

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук.

**Научный
руководитель**

Горшков Владимир Алексеевич
доктор технических наук

**Официальные
оппоненты**

Амосов Александр Петрович
доктор физико-математических наук, зав.
кафедрой "Металловедение, порошковая
металлургия, наноматериалы", директор
Инженерного центра СВС. Федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования «Самарский государственный
технический университет

**Ведущая
организация**

Чернявский Андрей Станиславович
Кандидат технических наук, старший научный
сотрудник. Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А.
Байкова Российской академии наук
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»
(НИТУ«МИСиС»)

Защита состоится « 4 » марта 2015 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 002.092.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте института www.ism.ac.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015_ года

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н.



Гордополова И.С.

Актуальность темы исследования

Современное развитие науки и техники требует создания материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Большое внимание в этом направлении уделяется созданию керамики на основе тугоплавких силицидов, оксидов и т.д., стойкой к агрессивным средам при повышенных температурах. Большими возможностями по созданию таких материалов обладает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, одним из направлений которого является СВС – металлургия. Ее основы заложены в многочисленных работах коллектива сотрудников под руководством В.И. Юхвида, которые проводятся с 1975 г. В этом варианте синтеза в качестве исходного сырья используют высокоэкозотермические смеси порошков оксидов металлов с восстановителем и неметаллом. Продуктами горения таких смесей являются литые карбиды, бориды, силициды и оксиды металлов, а также композиционные материалы на их основе. Сам процесс является многостадийным, включающим горение, гравитационную сепарацию “металлического” и оксидного расплавов, кристаллизацию, формирование микроструктуры и состава конечных продуктов.

В России и в других странах интенсивно ведутся исследования по созданию новых керамических материалов на основе силицидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана, а также оксидов алюминия, хрома, циркония и т.д. Актуальность представленной работы состоит в проведении комплексных исследований по синтезу новых, полезных для практики, материалов - литых бинарных силицидов молибдена, вольфрама, ниобия, титана, твердых растворов и композиций оксидов алюминия, хрома и циркония, керметных материалов на основе оксида алюминия и титанохромовых карбидов, а также высокопроизводительной малоэнергоёмкой технологии их получения.

Научная новизна основных результатов и положений

- методом СВС - металлургии под давлением газа впервые получены литые композиционные материалы в системах: Mo-W-Si, Mo-Nb-Si и Mo-Ti-Si,

определены оптимальные условия синтеза, наработаны опытные партии материалов для испытаний;

- показано сильное влияние энергетической добавки (CaO_2/Al) на закономерности синтеза при горении низкотемпературных смесей в условиях избыточного давления инертных газов;

- впервые методом СВС – металлургии под давлением газа 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 СВС – металлургии впервые синтезированы литые металлокерамические материалы в системах: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2$, изучены закономерности формирования микро и макроструктуры карбидной и оксидной фаз, подобраны оптимальные условия синтеза для наработки опытных партий и испытаний материалов.

Практическая значимость

1. Разработаны основы опытных технологий получения методом СВС - металлургии под давлением газа литых бинарных силицидов: $\text{MoSi}_2 - \text{WSi}_2$, $\text{MoSi}_2 - \text{NbSi}_2$ и $\text{MoSi}_2 - \text{TiSi}_2$; показано, что в первых двух системах можно получать композиции при любом произвольно заданном соотношении $\text{MoSi}_2 / \text{WSi}_2$ и $\text{MoSi}_2 / \text{NbSi}_2$, а в третьей системе - до соотношения $\text{MoSi}_2/\text{TiSi}_2 = 1:1$. Испытания, проведенные в ИМЕТ РАН г. Москва, показали, что наилучшими свойствами для спекания новой конструкционной керамики обладает композиционный материал состава: $\text{Mo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{Si}_2$.

2. Разработаны новые подходы по получению методом СВС - металлургии литых оксидных композиционных материалов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$, имеющие перспективу для создания оксидной режущей керамики.

3. Методом СВС - металлургии под давлением газа получены литые керметные материалы, состоящих из твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, в котором распределены зерна карбидов хрома и титана. Проведены наработки

опытных партий продуктов. Испытания, проведенные в ООО «ВИРИАЛ» г. Санкт-Петербург, показали, что для создания режущих пластин наилучшими характеристиками (на уровне материала ISKAR IN23 из $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiCN}$) обладают $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2$.

