3).

В эксперименте №3 с целью увеличения в целевом продукте оксида циркония, в исходной смеси увеличили на 50 % содержание циркония – восстановителя. Фазоразделение произошло полностью, слитки легко отделились друг от друга. Однако в оксидной фазе увеличилось содержание металла, что связано с увеличением Тпл оксидной фазы (Тпл^{ZrO2}.= 2988 K, Тпл^{Al2O3}= 2317 K) за счет увеличения содержания в целевом продукте оксида циркония.

С целью уменьшения содержания металла в оксидной фазе эксперимент №4 провели с шихтой, состав которой рассчитывали из следующей схемы химического превращения:

85%(MoO₃ + Al) + 15%(NiO + Al) + Cr₂O₃ + Zr \rightarrow Mo-Ni+ (90%)Al₂O₃ - (5%) Cr₂O₃ - (5%) ZrO₂

В исходную смесь дополнительно ввели шихту $3NiO + 2AI = 3Ni + Al_2O_3$, имеющую высокую температуру горения ($T\Gamma = 3471$ K). Восстановленный никель попадает в металлический слиток и снижает его температуру плавления ($Tпл^{Mo} = 2890$ K, $Tпл^{Ni} = 1726$ K). В результате увеличивается время жизни расплава и происходит более полная сепарация металлической фазы от оксидной.

В результате (рис. 4.9.) получен литой композиционный оксидный материал, соответствующий требуемому (с. 84) составу.

4.3. Выводы

- 1. Исследованы закономерности горения системы $CrO_3 + Cr_2O_3 + Al + \alpha$ (ZrO₂) в зависимости от α . Показано, что фазоразделение происходит в широком интервале изменения α от 0 до 35 %.
- Исследовано влияние масштабного фактора (Мсм.) и соотношения исходных реагентов на формирование микроструктуры материала. При увеличении массы смеси улучшается фазоразделение, что связано с увеличением времени «жизни» расплава.
- 3. Получен литой композиционный оксидный материал с равномерным распределением оксида циркония в оксидной матрице: $ZrO_2 \times Al_2O_3 Cr_2O_3$.
- Исследованы закономерности горения, фазоразделения и формирования микроструктуры конечных продуктов в системах WO₃/Al/Cr₂O₃ + Zr и MoO₃/Al /Cr₂O₃ + Zr.
- Показано влияние содержания циркония и NiO/Al в исходной смеси на формирование состава и микроструктуры целевого оксидного продукта.
- 6. Получен литой композиционный оксидный материал с равномерным распределением оксида циркония в оксидной матрице $ZrO_2 \times Al_2O_3 Cr_2O_3$.

ГЛАВА V. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЛИТОЙ ОКСИКАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И КАРБИДОВ ТИТАНА И ХРОМА.

Керамика на основе оксида алюминия и карбида титана обладает высокими прочностью, твердостью, износостойкостью и широко используется для изготовления режущего инструмента. Для повышения эксплуатационных свойств материала в оксидную фазу вводят оксид хрома (III), а в карбидную - карбид хрома [141,96,97,104,123].

Как правило, такие материалы изготавливают непосредственно смешиванием порошков Al_2O_3 , TiC и Cr_3C_2 с последующим спеканием без давления, горячим прессованием или горячим изостатическим прессованием.

В данной главе изложены результаты исследований, направленные на получение методом CBC – металлургии литой оксикарбидной керамики на основе оксида алюминия и карбидов титана и хрома для решения задач инструментальной промышленности и создание новых CBC - технологий их получения.

5.1. СВС – металлургия литой оксикарбидной керамики

Идея о проведении исследований по получению керамики, состоящей из твердых оксидных растворов (Al₂O₃-Cr₂O₃) с равномерно распределенными в них зернами карбидов титана-хрома методом CBC - металлургии была рождена в рамках программы научного сотрудничества ИСМАН и одного из крупнейших российских производителей режущего инструмента ООО «ВИРИАЛ». Для повышения качества материала необходимо получить как можно более мелкозернистую структуру отливки.

В большинстве задач, решаемых в CBC - металлургии, требуется получать конечные продукты с полной сепарацией между «металлической» и оксидной фазами.

В настоящем исследовании, наоборот, решается задача получения композиционного материала, состоящего из оксидной матрицы, в которой равномерно распределены мелкодисперсные карбидные зерна.

При этом для каждой группы керамико-металлических материалов (керметов) необходимо определить условия синтеза, при которых происходит плавление продуктов, но отсутствует фазоразделение и вертикальный градиент, обусловленный силой тяжести, по распределению карбидной фазы в оксидной.

Целью работы является получение плавленых оксикарбидных материалов с микроразмерной структурой для дальнейшего измельчения в порошки различной дисперсности и спекания пластин режущих инструментов.

Основные задачи исследования:

1. выявление оптимальных условий синтеза плавленого продукта без сепарации карбидной и оксидной фаз;

2. полученный целевой продукт – кермет должен состоять из мелкодисперсных карбидных зерен равномерно распределенных в оксидной матрице (рис. 5.1).



1 – реакционная форма, 2 – исходная смесь, 3 – конечный продукт, 4 – карбидные зерна, 5 – оксидная матрица.

Рисунок 5.1 Схема синтеза литой оксикарбидной керамики

5.2. Закономерности синтеза литой керамики на основе твердых оксидных растворов (Al₂O₃-Cr₂O₃) и карбида титана (TiC)

5.2.1. Методики проведения экспериментов и схема синтеза

Для синтеза литой оксикарбидной керамики Al_2O_3 – $Cr_2O_3 \times TiC$ (Рубин - TiC) были выбраны две схемы:

1. $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C} = 3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $T_r = 2320 \text{ K} \text{ при P} = 5 \text{ M} \text{\Pi} \text{a}$

2.
$$2CrO_3 + 2Al = Cr_2O_3 + Al_2O_3$$
 $T_{\Gamma} = 4131$ К при P = 5 МПа

Схема (1) для получения карбида титана относительно «холодная», расчетная температура горения равна 2320 К и близка к температуре (табл.5.1), плавления оксида алюминия образующегося в процессе окислительно-восстановительной реакции. При проведении экспериментов с исходными смесями, состав которых рассчитывали по схеме (1), был получен конечный продукт в виде спека золотистого цвета. Для повышения температуры горения и, соответственно, увеличения полноты реагирования в исходную смесь, рассчитанную по схеме (1), добавляли смесь, рассчитанную по схеме (2) с температурой горения 4131 К. Образующийся при этом оксид хрома (III), растворяется в оксиде алюминия и окрашивает его в красный цвет, образуя «рубин» [104].

	Т _{пл,} К	Т _{кип.} К	плотность, г/см ³
Al ₂ O ₃	2345	3250	3,99
Cr ₂ O ₃	2708	4273	5,21
TiC	3433	5093	4.93

Таблица 5.1. Физические свойства продуктов синтеза

Для исследований шихты смешивали с шагом $\alpha = 0.05$, где $\alpha = M_2 / (M_1)$ + М₂), М₁ и М₂- массы составов (1) и (2). Масса смесей во всех опытах составляла 100 г. Синтезы проводили в реакторе V = 3 л в графитовой форме диаметром 40 мм и высотой 60 мм. Инициировали горение молибденовой спиралью. После воспламенения формируется плоский фронт горения, который распространяется с постоянной скоростью. На рисунке 5.2 показано влияние α на расчетную температуру горения (T), скорость горения (U = h/ τ), выход слитка ($\eta_1 = m_{cn}/m_0 \times 100\%$) и разброс продуктов ($\eta_2 = m_1/m_0 \times 100\%$), где h– высота слоя смеси, τ – время горения, m₀ – масса исходной смеси, m₁ – масса смеси после синтеза и m_{сл} – масса металлического слитка. Область I $(0,1 \le \alpha \le 0,15)$ зона спекания, продукты не плавятся. Область II $(0,15 \le \alpha \le 0,15)$ 0,20) зона плавления без фазоразделения. В области ІІ получается плавленый кермет, состоящий из оксидной матрицы (Al₂O₃-Cr₂O₃), В которой распределены карбидные зерна. В области **III**, при дальнейшем увеличении α ($\alpha > 0,2$) происходит сепарация карбидной и оксидной фаз.



Рисунок 5.2. Влияние соотношения исходных реагентов (α) на расчетную температуру горения (Т), скорость горения (U), полнота выхода металлоподобного слитка (η_в) и величина разброса продуктов синтеза (η_p)

Ниже приведены результаты визуального анализа конечных продуктов для следующих составов:

α = 0,1. Образец в виде спеченного продукта, мелкопористый с розоватым оттенком. Плавления нет.