Личный вклад автора

Все результаты, включенные в диссертацию, получены лично автором или при его непосредственном участии. В совместных работах автору принадлежат следующие результаты: исследование закономерностей синтеза литой керамики на основе композиционных материалов в системах: $\text{MoSi}_2 - (\text{WSi}_2, \text{NbSi}_2, \text{TiSi}_2)$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC-Cr}_3\text{C}_2$. Автором проведены все термодинамические расчеты и анализ литературы по решаемым в диссертационной работе задачам.

Автор принимал активное участие в постановке задач диссертационной работы, в обсуждении результатов исследования, в изучении свойств полученной литой керамики.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на научных семинарах и ученых советах ФГБУН Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, а также на 12 российских и международных научных конференциях.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в реферируемых научных журналах, 1 патенте РФ и в 13 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Диссертация изложена на 137 страницах, содержит список литературы из 141 наименования, 65 рисунков и 11 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, обсуждена практическая значимость и научная новизна диссертации, сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе проведен анализ основных этапов развития СВС и его основных технологических направлений получения материалов с уникальными эксплуатационными свойствами. Особое внимание уделено процессу СВС - металлургии, изложен анализ проблематики, на решение которой направлена данная работа, представлены основные характеристики процесса, наибольшее внимание уделено описанию процессов, происходящих при синтезе материалов методом СВС - металлургии. На основе проведенного анализа сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе изложены характеристики исходных материалов и установок для проведения синтеза, описаны методики экспериментов и методы исследования конечных продуктов.

Расчет параметров термодинамического равновесия осуществлялся с помощью программы "THERMO", разработанной в ИСМАН специально для анализа процессов горения в сложных гетерогенных системах. В расчетах не было учтено количество теплоты, выделяющееся при взаимном растворении конечных жидкофазных продуктов друг в друге.

В экспериментах использовали следующие исходные реагенты: оксиды тугоплавких металлов (MoO_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , Fe_2O_3) марки «ч» и «чда», алюминий (АСД-1, 2), кремний марки КР-О и цирконий ПЦрК-2. Для разбавления высокоэкзотермических смесей использовали оксид алюминия марки «ч», а для интенсификации процесса горения смесей с низким тепловым эффектом применяли пероксид кальция.

При проведении лабораторных исследований в СВС реакторе типа «БПД» в качестве реакционных форм использовались кварцевые стаканчики диаметром до 25 мм, высотой до 50 мм и графитовые формы диаметром 40 мм, высотой 100-150 мм. При проведении экспериментов и наработок опытных

партий в реакторах СВС - 20 и СВС - 30 использовали графитовые формы диаметром до 110 мм и высотой до 300 мм.

После дозировки и смешивания исходных компонентов шихту засыпали в формы и помещали в реактор. Реактор герметизировали, создавали избыточное давление газа (N, Ar) 5 МПа и инициировали горение нихромовой, молибденовой или вольфрамовой спиралью.

В экспериментах определяли: среднюю линейную скорость горения, полноту выхода целевого продукта, полноту реакции, прирост давления, величину разброса продуктов в процессе горения. В лабораторном реакторе с прозрачными смотровыми окнами (типа БПД) скорость горения определяли с помощью видеосъемки. В опытно-промышленном реакторе прирост давления в процессе синтеза определяли по показаниям манометра.

В экспериментах изучали влияние соотношения исходных реагентов (α) на среднюю скорость горения (U_T), величину разброса продуктов синтеза (η_p), полноту выхода целевого продукта в слиток (η_b):

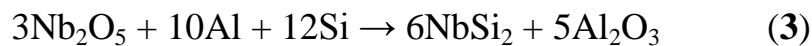
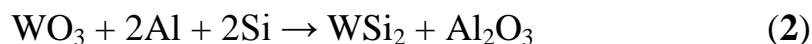
$$U_T = h/\tau, \quad \eta_p = [(M_0 - M_k)/M_0] \times 100\%, \quad \eta_b = (M_c/M_0) \times 100\%,$$

где h - высота смеси в форме, τ - время горения, M_0 - начальная масса смеси, M_k - масса смеси после синтеза, M_c - масса металлоподобного слитка.

Продукты горения исследовали с помощью химического, рентгенофазового и локального микроструктурного анализов. Состав продуктов синтеза определяли по традиционным методикам лаборатории химического анализа. Рентгенофазовый анализ проведен с помощью дифрактометра "ДРОН-2. Исследования микроструктуры и элементного состава целевых продуктов проводились на рентгеновском микроанализаторе JСХА-733 «Superprobe», JEOL и автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus.

Третья глава посвящена изучению закономерностей синтеза литых бинарных силицидов под давлением газа.