α = 0,15. Образец аналогичный предыдущему. На поверхности видны частицы желтого цвета. На сечении разлома образца наблюдается золотистый оттенок по всей площади (рис. 5.3).





а

В

Рисунок 5.3. Вид продукта при синтезе в лабораторном реакторе $V_{p-pa} = 3$ л, МПа, $\alpha = 0,15$, Мсм = 100 г; а – вид сверху, б – вид сбоку, в – излом по вертикальному сечению

б

При повторении эксперимента в атмосфере аргона было обнаружено, что образец также имеет золотистый оттенок по всему сечению, что свидетельствует о присутствии недовосстановленного оксида титана.

α = 0,2. Образец представляет собой кермет, с выраженным рубиновым оттенком, без желтого цвета с однородной структурой;

α = 0,225. В образце отчетливо видны крупные металлические включения. Структура не однородная;

α = 0,25 и α = 0,275. В образце отчетливо видны крупные металлические включения. В нижней части продукта начал формироваться металлоподобный слиток;

α = 0,3. Образец практически полностью разделился на оксидный и металлоподобный слитки.

Для синтеза в опытно-промышленном реакторе V = 20 л была выбрана смесь $\alpha = 0,2$. Масса смеси 1500 г. Фотографии образца представлены на рисунке 5.4.



а

б

Рисунок 5.4. Фотографии конечного продукта: а - внешний вид, б - разлом по горизонтальному сечению. $V_{p-pa} = 20$ л, Мсм. = 1500 г, $\alpha = 0,2$.

На рисунке 5.5 показана микроструктура целевого продукта, полученного в реакторе. Видно, что материал состоит из 2 основных фаз: 1 - фаза темно-серого цвета представляет собой твердый раствор Al₂O₃-Cr₂O₃; 2 - фаза светло-серого цвета – карбидные зерна TiC.



N⁰	С	0	Al	Ti	Cr
1	1	45.5	50.4		3.1
2	18.6		1.1	78.5	1.8

Рисунок 5.5. Микроструктура и элементный состав (вес.%) керметного материала Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times TiC$. V _{p-pa} = 20 л, Мсм. = 1500 г

Для рентгенофазового анализа были взяты пробы из различных мест (центр, край, верх, низ) образцов полученных в реакторе V=3 л, Мсм=150 г, (рис. 5.6 а) и в реакторе V=20 л., Мсм=1500 г. (рис. 5.6 б). Видно, что в первом случае присутствует свободный углерод и пики ТіС имеют небольшое смещение из-за наличия растворенного хрома, который может раствориться в ТіС до 3,5 масс.% при 1100 °C [142]. Во втором случае свободный углерод отсутствует, пики соответствуют ТіС.



Рисунок 5.6. Фазовый состав керметного материала Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times TiC.$ a) V _{p-pa} = 3 л, Мсм. = 150 г, б) V _{p-pa} = 20л, Мсм. = 1500 г

Химический состав образца приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Химический состав керметного материала Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times TiC. V_{p-pa} = 20л, Mcm. = 1500 г$

С _{общ.} , %	С _{св.} , %	Cr, %	Ti, %	Al, %	O, %
6,3	1	8,1	31,3	26,7	24,5

Из данных визуального, микроструктурного, рентгенофазового и химического анализов образца следует, что он представляет собой плавленый кермет, состоящий из оксидной матрицы (твердый раствор Al₂O₃ - Cr₂O₃), в которой равномерно распределены карбидные зерна (TiC).

5.2.3. Обсуждение результатов

Эксперименты в лабораторном реакторе под давлением 5 МПа показали, что увеличивая в шихте доли «горячей» смеси, рассчитанной по схеме (2), скорость горения и прирост давления в реакторе повышаются, что согласуется с расчетной температурой горения смеси. В интервале от $\alpha = 0,1$ до $\alpha = 0,15$ продукт получается в виде хрупкого спека, который при механическом воздействии легко разрушается. В интервале от $\alpha = 0,15$ до $\alpha =$

103

0,2 получен прочный плавленый продукт. При $\alpha > 0,2$ в образце, вследствие высокой температуры горения, происходит сепарация металлической и оксидной фаз. В экспериментах $\alpha = 0,15$ проведенных в атмосферах азота и аргона продукт имеет хорошо заметный желтый оттенок. При $\alpha = 0,2$ продукт имеет рубиновый цвет, что говорит о содержании в оксиде алюминия более 3% Cr₂O₃. Рентгенофазовый анализ позволяет говорить, что основными фазами являются твердый раствор Al₂O₃ – Cr₂O₃ и TiC в котором может быть растворен хром (расчет из схемы синтеза и смещение пиков).

5.3. Закономерности синтеза литой керамики на основе твердых оксидных растворов (Al₂O₃-Cr₂O₃) и карбида хрома (Cr₃C₂)

5.3.1. Методики проведения экспериментов и схема синтеза

Для определения закономерностей высокотемпературного синтеза литого композиционного керамико-металлического материала Al₂O₃ – Cr₂O₃ × Cr₃C₂ была взята за базовую основу схема для получения литого карбида хрома с полной сепарацией его от оксида алюминия [141]:

$$Cr_2O_3 + CrO_3 + 4Al + 2C = Cr_3C_2 + 2Al_2O_3$$
 (1)

В данном исследовании решается задача получения плавленого кермета с матрицей из «рубина» - М с равномерно распределенными в ней микроразмерными зернами карбида хрома. Для увеличения доли Al₂O₃ в конечном продукте и для понижения температуры горения смеси в шихту добавляли белый корунд с размером частиц 300 мкм.

Термодинамический анализ показал (рис. 5.7), что расчетная температура горения монотонно снижается при увеличении содержания оксида алюминия в шихте (α).

 $\alpha = M_2 / (M_1 + M_2)$, где M_1 - масса смеси (1), а M_2 – масса Al_2O_3



Рисунок 5.7. Влияние содержания оксида алюминия в шихте (α) на расчетную температуру горения

5.3.2. Результаты синтеза литой керамики Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times Cr_3C_2$

Для проведения исследований готовили смеси с шагом $\alpha = 0,2$. Масса смесей составляла 100 г. Синтезы проводили в реакторе V = 3 л в графитовой форме диаметром 40 мм и высотой 60 мм. Высота составляла 50 – 55 мм. Процесс горения инициировали с помощью молибденовой спирали. В процессе синтеза измеряли время горения и прирост давления в реакторе. После синтеза продукты извлекали из реактора и взвешивали для расчета величины диспергирования (разброса) И выхода (величины слитка фазоразделения). Результаты синтезов представлены рис. 5.8. на Эксперименты проводили при начальном давлении газа (аргона) = 5 МПа. Из рисунка видно, что с ростом α основные параметры горения: скорость горения, прирост давления ($\Delta P = P_{\kappa} - P_0$) разброс продуктов и выход слитка снижаются.



Рисунок 5.8. Влияние содержания оксида алюминия в шихте (α) на скорость горения (U), величину разброса продуктов синтеза (η_p), – прирост давления в реакторе в процессе синтеза (ΔP) и величину выхода слитка (η_B)

Из графиков видно, что в зависимости от α существует две области формирования конечных продуктов: область **I** – зона плавленого продукта с сепарацией металлической и оксидной фаз, **II** – зона плавленого кермета, состоящего из оксидной матрицы (Al₂O₃–Cr₂O₃), в которой распределены карбидные зерна.

С учетом влияния масштабного фактора [141] для синтеза в реакторе CBC-20 была выбрана смесь состава $\alpha = 0,29$.

В экспериментах с исходными смесями состава α менее 0,28 происходит сепарация металлической и оксидной фаз, поэтому конечные продукты, полученные в этой области, не изучали.

Внешний вид продукта синтеза в реакторе CBC-20, α = 0,29, Мсм = 1500 г представлен на рисунке 5.9.



Рисунок 5.9. Внешний вид кермета Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times Cr_3C_2$, $V_{p-pa} = 20$ л, $\alpha = 0,29$, Мсм = 1500 г

Конечный продукт измельчали в щековой дробилке и в шаровой мельнице до размера частиц менее 100 мкм для рентгенографического и химического анализов.

Результаты исследований целевых продуктов методами локального микроструктурного и рентгенофазового анализов приведены на рисунках 5.10 и 5.11, результаты химического анализа приведены в таблице 5.3.



№	С	0	Al	Cr
1		44.2	50.2	5.6
2	15.6	0.6	1	82.8
3			2.5	97.5

Рисунок 5.10. Микроструктура и элементный состав (вес.%) образца $Al_2O_3-Cr_2O_3 \times Cr_3C_2$, $V_{p-pa} = 20$ л, $\alpha = 0,29$, Мсм = 1500 г

107

Из анализа шлифа (рис. 5.10) видно, что материал состоит из 3 основных фаз: 1 - фаза темно-серого цвета представляет собой твердый раствор Al₂O₃-Cr₂O₃; 2 - фаза светло-серого цвета – карбидные зерна Cr₃C₂; 3 - фаза белого цвета – Cr и Al.



Рисунок 5.11. Фазовый состав керметного материала Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times Cr_3C_2$, $V_{p-pa} = 20$ л, $\alpha = 0,29$, Mcм = 1500 г

Таблица 5.3. Данные химического анализа образца «Al₂O₃–Cr₂O₃ × Cr₃C₂, V_{p-pa} = 20 л, α = 0,29, Мсм = 1500 г

С _{общ.} , %	С _{св.} , %	Cr, %	Al, %	O, %
4,6	2	25,7	34,7	30,9

5.3.3. Обсуждение результатов

В проведенном исследовании по синтезу кермета «рубин» – Cr_3C_2 была взята за основу базовая схема получения литого карбида хрома с полной сепарацией его от оксида алюминия. В настоящем исследовании решалась обратная задача по сравнению с предыдущим [141]. В экспериментах с целью прекращения сепарации карбидной и оксидной фаз, понижали температуру горения исходных смесей путем введение в шихту оксида алюминия (α). При α более 0,28 удалось предотвратить фазоразделение и получить «кермет»,
состоящий из оксидной матрицы ($Al_2O_3 - Cr_2O_3$), в которой распределены карбидные зерна (Cr_3C_2). Визуальный анализ образцов показал, что размер карбидных зерен находится в широком диапазоне (от 10 до 100мкм), и они неравномерно распределены по объему.

5.4 Закономерности синтеза литой керамики на основе твердых оксидных растворов (Al₂O₃-Cr₂O₃) и титанохромового карбида (TiC - Cr₃C₂)

5.4.1. Методики проведения экспериментов и схема синтеза

Для синтеза кермета «рубин» – сложный карбид использовались следующие схемы синтеза:

$3\mathrm{TiO}_2 + 4\mathrm{Al} + 3\mathrm{C} = 3\mathrm{TiC} + 2\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$T\Gamma = 2320 \text{ K}$
$3Cr_2O_3 + 6Al + 4C = 2Cr_3C_2 + 3Al_2O_3$	Тг = 2330 К
$2\mathrm{CrO}_3 + 2\mathrm{Al} = \mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	Тг = 4131 К

Соотношение компонентов в исходной смеси рассчитывали на получение конечного продукта следующего состава

70% (95 Bec.% Al₂O₃ - 5 Bec.% Cr₂O₃) / 30% (30 Bec.% Cr₃C₂ -70 Bec.% TiC).

Расчетная температура горения данной смеси равнялась 2430 К.

5.4.2. Результаты синтезов керамики
$$Al_2O_3$$
- $Cr_2O_3 \times TiC - Cr_3C_2$

Вначале эксперимент проводили в лабораторном реакторе V = 3л. Смесь (Мсм. = 100 г) засыпали в графитовую форму d = 40 мм, высота смеси – 50 мм. Начальное давление газа (аргон) составляло 3 МПа. Скорость горения смеси в эксперименте составила 1,6 см/с, прирост давления составил 0,7 МПа. При этом конечный продукт был получен в виде плавленого композиционного материала, состоящего из оксидной матрицы с распределенными в ней карбидными зернами.



Внешний вид и излом полученного кермета представлен на рис. 5.12.

Рисунок 5.12. Внешний вид (а) и излом (б) керметного материала Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times TiC$ - Cr_3C_2 , $V_{p-pa} = 3\pi$, Mcм =100 г

Продукт получился плавленым, без фазоразделения. Внутренняя часть образца имеет желтый оттенок.

На рисунке 5.13 приведена рентгенограмма полученного образца. Видно, что наряду с целевыми фазами (Al₂O₃ - Cr₂O₃ и Ti-Cr-C) присутствуют не успевшие прореагировать и перейти в раствор свободный углерод и карбид хрома. Это связано, по-видимому, с сильным теплоотводом (из-за малой реакционной массы и низкой температуры горения).

Следующий эксперимент провели на массе Мсм.=1500 г в технологическом реакторе CBC – 20. Соотношение компонентов в смеси не менялось. Продукт получился плавленым, без фазоразделения. На изломе желтый оттенок отсутствует (рис. 5.14). Результаты рентгенофазового и локального микроструктурного анализов образца приведены на рисунках 5.15 и 5.16. Химический состав приведен в таблице 5.4.



Рисунок 5.13. Фазовый состав керметного материала $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC-Cr_3C_2$, $V_{p-pa} = 3$ л, Mcм =100 г



Рисунок 5.14. Поверхность излома продукта. $V_{p\text{-}pa}\,{=}\,20$ л, Мсм ${=}1500$ г



№	С	0	Al	Ti	Cr
1	11.4		0.6	1.5	86.5
2		46.2	50.1		3.7
3	15.2		1.1	59.3	24.4

Рисунок 5.15. Микроструктура керметного материала $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC - Cr_3C_2$, $V_{p-pa} = 20$ л, Mcм =1500 г



Рисунок 5.16. Фазовый состав керметного материала $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC - Cr_3C_2, V_{p-pa} = 20$ л, Мсм =1500 г

Таблица 5.4. Данные химического анализа образца $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times TiC$ - Cr_3C_2 , $V_{p-pa} = 20$ л, Mcм =1500 г

С _{общ.} , %	С _{св.} , %	Cr, %	Ti, %	Al, %	O, %
6,6	2,1	10,2	16	33,3	32,3

5.4.3. Обсуждение результатов

Эксперимент в лабораторном реакторе показал, что, как и в случае с керметом «рубин»-ТіС, оксид титана TiO_2 восстанавливается не полностью, о чем свидетельствует желтый оттенок. После синтеза в опытно-промышленном реакторе CBC-20 жёлтый оттенок отсутствует, весь продукт равномерно розового цвета. Данные анализов показывают, что продукт состоит из оксидной матрицы $Al_2O_3 - Cr_2O_3$, в которой равномерно распределены карбидные зерна TiC – Cr_3C_2 .

5.5. Результаты испытаний компактных образцов, спеченных из полученной литой оксикарбидной керамики. Испытания изделий из полученных продуктов

Практические испытания полученной литой оксикарбидной керамики были проведены в рамках программы научного сотрудничества ИСМАН и ООО «ВИРИАЛ».

Цель испытания: аттестация композиционных керамических порошков и оценка возможности использования керамики на их основе в качестве режущего инструмента.

Методики испытаний подробно изложены в гл. ІІ параграф 2.5.

Результаты аттестации.

На первом этапе работ исходные композиционные керамические порошки с размером частиц до 100 мкм были измельчены в планетарной мельнице в течение 12-ти часов в среде изопропилового спирта мелющими телами из ZrO₂ до размера частиц – d₅₀-3,7 мкм. Режим спекания для композиционных порошков подбирался на основании результатов физикомеханических свойств полученной керамики.

Из спеченных образцов, обладающих лучшими физико-механическими свойствами, были изготовлены сменные режущие пластины (СМП) типа SNGN20408, на которых были определены режущие свойства в сравнении с импортным аналогом - фирма ISKAR IN23 (состав: Al₂O₃-TiCN). Акт испытаний приведен в приложении 2. Физико-механические свойства спечённых керамик приведены в таблице 5.5.

Сводные данные по свойствам испытанных материалов представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.5. Физико-механические свойства спечённых керамических образцов

Состав	Bpe	Т	Плотн	Пор	Д пор	Д пор	Н _v 10, ГПа	K _{ic} ,	Прочнос
	МЯ	спека	ость	исто	экв.	ЭКВ.		МПа*м	ть при
	пом	ния	г/см ³	сть	ср.,	max.,		1/2	изгибе
	ола	°C		%	МКМ	МКМ			МПа
Рубин	12	1350	4,59	0,3	1,1	7,1	16,7±0,1	4,1±0,7	528±41
$\times Cr_3C_2$									
	24	1350	4,58	0,1	1,0	4,7	18,5±0,7	4,5±0,7	665±33
Рубин	12	1460	4,56	0,02	0,8	4,3	19,5±0,8	2,5±0,1	673±28
×									
TiC	24	1460	4,55	0	0	0	19,8±0,5	4,2±0,4	634±136
Рубин	12	1500	4,37	0	0	0	16,6±1,0	4,0±0,6	551±85
×									
TiC –	24	1450	4,36	0,1	1,0	3,4	18,4±0,6	2,9±0,2	597±52
Cr_3C_2									
Iskar			4,37	0,3	1,5	4,8	20,6±0	5,2±0,8	
IN23									

Состав	H _v 10,	K _{ic} ,	Прочность	Износ по	о задней
	ГПа	МПа*м ^{1/2}	при изгибе	ПОВ-Т	И, ММ
			МПа	HRC	HRC
				49	40
Рубин ×	18,5±0,5	4,5±0,7	711±18	0,30	0,23
Cr_3C_2				лунка	
Рубин ×	19,8±0,5	4,2±0,4	634±136	0,37	0,15
TiC				лунка	
Рубин ×	20,2±0,1	3,8±0,2	646±71	0,16	0,185
TiC –					
Cr_3C_2					
Iskar IN23	20,6	5,2±0,8		0,19	0,165

Таблица 5.6. Сводные данные по свойствам испытанных материалов

Из результатов испытаний следует, что наилучшими свойствами, сопоставимыми по свойствам с импортным аналогом, обладают CBC - образцы Рубин × TiC – Cr₃C₂ и Рубин × TiC.