В экспериментах использовали смеси (1-4) и их комбинации, состав которых рассчитывали по следующим химическим схемам:



На рис 1 показано влияние давления газа (P) на расчетную температуру горения (T_r) и суммарную концентрацию газообразных продуктов (a_r) для систем (1-4).

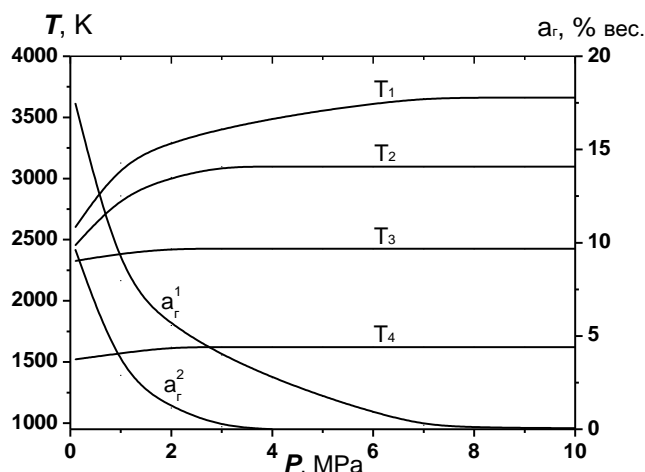


Рисунок 1. Влияние (P) на (T_r) и (a_r) для составов (1-4)

Из графиков следует, что наиболее сильное влияние давление оказывает на температуру горения и концентрацию газообразных продуктов для систем (1) и (2). При этом с ростом P до 5 МПа кривые выходят на плато. Концентрации газообразных продуктов при этом существенно уменьшаются. В состав газовой фазы входят пары металлов (Al) и субокислы (Al_2O и Al_2O_2). Температуры горения систем (3) и (4) слабо зависят от давления.

Исходя из анализа представленных на рис. 1 результатов термодинамических расчетов, для проведения экспериментов было выбрано начальное давление газовой среды в реакторе $P_H = 5$ МПа.

Для синтеза бинарных силицидов в системе: Mo-W-Si использовали комбинацию смесей (1) $\text{MoO}_3/2\text{Al}/2\text{Si} + \alpha$ (2) $\text{WO}_3/2\text{Al}/2\text{Si}$, для синтеза бинарных силицидов в системе: Mo-Nb-Si-комбинацию смесей (1) $\text{MoO}_3/2\text{Al}/2\text{Si} + \alpha$ (3) $\text{Nb}_2\text{O}_5/10\text{Al}/12\text{Si}$, а для системы: Mo-Ti-Si - комбинацию смесей (1) $\text{MoO}_3/2\text{Al}/2\text{Si} + \alpha$ (4) $3\text{TiO}_2/4\text{Al}/6\text{Si}$, где α – весовая доля смесей (2),

(3) и (4) в исходной смеси. В последних двух случаях для повышения температуры горения в исходные смеси вводили высокоэнергетическую добавку $3\text{CaO}_2/2\text{Al}$.

Процесс горения индивидуальных (1-4) и комбинированных (1/2, 1/3, 1/4) смесей изучали визуально и с помощью видеокамеры. Эксперименты показали, что горят в стационарном режиме смеси: (1), (2), (3) и их комбинации. Низкокалорийная индивидуальная смесь (4) к горению не способна. Продукты горения имеют литой вид и формируются в виде двух слоев, «металлического» и оксидного, которые не имеют сцепления и легко отделяются друг от друга.

В проведенном исследовании изучали влияние состава исходных смесей (α) на закономерности горения, гравитационной сепарации конечных продуктов, формирование их состава и микроструктуры.

Эксперименты показали, что при увеличении α скорость горения уменьшается для всех составов. Наиболее сильное падение наблюдается с увеличением доли низкокалорийных составов (3 и 4) в исходной комбинированной шихте. Пределы горения наступают при $\alpha = 0,3$ и $0,8$ (рис. 2а, кривые 2 и 3). Существенно расширить предел горения позволило введение в шихту высокоэнергетической добавки $3\text{CaO}_2/2\text{Al}$ (рис. 2а, кривая 3').