5.6. Выводы

1. На данном этапе работ удалось реализовать идею получения литых керметных материалов методом CBC - металлургии, в которых в матрице из Al₂O₃-Cr₂O₃ равномерно распределены зерна карбидов хрома и титана.

2. Проведенные испытания показали перспективность использования композиционных порошков, синтезированных методом CBC - металлургии в системах: Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times TiC$ - Cr_3C_2 и Al_2O_3 - $Cr_2O_3 \times TiC$, для изготовления режущих пластин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами CBC - металлургии под давлением газа получены новые литые композиционные керамические материалы и определены перспективы их применения в качестве конструкционных и инструментальных материалов.

2. Изучены закономерности горения широкого круга смесей термитного типа: MoO₃/WO₃/Al/Si, MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si, MoO₃/TiO₂/Al/Si, $CrO_3/Cr_2O_3/Al/ZrO_2$, $WO_3/Cr_2O_3/$ $Zr(ZrO_2)/Al$, $MoO_3/Cr_2O_3/Al/Zr(ZrO_2)$, $MoO_3/NiO/Cr_2O_3/Al/Zr(ZrO_2)$, $TiO_2/CrO_3/Al/C$, $Cr_2O_3/CrO_3/Al/C$, TiO₂/Cr₂O₃/CrO₃/Al/C. Показано сильное влияние состава смесей, давления газа, масштабного фактора, энергетических добавок на скорость горения, превращения гравитационной полноту химического И сепарации металлической и оксидной фаз продуктов горения. Определены пределы горения, плавления и гравитационной сепарации для изученных интервалов соотношений исходных реагентов.

3. Определены оптимальные условия синтеза литых дисилицидов молибдена, вольфрама, ниобия, бинарных a также силицидов С произвольным соотношением MoSi₂ / WSi₂, MoSi₂ / NbSi₂, a также и MoSi₂ / $TiSi_2$ с содержанием $TiSi_2$ от 10 до 50 вес.%. Проведены наработки опытных партий бинарных силицидов. Испытания, проведенные в ИМЕТ РАН, показали, что наилучшими свойствами для создания конструкционной керамики обладают порошки на основе литого твердого раствора $Mo_{0.7}W_{0.3}Si_2$.

4. Разработаны подходы для синтеза литого композиционного материала: $Al_2O_3 \propto Cr_2O_3 \propto ZrO_2$. Получены литые оксидные материалы, в которых в матрице из оксидного твердого раствора $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ распределена фаза ZrO_2 .

5. Изучены закономерности синтеза, определены оптимальные составы и условия получения плавленых керметов, в которых в оксидной матрице из Al₂O₃ – Cr₂O₃ распределена карбидная фаза из TiC, Cr₃C₂ и TiC – Cr₃C₂.

Определены условия фракционирования слитков и получения узких фракций керметных порошков. Испытания режущих пластин, изготовленных из порошков плавленных керметных СВС – материалов, в ОАО «ВИРИАЛ» г. Санкт-Петербурга, показали их перспективность для металлообработки твердых сталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов, Н.Н. Тепловая теория горения и взрыва / Н.Н. Семенов // Успехи физ. наук. – 1940. – Т. 23. № 3. – С. 251.
- Зельдович, Я.Б. Теория горения и детонации газов / Я.Б. Зельдович М.: Издательство АН СССР. 1944. – 70 с.
- Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. – М.: Издательство Наука, 1980. – 478 с.
- Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий М.: Наука. 1967. 491 с.
- Андреев, К.К. Теория взрывчатых веществ / К.К. Андреев, А.Ф. Беляев. – М.: Оборонгиз. 1960. – 595 с.
- Бахман, Н.Н. Горение гетерогенных конденсированных систем / Н.Н.
 Бахман, А.Ф. Беляев М.: Наука. 1967. 226 с.
- Беляев, А.Ф. Переход горения конденсированных систем во взрыв / А.Ф. Беляев, В.К. Боболев, А.И. Коротков, А.А. Сулимов, С.В.Чуйко. – М.: Наука. 1973. – 291 с.
- Похил, П.Ф. О механизме горения бездымных порохов. / П.Ф. Похил // Физика взрыва, сб. № 2 М., изд. АН СССР. – 1953. – С.181–212.
- Максимов, Э.И. Об одной модели горения нелетучих взрывчатых веществ / Э.И. Максимов, А.Г. Мержанов. – Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 157. – С. 412.
- Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. Явление волновой механизации автотормозящихся твердофазных реакций. Государственный реестр открытий № 287, 1984 (с приоритетом от 05.07.67).

- Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 336–339.
- Мержанов, А.Г. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Ю.Е. Володин // Докл. АН СССР. – 1972. – 206. – №4. – С. 905–908.
- Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, Физическая химия: Современные проблемы / А.Г. Мержанов под ред. Я.М. Копатыркина М.: Химия. 1988. С. 6 44.
- Yukhvid, V.I. Modifications of SHS processes / V.I. Yukhvid // Pure and Appl. Chem. – 1992. – v. 64. – N 7. – P. 977–988.
- Юхвид, В.И. Процессы горения и фазоразделения в СВС-металлургии / В.И. Юхвид // Препринт. ИСМАН, Черноголовка – 1989. – 22 с.
- Юхвид, В.И. Структурная динамика систем окисел металла алюминий
 углерод в процессах горения и химического превращения / Юхвид
 В.И. // В сб. Проблемы структурной макрокинетики. ИСМАН.
 Черноголовка, 1990. С. 108–123.
- 17. Yukhvid, V.I. Centrifugal SHS surfacing of refractory inorganic materials /
 V.I. Yukhvid, A.R. Kachin and G.V. Zakharov // Int.J. of SHS. Vol. 3. №
 4, 1994. P. 321–332.
- Мержанов, А.Г. СВС процессы получения высокотемпературных расплавов и литых материалов. Новые материалы и новые технологии. / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид – Обзор ВНТИЦ, 1989. – С. 101.
- Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид Учеб. пособие. Редактор Н.А. Фетисова. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.

- Merzhanov, A.G. "SHS on the Pathway to Industrialization" / A.G. Merzhanov // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. Vol. 10. № 2. 2001. P. 237–256.
- Yukhvid, V.I. Modifications of SHS processes / V.I. Yukhvid // Pure and Appl. Chem. – 1992. – V. 64. – N 7. – P. 977–988.
- Боровинская, И.П. Основные результаты СВС для производства новых материалов / И.П. Боровинская // Машиностроитель. 1995. № 3. С. 26.
- Боровинская, И.П. Газостатическая технология керамических изделий / И.П. Боровинская, В.Э. Лорян, А.С. Мукасьян // В сб.: Технология. Оборудование, материалы, процессы. – 1988. – Вып. 1. – С.16–20.
- 24. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко // Томск. Изд. Томского Унив-та. 1989. – 210 с.
- Мержанов, А.Г. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении. Научные основы материаловедения / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Юхвид, В.И. Ратников // М.: Наука. 1981. С. 193–206.
- Мукасьян, А.С. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте / А.С. Мукасьян, А.Г. Мержанов, В.М. Мартыненко, И.П. Боровинская, М.Ю. Блинов // ФГВ. – 1986. – № 5. – С.43–49.
- Питюлин, А.М. СВС-прессование. / А.М. Питюлин // В сб.: Технология.
 Оборудование, материалы, процессы. 1988. Вып. 1. С. 34–44.
- Соколовская, Е.М. Металлохимия / Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. М.: Московский университет. 1986. – 264 с.
- Столин, А.М. О методе СВС-экструзии / А.М. Столин // В сб.: Технология. Оборудование, материалы, процессы. – 1988. – Вып. 1. – С. 50–57.
- Штессель, Э.А. Газотранспортные СВС-покрытия / Э.А. Штессель, М.В. Курылев, А.Г. Мержанов // ДАН. 1986. Т.238. № 5. С. 55–61.