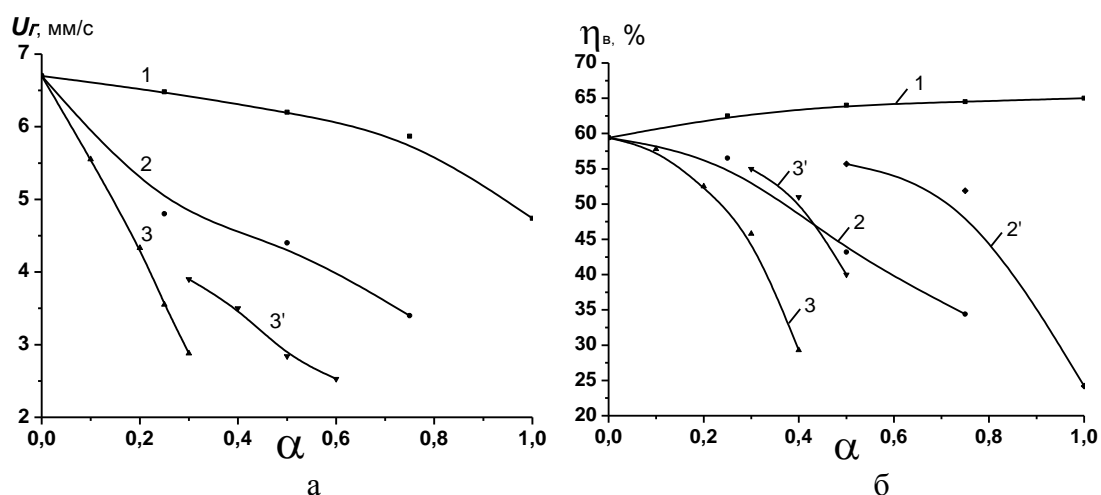


Рисунок 2. Влияние состава исходных смесей (α) на: а - скорость горения (U_r); б - полноту выхода целевого продукта в слиток (η_v). 1 – для $\alpha = M_2/(M_1+M_2)$; 2 – для $\alpha = M_3/(M_1+M_3)$; 3 – для $\alpha = M_4/(M_1+M_4)$; 2' и 3' – при введении в шихту энергетической добавки $3\text{CaO}_2 + 2\text{Al}$

Влияние α на выход металлической фазы в слиток (η_v) показан на рис. 2(б). Видно, что при увеличении доли смеси (2) в исходной комбинированной шихте, η_v незначительно растет (рис. 2б, кривая 1), а фазоразделение происходит во всем интервале изменения α .

При увеличении доли смесей (3) и (4) в исходной шихте, η_v в обоих случаях уменьшается и достигает пределов фазоразделения (рис. 2б, кривые 2 и 3). При введении высококалорийной добавки ($3CaO_2/2Al$) в комбинированную смесь (1+3) удалось расширить интервал фазоразделения до $\alpha=1$ и получить однофазный $NbSi_2$ (рис. 2б, кривая 2'), а в смеси (1+4) позволило значительно повысить выход металлического слитка и расширить интервал фазоразделения (рис. 2(б), кривая 3').

При увеличении доли смеси (2) в исходной шихте (смесь 1 + 2) все эксперименты проводили без дополнительного введения энергетической добавки. При этом были получены практически однофазные литые дисилициды молибдена и вольфрама, а также их растворы с любым заданным соотношением между $MoSi_2$ и WSi_2 .

На дифрактограммах литых силицидов, полученных в системе Mo-Nb-Si при $\alpha=0,5$ (рис. 3 а, б) видно, что при проведении синтеза без активирующей добавки рис. 3а в продукте присутствуют ниобий и кремний. При введении активирующей добавки они успевают прореагировать и перейти в раствор $Mo_x-Nb_y-Si_z$ (рис.3б).

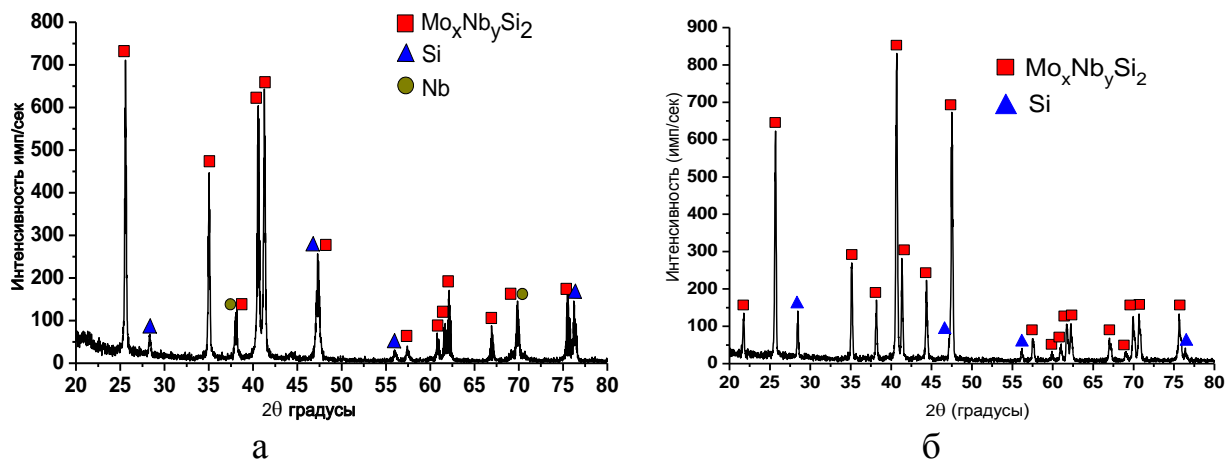
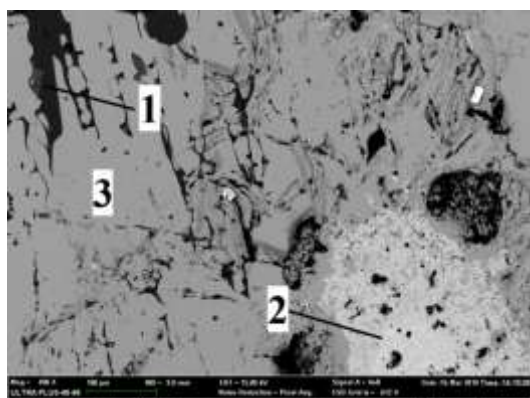


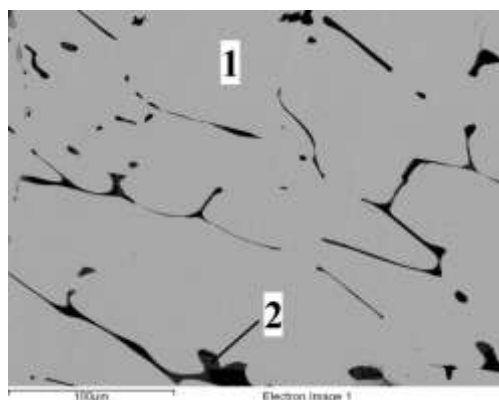
Рисунок 3. Дифрактограммы материала Mo-Nb-Si, полученного а – без активирующей добавки, б – с активирующей добавкой. $\alpha = 0,5$

На рис.4 представлены микроструктуры и составы структурных составляющих литых бинарных силицидов в системе Mo-Nb-Si. На рис. 4а материал получен при проведении синтеза без активирующей добавки, а на рис. 4б - с активирующей добавкой. Видно, что в первом случае присутствуют ниобий и кремний. Во втором – следы кремния, а продукт состоит из раствора дисилицидов молибдена и ниобия.



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

а



№	Al	Si	Nb	Mo
1	1	36	31	32
2	1	99		

б

Рисунок 4. Микроструктура и элементный состав (вес.%) силицидного слитка в системе Mo-Nb-Si, $\alpha = 0,5$, полученного: а - без активирующей добавки; б - с активирующей добавкой (фазы рассчитаны по данным рентгеноспектрального и локального микроструктурного анализов)

Эксперименты, проведенные по исследованию закономерностей синтеза литых бинарных силицидов, в системе Mo-Ti-Si показали аналогичные результаты. При проведении синтеза с энергетической добавкой содержание свободных Ti и Si в целевом продукте существенно снижается, и он практически весь состоит из растворов дисилицидов молибдена и титана.

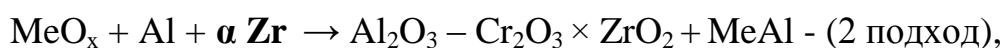
Совместно с ИМЕТ РАН и РХТУ г. Москва были проведены испытания по спеканию порошков литых силицидов $MoSi_2$, WSi_2 и их растворов в компактные образцы. Из результатов испытаний следует, что наилучшими свойствами обладают образцы, спеченные из порошков литого твердого раствора $Mo_{0,7}W_{0,3}Si_2$. 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 СВС – технологии.

В четвертой главе изложены результаты исследований, направленных на получение литых оксидных композиционных материалов на основе оксидов алюминия, хрома и циркония.