- Мержанов, А.Г. Способ получения тугоплавких неорганических материалов / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий А.С № 617485. Заявка №2145103. 1975. Бюлл. изобр. № 28. 1978. Патент Англии № 1497025. 1978. Патент Франции № 2317253. 1978. Патент Канады № 1058841. 1979. Патент ФРГ № 2628578. 1980. Патент Италии № 1063627, № 1063627. 1985. Патент Австрии № 374160. 1984. Патент Японии № 1294928. 1986.
- Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 1. С. 120–124.
- Мержанов, А.Г. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.И. Юхвид, В.И. Ратников // В сб.: "Научные основы материаловедения". М.: Наука. 1981. С. 193–206.
- Odawara, O. Composites by a thermite process induced in a centrifuge / O. Odawara // Ann. Rep. Gov. Ind. Techn. Res. Inst. Tohoku. 1980. V.11. P.53–55.
- Wojcicki, S. Aplication of combustion synthesis to cutting tool material production / S. Wojcicki // In proc. Of the first US-Japanese workshop on combustion synthesis. – Tokyo, Japan, 1990. – P. 181–188.
- 36. Qiang, Q. The phase constituent and microstructure of the ceramic layer of metal-ceramic composite pipes produced by centrifugal-thermite process / Q. Qiang, S. Zhang, F. Liu, H. Sha // In: Zi Manyan Gaowen Hecheng Jishu Yan Jiu Jinzhan (Proc. of First Chin. Symp. of Combust. Synthesis). Ed. R.Z. Yuan. Wuhang: Wuhang Univ. Technol. Publ. 1994. P. 188–199 (Chin.).
- 37. Zhang, S.G. The research, application and manufacturing of steel ceramic composite pipe produced by SHS reaction in China / S.G. Zhang, X.X. Zhou // In proc.4th International symposium on SHS. Toledo, Spain, 1997. P. 63.

- Плинер, Ю.Р. Восстановление окислов металлов алюминием / Ю.Р. Плинер, Г.Ф. Игнатенко. – М., Наука, 1972. – 248 с.
- Юхвид, В. И. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем / В. И. Юхвид, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // ФГВ. – 1983. – №3. – С 30–32.
- 40. Sanin,V.N. The influence of high-temperature melt infiltration under centrifugal forces on SHS processes in gasless systems / V.N. Sanin, V.I. Yukhvid and A.G. Merzhanov // Int. J. of SHS. 2002.–Vol. 11. №1. P. 31–45.
- Мержанов, А.Г. СВС процессы получения высокотемпературных расплавов и литых материалов. Новые материалы и новые технологии / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид. – Обзор ВНТИЦентр, 1989. – 101 с.
- 42. Горшков, В.А. Влияние соотношения реагентов на температуру и скорость горения системы FeO Al. / В.А. Горшков, И.И. Саков, В.И. Юхвид // ФГВ. 1994. № 5. С. 15–18.
- Санин, В.Н. Горение модельных высококалорийных составов в режиме «бегущей» волны / В.Н. Санин, С.Л. Силяков, В.И. Юхвид. – Препринт, Черноголовка, 1992. – 20 с.
- 44. Санин, В.Н. Распространение фронта горения по длинномерному каналу
 / В.Н. Санин, С.Л. Силяков, В.И. Юхвид // ФГВ.– 1991.– №6.– С. 29–33.
- 45. Yukhvid, V.I. Combustion synthesis and structure formation in a model Cr-CrO₃ self-propogating high temperature synthesis system / V.I. Yukhvid, S.V. Maklakov, P.V. Zhirkov, V.A. Gorshkov, N.N. Timokhin, A.Yu. Dovzhenko // J. of Materials Science. 1997. №32. P. 1915–1924.
- 46. Горшков, В.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов железа под давлением газа / В.А. Горшков, И.И. Саков, В.И. Юхвид, Г.Н. Комратов // Порошковая металлургия.– 1995.– № 11/12.– С. 15–18.

- 47. Симонян, А. В. Горение системы NiO Аl под давлением газа / А. В. Симонян, В.А. Горшков, В.И. Юхвид // ФГВ.– 1997.–Т. 33.– № 5.– С. 20– 24.
- 48. Gorshkov ,V.A. Formation of Composition, Macro- and Microstruktures of SHS Cast Composite Materials Based on Carbides with an Intermetallic Binder / V.A. Gorshkov, V.I. Yukhvid, N.V. Sachrova, T.I. Ignatieva // Int. J. of SHS. – 2004. – Vol. 13.– №. 1. – P. 23 – 31.
- Sanin, V. Combustion synthesis of cast intermetallic Ti-Al-Nb alloys in a centrifugal machine / V. Sanin, V. Yukhvid, A. Sytschev, D. Andreev. // Kovove Materialy-Metallic Materials. 2006. Vol. 44. No. 1. P. 49–55.
- Милосердов, П. А. СВС-металлургия литых дисилицидов молибдена, титана и их растворов / П. А. Милосердов, В. А. Горшков, В. И. Юхвид, Н. В. Сачкова // Перспективные материалы. – 2013. – № 6. – С. 69–74.
- 51. Баринов, Ю.Н. Исследование состава газовой фазы при получении методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза некоторых тугоплавких соединений / Ю.Н. Баринов, А.Г. Тарасов, В.А. Горшков, Т.И., Игнатьева М.И. Никитин, В.А. Иванов // Сборник трудов II международной научно-технической конференции "Функциональные и конструкционные материалы". – Донецк, Украина, 2011. – С. 38–43.
- 52. Гордополова, И.С. Влияние давления на состав конденсированных и газообразных продуктов горения в системах окисел-металл-алюминий / И.С. Гордополова, А.А. Ширяев, В.И. Юхвид. Препринт, Черноголовка, 1989. 18 с.
- Мержанов, А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Дубовицкий Ф.И. Способ получения литых тугоплавких материалов / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий. – Авт. свид. № 617485.– 1978.
- 54. Юхвид, В.И. Горение и фазоразделение в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе литых тугоплавких материалов. (получение новых модификаторов, легирующих, тугоплавких,

абразивных и других специальных материалов и их применение в промышленности) / В.И Юхвид. – Челябинск, 1983. – С.6.

- 55. Циммерман, Р. Справочник. Металлургия и материаловедение / Р. Циммерман, К. Гюнтер. М.: "Металлургия" 1982. С 61–63.
- Юхвид, В.И. Технологические варианты и оборудование в СВСметаллургии / В.И. Юхвид, В.И. Ратников.– Препринт, Черноголовка 1989. – 23с.
- 57. Санин, В.Н. О зажигании высококалорийных систем на основе оксидов железа и хрома / В.Н. Санин, С.Л. Силяков, С.Е, Закиев // ФГВ. –1993. – №4. – С. 46–48.
- High Temperature Structural Silicides // Proc. Of the First Hihg Temperature Structural Silicides Workshop. – Elsevier Sci. Publ. Amsterdam. 1992. – 278 p.
- Б. Нечипоренко, Е.П. Защита металлов от коррозии / Е.П. Нечипоренко,
 А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко. Харьков: Вища школа, 1985. 112 с.
- Бялобжеский, А. Высокотемпературная коррозия и защита сверх тугоплавких металлов / А. Бялобжеский, Б. Красилов, М. Цирлин – М.: Атомиздат, 1977.– С. 158–160.
- Либенсон, Г. А. Производство порошковых изделий: учебник для техникумов/ Г. А. Либенсон. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
- Самсонов, Г. В. Силициды / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б.М. Рудь. М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
- Каганиюллер, П. Препаративные методы в химии твердого тела / П. Хаганиюллер. – М, Мир, 1976. – 616 с.
- 64. Шаповал, В.И. Современные проблемы высокотемпературного электрохимическогосинтеза соединений переходных металлов IV-VI групп / В.И. Шаповал, В.В. Малышев, И.А. Новоселова, Х.Б. Кушхов // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – №2. – С. 133–151.