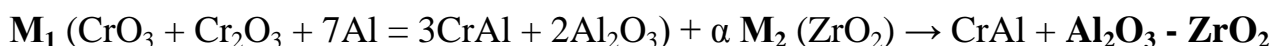
Из анализа литературы и рекомендаций специалистов ООО «ВИРИАЛ» следует, что оптимальное содержание оксида циркония в оксиде алюминия, обеспечивающее наиболее высокие эксплуатационные свойства, находится в интервале 5-15%. При этом ZrO_2 не образует растворов с Al_2O_3 и выделяется в отдельную фазу. Для увеличения твердости и прочности оксидной матрицы в систему добавляли Cr_2O_3 , образующий непрерывный ряд твердых растворов: $Al_2O_3 - Cr_2O_3$. Такой материал был разработан ранее в ИСМАН (докторская диссертация Горшкова В.А.) и получил название «литой СВС - Рубин».

Для синтеза литых оксидных композиционных материалов ($Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times ZrO_2$) использовали два подхода: 1 – с добавлением в исходную смесь оксида циркония и 2 – с добавлением в исходную смесь элементного циркония (восстановителя).



где $Me = Cr, Mo, W, Fe$.

Из проведенных исследований наиболее значимые результаты в 1 подходе были получены при горении смесей, соотношение исходных реагентов которых рассчитывали из следующих схем химического превращения:



$\alpha = (M_2 / (M_1 + M_2)) \times 100\%$, где: M_1 – масса смеси ($CrO_3 + Cr_2O_3 + 7Al = 3CrAl + 2Al_2O_3$), а M_2 – масса (ZrO_2).

Лабораторные исследования проводили в кварцевых стаканчиках $h = 50$ мм и $d = 18$ мм в лабораторном реакторе $V = 3$ л. $M_{см.} = 20$ г. $P_H = 5$ МПа.

На рис. 5(а и б) представлено влияние содержания оксида циркония на скорость горения (u), прирост давления в реакторе (ΔP), рис. 5а, величину разброса продуктов синтеза (η_p) и выход целевого продукта (η_B), рис. 5б.

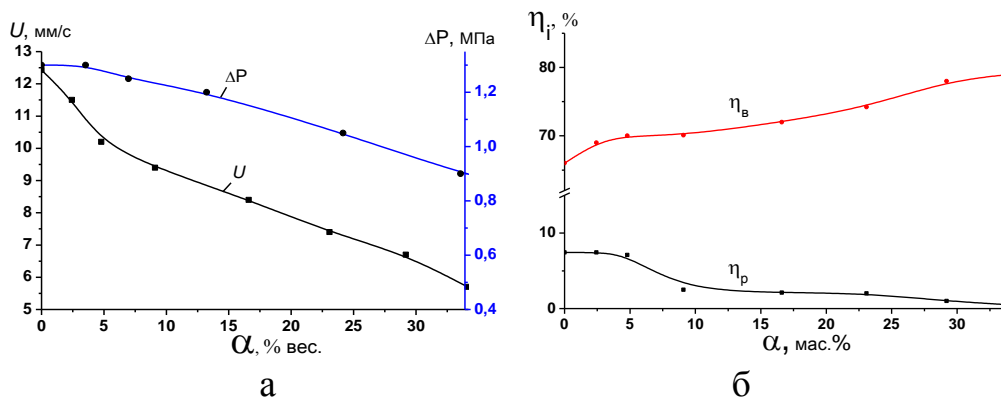
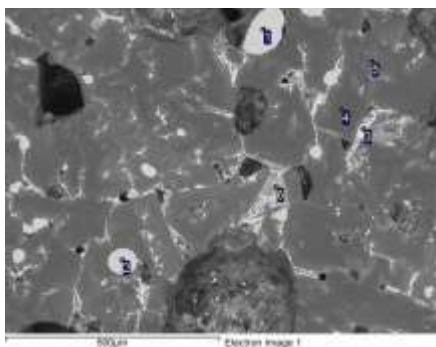


Рисунок 5. Влияние содержания оксида циркония в смеси (α) на: а - скорость горения (U), прирост давления в реакторе (ΔP); б - разброса продуктов синтеза (η_p) и выход целевого продукта (η_B)

Видно, что при увеличении α , кривые зависимостей (u), (ΔP) и (η_p) падают, т.к. ZrO_2 ведет себя как инертная добавка и снижает температуру горения. Выход целевого продукта (η_B) при этом растет в связи с увеличением доли оксида циркония в общей массе исходной смеси.