- 65. Бучаченко, А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы / А.Л.
 Бучаченко // Успехи химии. 1999. Т. 68. №. 2. С. 99–118.
- 66. Гурин, В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития / В.Н Гурин // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – № 4. – С. 616–647.
- Malyshev, V.V. HTES of refractory metal-nonmetal compounds in ionic melts / V. V. Malyshev, I. A. Novosyolova, V. I. Shapoval // Molten Salts Bulletin Sels Fondus. – 1997. – №63. – P. 2–8.
- Карамян, Д.Р. Получение дисилицида молибдена методом CBC / Д.Р. Карамян, С.К. Долуханян, С.С. Петросян, И.П. Боровинская // Промышленность Армении. 1975. № 4. С. 34–37.
- 69. Горшков, В.А. Высокотемпературный жидкофазный синтез и спекание порошков MoSi2 / В.А. Горшков, В.И. Юхвид, Н.Т. Андрианов, Е.С. Лукин // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 5. – С. 560– 564.
- Gorshkov, V.A. Regularities and Mechanism of SHS of Cast Molubdenum Silicides / V.A. Gorshkov, V.I. Yukhvid // Abstracts 9 Int. Symp. on Self – Propagating High – Temperature Syntesis. Dijon. – 2007. – T. 2. – P. 10.
- Беляев, А.И. Физико-химические процессы при электролизе алюминия / А.И. Беляев. – М.: Металлургиздат, 1947. – 402 с.
- 72. Zhang, Houan. Fabrication and Wear Characteristics of MoSi2 Matrix Composite Reinforced by WSi₂ and La₂O₃ / Houan Zhang, Ping Chen, Jianhui Yan, Siwen Tang // Int. J. Refractory Metals & Hard Materials. 2004. T. 22. P. 271–275.
- 73. Tantry, Srikari P. Effect of Double Reinforcements on Elevated Temperature Strength and Toughness of Molybdenum Disilicide / Srikari P. Tantry, Sheela K. Ramasesha, Jae Seol Lee et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 4. P. 626–632.
- 74. Самсонов, Г. В. Силициды и их использование в технике / Г. В. Самсонов. – Киев, Изд-во АН УССР, 1959. – 204 с.

- 75. Большакова, Н. В. Материалы для электротермических установок: Справочное пособие / Н. В. Большакова, К. С. Борисанова, В. И. Бурцев и др.; Под ред. М. Б. Гутмана. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 296 с.
- Гладышевский, Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов / Е.И Гладышевский. – М.: Металлургия, 1971. – 296 стр.
- 77. Лахтин, Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов /
 Ю.М Лахтин. М.: Металлургия, 1977. 498 с.
- Кудрявцев, И.В. Материалы в машиностроении. Выбор и применение / И.В. Кудрявцев // Том 5, 1969. – 544 с.
- Subramanian, P.R. Compressive creep behavior of Nb₅Si₃ / P.R. Subramanian, T.A. Parthasarathy, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk // Scripta Metallurgica et Materialia. 1995 Vol. 32. Iss. 8. P. 1227–1232.
- Jackson, M. R. High-temperature refractory metal-intermetallic composites / M. R. Jackson, B. P. Bewlay, R. G. Rowe, D. W. Skelly, H. A. Lipsitt // Journal of Metals. – 1996. – Vol.48. – Iss.1. – P.39–44.
- Huang, Qiang . Phase Equilibria in Nb-Si-Mo Ternary Alloys at 1 273 K and 2 073 K / Qiang Huang, Chaoli Ma, Xinqing Zhao, Huibin Xu // Chinese Journal of Aeronautics. – 2008. – V. 21. – P. 448–454.
- 82. Zelenitsas, K. Effect of Al, Cr and Ta additions on the oxidation behaviour of Nb–Ti–Si in situ composites at 800°C / K. Zelenitsas, P. Tsakiropoulos // Materials Science and Engineering: A. 2006. Vol. 416. Iss. 1–2. P. 269–280.
- Kima, Won-Yong. Microstructure and room temperature deformation of Nbss/Nb5Si3in situ composites alloyed with Mo / Won-Yong Kima, Hisao Tanakaa, Akio Kasamaa, Ryohei Tanakaa, Shuji Hanadab. // Intermetallics. – 2001. – Vol. 9. – Iss. 6. – P. 521–527.
- 84. Geng, J. The effects of Ti and Mo additions on the microstructure of Nbsilicide based in situ composites / J. Geng, P. Tsakiropoulos, G. Shao // Intermetallics. – 2006. – Vol. 14. – Iss. 3.– P. 227–235.

- Kurokawa, K. High Temperature Oxidation of some MSi₂-Type Silicides / K. Kurokawa, H. Matsuoka, T. Nagai. // TRANSACTIONS MATERIALS RESEARCH SOCIETY OF JAPAN; 14A; Ceramics, powders, corrosion and advanced processing 3rd International conference. 1994. P. 255–258.
- Mitsui, H. The sulfidation and oxidation behavior of sputter-deposited amorphous Al-Nb-Si alloys at high temperatures / H. Mitsui, H. Habazaki, K. Hashimoto, S. Mrowec. // Corrosion Science. – 1997. – Vol. 39. – Iss. 1. – P. 9–26.
- 87. Murakami, T. Oxidation resistance of powder compacts of the Nb–Si–Cr system and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma sintering / T. Murakami, S. Sasaki, K. Ichikawa, A. Kitahara // Intermetallics. 2001. Vol. 9. Iss. 7. P. 629–635.
- Kurokawa, K. Improvement of Oxidation Resistance of NbSi₂ by Addition of Boron / K. Kurokawa, A. Yamauchi, S. Matsushita // Materials Science Forum. – 2005. – 502. – P. 243–248.
- Шкода, О.А. Способ получения кристаллического силицида ниобия / О.А Шкода, О.Г. Терехова, Ю.М. Максимов // Патент РФ №2243854 от 10.01.2005г.
- Feng, P. Zh. Preparation of (Mo, Nb)Si₂ Ternary Alloys by Self–Propagating High–Temperature Synthesis / P. Zh. Feng, S. Zhang, X. H. Wang, W.Sh. Liu, J. Wu. // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 266. – P. 219– 222.
- 91. Mattheis, L.F. Electronic structure of TiSi₂ / L.F. Mattheis, J.C. Hensel // Physical review B. 1989. Vol. 39. № 11. P. 7754–7759.
- Affronte, M. "Electronic properties of TiSi2 single crystals at low temperatures" / M. Affronte, O. Laborde, J.C. Lasjaunias, U. Gottlieb, R. Madar // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1996. – V. 54. – Iss. 11. – P. 7799–7806.

- 93. Mann, R.W. The C49 to C54-TiSi2 transformation in self-aligned silicide applications / R.W. Mann, L.A. Clevenger, Q.Z. Hong // Journal of Applied Physics. – 1993. – Vol. 73. – Issue 7. – P. 3566–3568.
- 94. Park, Na-Ra. Consolidation and mechanical properties of nanostructured (Mo, Ti)Si₂ from mechanically activated powder by high frequency induction heated sintering / Na-Ra Park, In-Yong Ko, Jung-Mann Doh, Jin-Kook Yoonb and In-Jin Shon // J. of Ceramic Processing Research. – 2011. – Vol. 12. – No. 6. – P. 660–663.
- 95. Matsuura, K. Synthesis of MoSi₂-TiSi₂ Pseudobinary Alloys by Reactive Sintering / K. Matsuura, T. Hasegawa, T. Ohmi, M. Kudoh // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2000. – Vol. 31. – Iss. 3. – P. 747–753.
- Киффер, Р. Твердые материалы / Р. Киффер Ф. Бенезовский. Перев. с нем. – Изд-во «Металлургия», 1968. – 384 с.
- 97. Bradt, R.C. Cr₂O₃ solid solution hardening of Al₂O₃ / R.C. Bradt // J. Am. Ceram. Soc. 1967. Vol. 50. № 1. P. 54–55.
- Chate, B.B. Effect of chromia alloying on machining performance of alumina ceramic cutting tools / B.B. Chate, W.C. Smith, C.H. Kim, D.PH. Hasselman, G.E. Kane // Am. Ceram. Soc. Bull. 1975. Vol. 54. P. 210–215.
- 99. Davies, T.J. Characterisation and properties of alumina–chrome refractories / T.J. Davies, H.G. Emblem, A. Harabi, C.S. Nwobodo, A.A. Ogwu, V. Tsantzlaou // Br. Ceram. Trans. – 1992. – Vol. 91. – P. 71–76.
- 100. Harabi, A. Mechanical properties of sintered alumina chromia refractories /
 A. Harabi, T.J. Davies // Br. Ceram. Trans. 1995. Vol. 94. P. 79–84.
- 101. Riu, D.H. Effect of Cr₂O₃ addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al₂O₃ / D.H. Riu, Y.M. Kong, H.E. Kim // J. Eur. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 20. – P. 1475–1481.
- 102. Tarasov, A.G. Self-propagating High-temperature Synthesis of Oxide Solid Solutions Al₂O₃/Cr₂O₃/Fe₂O₃ / A.G. Tarasov, V.A. Gorshkov, V.I. Yukhvid, N.V. Sachkova // Int. J. of SHS. – 2005. – Vol. 14. – №. 2. – P. 123 – 130.

- 103. Тарасов, А.Г. Конкурирующие химические превращения в волне горения смеси Fe₂O₃/Cr₂O₃/Al / A.Γ. Тарасов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид // ΦГВ. – 2005. – T.42. – №3. – С. 87–91.
- 104. Тарасов, А.Г. Фазовый состав и микроструктура твердых растворов системы Al₂O₃-Cr₂O₃, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в процессе CBC / Тарасов А.Г., В.А.Горшков, В.И.Юхвид. // Неорганические материалы. 2007. т. 43. № 7. С. 819 823.
- 105. Minyoung, L. Rapid rate sintering of Al₂O₃-TiC composites for cutting-tool applications / L. Minyoung, M.P. Borom // Adv Ceram Mate. 1988. Vol.3. №1. P. 38–44.
- 106. Burden, S.J. "Comparison of Hot-Isostatic Pressed and Uniaxially Hotpressed Alumina-Titanium carbide Cutting Tools / S.J. Burden, J Hong, J.W Rue, C.L. Stromborg // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1988. – Vol.67. – P. 1003– 1006.
- 107. Wayue, S.F. "The role of thermal shock on tool life of selected ceramic cutting tool materials" / S.F. Wayue, S.T. Buljan. // J Am Ceram Soc. 1989. Vol. 72. P.754–760.
- 108. Kim, Y.W. Pressureless Sintering of Alumina Titanium Carbide Composite /
 Y.W. Kim, J.G. Lee // J. Am Cer Soc. 1989. Vol.72. P.1333–1337.
- 109. Wahi, R. P. Fracture behavior of composites based on Al₂O₃ TiC / P. Wahi,
 B. Ilschner // J. Mater. Sci. 1980. Vol. 15. Iss. 4. P. 875–885.
- 110. Mao, D. S. A fine cobalt-toughened Al₂O₃-TiC ceramic and its wear resistance / D. S. Mao, X. H. Liu, J. Li, S. Y. Guo, X. B. Zhang, Z. Y. Mao // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33. – Iss 23. – P 5677–5682.
- 111. Derosola, F.A. Al₂O₃ TiC ceramic composites obtained by SHS powders / F.A. Derosola, D Vallauri, M.A. Rodriges // VII International Symphosium on Self Self-Propagating High Temperature Synthesis, Italy. Abstracts Book. 2005. P. 33–34.

- 112. Кобяков, В.П. Синтез, фазовый состав и микроструктура керамических материалов на основе Al₂O₃/TiC / В.П. Кобяков, Т.В Баринова, В.И. Ратников // Неорганические материалы. 2009. т.45. № 2. С. 248–256.
- 113. Vallauria, D. Study of structure formation in TiC–TiB2–Me_xO_y ceramics fabricated by SHS and densification / D. Vallauri, V.A. Shcherbakov, A.V. Khitev, F.A. Deorsola // Acta Materialia. 2008. Vol. 56. Iss. 6. P. 1380–1389.
- 114. Lii, D.F. The interfacial reaction in Cr₃C₂/Al₂O₃ composites / D.F. Lii, J.L. Huang, J.J. Huang, H.H. Lu // J. Mater. Res. 1999. Vol. 14. P. 817–823.
- 115. Huang, J.L. Crack growth resistance of Cr₃C₂/Al₂O₃ composites / J.L. Huang,
 H.D. Lin, C.A. Jeng, D.F. Lii // Mater. Sci. Eng. A. 2000. Vol. 279. Iss.
 1-2. P. 81–86.
- 116. Huang, J.L. Investigation of Al₂O₃/Cr₃C₂ composites prepared by pressure less sintering (part 2) / J.L. Huang, K.C. Twu, D.F. Lii, A.K. Li // Mater. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 51. – P. 211–215.
- 117. Davidge, R. W. in "Fracture Mechanics of Ceramics" / R. W. Davidge //, edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange Plenum Press, New York. – 1978. – Vol. 4. – P. 447–467.
- 118. Becher, P. F. Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites / P. F. Becher, C. H. Hsueh, P. Angelini T. N. Tiegs // J. Am. Ceram Soc. – 1988. – Vol. 71. – Iss. 12. – P. 1050–1061.
- 119. Fu, Chen-Tsu. The toughening behaviours of Cr₃C₂ particulate-reinforced Al₂O₃ composites / Chen-Tsu Fu, Ai-Kang Li // Journal of materials science.
 1996. Vol. 31. P. 4697–4704.
- 120. Fu, Chen-Tsu. Microstructure and mechanical properties of Cr₃C₂ particulate reinforced Al₂O₃ matrix composites / Chen-Tsu Fu, Jenn-Ming Wu, Ai-Kang Li // Journal of materials science. – 1994. – Vol. 29. – P. 2671–2677.
- 121. Cottrell, A. Chemical Bonding in Transition Metal Carbides / A. Cottrell. –
 University Press, Cambridge, U.K. 1995. P. 77.

- 122. Klar, E. Metals Handbook; 9th Ed., Vol. 7 / E. Klar. American Society for Metals, Metals Park, OH. – 1984.
- 123. Kunrath, A. O. Synthesis and Application of Composite TiC–Cr₃C₂ Targets / A. O. Kunrath, K. Upadhya, I. E. Reimanis, J. J. Moore // Surf. Coat. Technol. 1997. Vol. 94,95. Iss.1–3. P. 237–241.
- 124. Анненков, Ю.М. Электрические свойства корундо-циркониевой керамики / Ю.М. Анненков, А.В. Кабышев, А.С. Ивашутенко, И.В. Власов // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 7. С. 35–38.
- 125. Калинович, Д. Ф. Диоксид циркония, свойства и применение / Д. Ф. Калинович, Л.И. Кузнецова, Э.Т. Денисенко // Порошковая металлургия.
 1987. № 11. С. 98–103.
- 126. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной.
 Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
- 127. Arahori, T. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-Cr₂O₃-ZrO₂ composites / T. Arahori, E. Dow Whitney // Journal of Materials Science. 1988. Vol. 23. №5. P. 1605–1609.
- 128. Rao, P.G. Preparation and mechanical properties of Al₂O₃-15wt.%ZrO₂ composites / P.G. Rao, M. Iwasa, T. Tanaka, I. Kondoh, T. Inoue // Scripta Materialia. 2003. Vol. 48. P. 437–441.
- 129. Shiryaev, A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach / A. Shiryaev // Int. J. of SHS. 1995. Vol. 4. № 4. P. 351–362.
- 130. Кустова, Л.В. Химический анализ СВС-продуктов / Л.В. Кустова // В сб: Технология, оборудование, материалы, процессы. – 1998. – вып. 1. – С. 93–99.
- 131. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич М.: Стройиздат.
 1984. 257с.
- 132. Sciti, D. Properties of a Pressureless-Sintered ZrB₂–MoSi₂ Ceramic Composite / D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. Iss. 7. P. 2320–2322.

- 133. Юхвид, В.И. СВС литых тугоплавких неорганических материалов и изделий: дис. д-ра. техн. наук: 01.04.17 / Юхвид Владимир Исаакович. – Черноголовка. – 1990.
- 134. Горшков, В.А. Получение литой керамики и композиционных материалов методами CBC-металлургии под давлением газа: дис. д-ра. техн. наук: 01.04.17 / Горшков Владимир Алексеевич. – Черноголовка. – 2011.
- 135. Горшков, В.А. Закономерности автоволнового синтеза литых двойных силицидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана из смесей термитного типа / В.А. Горшков, П.А. Милосердов, В.И. Юхвид // ФГВ. – 2014. – № 5. – С. 32–36.
- 136. Минералы. Простые окислы: Справочник: В 5 т. / под ред. Ф.В. Чухрова. М.: Наука, 1965. Т. 2, Вып. 2. 343 с.
- 137. Зарецкая, Г.М. Искусственные абразивные материалы под микроскопом / Г.М. Зарецкая, И.В. Лавров, Н.Е Филоненко. – Л.: Недра, 1981. – 160 с.
- 138. Горшков, В.А. Автоволновой синтез с гравитационной сепарацией фаз жаростойких износостойких композиционных материалов (Cr₃C₂ – NiAl, A1₂O₃ – Cr₂O₃) и их практическое применение / В.А. Горшков, В.И. Юхвид, Н.В. Сачкова // Тезисы международной конференции High. Mat. Tech., 15-19 октября. – 2007. – Киев, Украина. – С. 361.
- 139. Тарасов, А.Г. Физические и химические основы получения литых Al₂O₃ х Cr₂O₃ методом CBC – металлургии / А.Г. Тарасов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид // Сборник трудов международного симпозиума «Физика и химия процессов, ориентированных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования» – Россия, Черноголовка, 2007. – С. 286 – 290.
- 140. Тарасов, А.Г. Автоволновой синтез высокотемпературных твердых растворов на основе литых оксидов алюминия и хрома / А.Г. Тарасов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид // Труды 5-ой международной конференции

«Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологические чистые технологии производства и утилизации изделий». – Жуковка, Большая Ялта, АР Крым, Украина. – 2008. – С. 89.