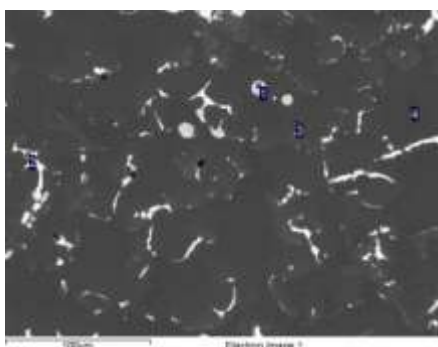
При проведении экспериментов соотношение исходных реагентов рассчитывали на оптимальное содержание оксида циркония в целевом продукте, равное 10% ($\alpha = 5,5$). Эксперименты в лабораторном реакторе $V = 3$ л показали, что в целевом продукте наблюдается заметное количество металлических включений. На рис. 6 показаны микроструктура и элементный состав полученного целевого продукта. Видно, что в образце присутствует заметное количество металлических включений (п. №1, №2). Основу его составляет твердый раствор $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ (п. №4 и №5), а оксид циркония выделился по границам зерен оксидной матрицы (п. №6).



№	O	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 6. Микроструктура и элементный состав (вес.%) оксидного композиционного материала $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$. $V_{p-pa} = 3$ л, $M_{cm} = 20$ г, $\alpha = 5$, $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,5/0,5$

Присутствие в целевом продукте заметного количества металлических включений объясняется малым временем «жизни» расплава и неполным фазоразделением. С целью снижения содержания металлических включений увеличили массу смеси и содержание «горячей» составляющей, что привело к увеличению температуры горения и времени «жизни» расплава. В результате содержание металлических капель в целевом продукте значительно уменьшилось (рис.7). При этом был получен литой композиционный оксидный материал, состоящий из «рубиновой» ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$) матрицы (п. №3 и №4), по границам зерен которой равномерно распределен оксид циркония (п. №2).

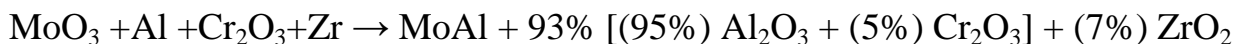


№	O	Al	Cr	Zr
1	2.4	4.9	92.6	0.1
2	38.2	3	1.9	56.9
3	53.1	43.6	2.2	1.1
4	54.4	42.4	3	0.2

Рисунок 7. Микроструктура и элементный состав (вес.%) оксидного материала $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$. $V_{p-pa} = 20$ л, $M_{cm} = 1530$ г, $\alpha = 5$, $\text{CrO}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,6/0,4$

Во второй части 4 главы, для получения композиционных материалов на основе оксидов алюминия, хрома и циркония вместо оксида циркония, использовали элементный цирконий (2 подход). Из проведенных исследований наиболее значимые результаты во 2 подходе были получены при горении

смесей, соотношение исходных реагентов которых рассчитывали из следующих схем химического превращения:



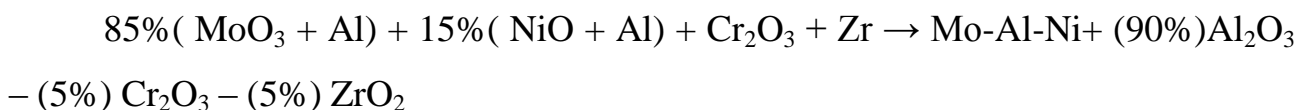
Синтезы проводили в графитовых формах диаметром 40 мм в лабораторном реакторе V=3л. Масса смеси составляла 150г. С целью получения оптимального содержания ZrO₂ и Cr₂O₃ в целевом продукте в экспериментах варьировали содержание Zr и Cr₂O₃ в исходной смеси.

Данные экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры синтеза литого композиционного материала «рубин» – оксид циркония

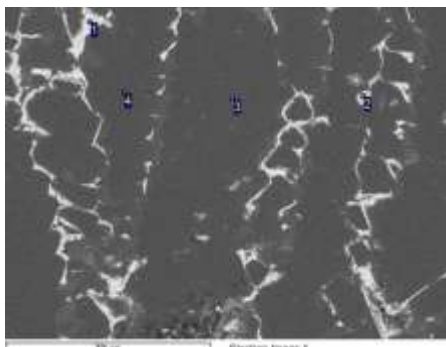
№	α_{Zr} , %	$\alpha_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, %	u_{r} , см/с	ΔP , МПа	$\eta_{\text{разбр.}}$, вес.%	$\eta_{\text{окс.}}$, вес. %
1	5	5	4,2	4,6	11,4	45
2	5,5	10	3,8	3,2	8,8	44
3	5,5	15	3,1	2,8	7,6	47