- 141. Горшков, В.А. Получение литого высшего карбида хрома методом СВС
 / В.А. Горшков, Г.Н. Комратов, В.И. Юхвид // Порошковая металлургия.
 1992. № 11. С. 57–60.
- 142. Bandyopadhyay, D. The Ti-Cr-C (Titanium-Chromium-Carbon) System / D.
 Bandyopadhyay, R. C. Sharma, N. Chakraborti. // Journal of Phase Equilibria. 1999. Vol .20. Iss. 3. P.325–331.

«Утверждаю» зам. директора ИМЕТ РАН UNCTION STATES META UNVPUNHUNCH-KOPP. PAH MATEPHA TOBE TEHRE A. SARKOB POCCIIIICXC С.М.Баринов EMHIT HAVE **UMET PAH** 2013г.

Акт испытаний

композиционных материалов на основе MoSi₂/WSi₂, полученных методом CBC – металлургии.

Настоящий Акт составлен по результатам совместных исследований ИМЕТ РАН – ИСМАН, выполненных в рамках Программы Президиума РАН П-8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» по направлению: «Физико-химические основы создания новых неорганических материалов, включая наноматериалы» (координатор – академик К.А. Солнцев), по влиянию состава литых силицидов в системе MoSi₂-WSi₂ и содержания оксидных добавок на окисление и прочностные свойства композиционных материалов на основе дисилицида молибдена.

Для получения композиционных материалов на основе MoSi₂/WSi₂ использовали порошки (средний размер частиц 12 мкм) полученные измельчением литых MoSi₂, WSi₂ и твёрдых растворов в системе MoSi₂-WSi₂, синтезированных методом CBC – металлургии (ФГБУН ИСМАН г. Черноголовка). Оксидные добавки состава 20,85 мас.% MgO, 59,82 мас.% SiO₂, 19,33 мас.% Al₂O₃(«добавка №1») и 15,83 мас.% MgO, 62,65 мас.% SiO₂, 21,52 мас.% Al₂O₃(«добавка №2») готовили гомогенизацией порошков Al(OH)₃, Mg(CO)₃-Mg(OH)₂-nH₂O и SiO₂ в планетарной мельнице и обжигали в муфельной печи в течение 4 часов при 900°С. Гомогенизацию исходных смесей порошков MoSi₂ и WSi₂ или литых твердых растворов MoSi₂/WSi₂, содержащих 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 и 70 мас.% WSi₂ с 5, 10, 15, 20, 30 об.% оксидных добавок №1 и №2, осуществляли в планетарной мельнице в стальных барабанах со стальными шарами.

Образцы для испытаний формовали в металлической пресс-форме на гидравлическом прессе при давлении 200 МПа в виде балочек 5х5х40 мм, которые спекали в вакуумной печи (СШВЭ-1,25/25-И2, СССР) в атмосфере аргона (99,998% Ar) при температурах

1650, 1700, 1750 и 1800°С. Микроструктуру и фазовый состав образцов исследовали на электронном микроскопе Supra 50 VP (LEO, Германия) с системой микроанализа INCA Energy + Oxford с приставкой для локального рентгеноспектрального анализа и РФА (Rigaku D/MAX – 2500 с вращающимся анодом, Япония). Предел прочности на изгиб полученных образцов определяли методом трехточечного изгиба (Instron 5581, Великобритания). Методом гидростатического взвешивания определяли плотность, пористость и водопоглощение образцов. Низкотемпературное окисление изучали гравиметрическим методом на полированных образцах, которые 5 часов высушивали при 150°С и затем обжигали на воздухе в течение 100 часов при температуре 750°С. Изменение массы образцов определяли на аналитических весах (AND, Япония) с точностью ±0,0001 г.

Результаты испытаний:

- Установлено, что керамические образцы на основе твёрдого раствора Mo_{0,7}W_{0,3}Si₂ обладают наибольшей прочностью (до 220 МПа) и наименьшей пористостью (ρ_{оти} .= 94%) из всех испытанных образцов.
- Изучено влияние состава композитов MoSi₂/WSi₂ и содержания оксидных добавок на окисление образцов на воздухе при температуре 750°C в течение 100 часов. Показано, что добавки 20 об.% алюмосиликатов магния снижают скорость низкотемпературного окисления MoSi₂ и композита 70MoSi₂/30WSi₂ (константа скорости окисления k = 1,9 E-09 кг2/м4*c).

Из результатов испытаний следует, что наилучшими свойствами обладают образцы литого твёрдого раствора Mo_{0.7}W_{0.3}Si₂, полученного методом CBC - металлургии.

Рекомендации:

 продолжить работы по созданию и испытаниям литых твердых растворов в системах Mo-W-Si, Mo-Nb-Si, Mo-Ti-Si и др. с целью перехода от лабораторной методики к созданию промышленной CBC – технологии.

Зав. лабораторией физико-химического анализа керамических материалов (№33), доктор химических наук Юрт Ю.Ф.Каргин



компактных образцов из литой оксидной и оксикарбидной керамики, полученной методом CBC – металлургии.

Настоящий Акт составлен по результатам совместных исследований ИСМАН – ООО «Вириал». В рамках программы работ ИСМАН разработал СВС - процессы получения литой оксидной и оксикарбидной керамики (Х/Д №785/11), также и наработал опытные партии керамик (по 1 кг, каждого вида):

Рубин M (Al₂O₃ - Cr₂O₃),

Рубин М / карбид хрома (Al₂O₃ - Cr₂O₃ / Cr₃C₂),

Рубин М / карбид титана (Al₂O₃ - Cr₂O₃ / TiC),

Рубин М / титанохромовый карбид (Al₂O₃ - Cr₂O₃ / TiC - Cr₃C₂,

которые, после измельчения до 100 мкм, передал в ООО «Вириал» для определения физико-механических свойств и оценки возможности использования СВС-керамики для изготовления режущего инструмента.

Результаты испытаний в ООО «Вириал»

Перед спеканием исходные композиционные керамические порошки с размером частиц менее 100 мкм были измельчены в планетарной мельнице в течение 24 –х часов до размеров частиц менее 5мкм. Из спеченных образцов, были изготовлены образцы для определения физико-механических свойств и режущие пластины (СМП) типа SNGN20408. Результаты испытаний спеченных образцов приведены в таблице. В таблице для сопоставления приведены свойства импортного аналога (ISKAR IN23, с составом Al₂O₃-TiCN). В испытаниях по резанию использовали стали с твердостью HRC 40 и 49

Состав	Плотность г/см ³	Н,10, ГПа	К _{ic} , МПа*м ^{1/2}	Прочность при изгибе, МПа	Износ по задней поверхности резца, мм	
					HRC 49	HRC 40
Рубин М	4,17	19,3±0,6	3±0,3	739±42	0,205	0,175
Рубин М – Сr ₃ C ₂	4,71	18,5±0,5	4,5±0,7	711±18	0,30 лунка	0,23 лунка
Рубин М – ТіС	4,55	19,8±0,5	4,2±0,4	634±136	0,37 лунка	0,18
Рубин М – TiC – Cr ₃ C ₂	4,53	20,2±0,1	3,8±0,2	646±71	0,195	0,215
Iskar IN23		20,6	5,2±0,8		0,19	0,165

Таблица

Из результатов испытаний следует, что наилучшими свойствами, сопоставимыми по свойствам с импортным аналогом, обладают СВС образцы Рубин М и Рубин М – ТіС.

Рекомендуем:

- продолжить работы, с целью перехода от лабораторной методики к создания промышленной CBC - технологии оксидной и оксикарбидной керамики для изготовления режущих пластин;
- продолжить работы по созданию в оксидной матрице керметных материалов субмикронных (наноразмерных) дисперсноупрочняющих частиц различного состава

Н.М. Радциг Технический директор Ригова Я.Г. Дятлова Начальник ТБСК