Визуальный и локальный рентгеноспектральный анализ шлифов полученных литых материалов показал, что в оксидном целевом продукте присутствует заметное количество металлических включений, что связано малым временем «жизни» расплава из-за высокой температуры плавления оксида циркония ($T_{\text{пл.}}^{\text{ZrO}_2} = 2988 \text{ K}$, $T_{\text{пл.}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2317 \text{ K}$). С целью уменьшения содержания металлических включений в оксидной фазе в исходную базовую смесь вводили высокоэкзотермическую добавку NiO/Al, а соотношение исходных реагентов рассчитывали из следующей схемы химического превращения:



Микроструктура и элементный состав полученного материала показаны на рис. 8. Видно, что целевой продукт состоит из зерен твердого раствора Al₂O₃ – Cr₂O₃ по границам которых выделился ZrO₂. При этом металлических

включений не обнаружено. Согласно литературным данным такой материал должен быть перспективным для использования в качестве режущей керамики.



№	O	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 8. Микроструктура и элементный состав (вес.%) оксидного композиционного материала $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$. $V_{\text{реактора}} = 3\text{л}$, масса смеси 150г, $\alpha = 5,5\%$, $\alpha_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 15\%$, $\alpha_{(\text{NiO}+\text{Al})} = 15\%$

В пятой главе проведены исследования по возможности получения методом СВС – металлургии оксикарбидной керамики и поиску оптимального соотношения параметров синтеза, с целью использования полученных материалов для решения задач обрабатывающей промышленности. По результатам совместных совещаний со специалистами ООО «Вириал» и из обзора литературы по современному состоянию проблемы для изучения возможности использования литой СВС - керамики в качестве режущего инструмента были выбраны следующие системы: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_3\text{C}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times (\text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2)$.

Основной задачей, решаемой в проведенном исследовании, являлось: выявление условий синтеза без сепарации карбидной и оксидной фазы и равномерного распределения их в целевом продукте.

Для получения материалов использовали сочетание 3-х основных схем синтеза:

1. $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C} = 3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$
2. $3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Al} + 4\text{C} = 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$
3. $2\text{CrO}_3 + 2\text{Al} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

Эксперименты проводились в СВС реакторе типа "БПД" $V=3\text{л}$, масса смеси составляла 150г. Для изучения влияния масштабного фактора и

наработок продуктов для испытаний, эксперименты проводились в реакторе СВС-20, масса смеси составляла 1500г.

Для получения литой оксикарбидной керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ x TiC (Рубин x TiC) использовали комбинацию (α) смесей, состав которых рассчитывали по химическим схемам **1** и **3**, где $\alpha = M_3 / (M_1 + M_3)$, M_1 и M_3 - массы составов по схемам **1** и **3**.

Результаты экспериментов и расчета теоретической температуры горения (рис.9) показали, что все параметры с увеличением α растут и для проведения синтеза без фазоразделения α должно быть менее 0,2. Визуальный анализ конечных продуктов выявил 3 области: **I** ($0,1 \leq \alpha \leq 0,15$) – зона спекания, **II** ($0,15 \leq \alpha \leq 0,20$)– зона плавления без фазоразделения и **III** ($\alpha > 0,2$) зона сепарация карбидной и оксидной фаз.

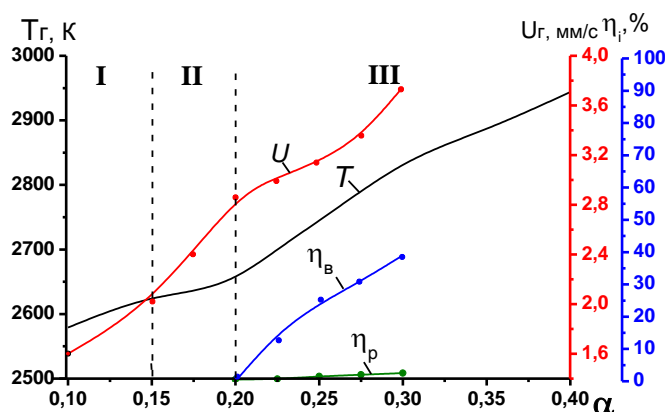


Рисунок 9. Влияние соотношения исходных реагентов (α) на расчетную температуру горения (T), скорость горения (U), полнота выхода металлородного слитка (η_v) и величина разброса продуктов синтеза (η_p)

Из анализа полученных результатов для синтеза в опытно-промышленном реакторе СВС 20 была выбрана смесь с соотношением реагентов $\alpha = 0,2$. Из данных химического, рентгенофазового и визуального анализа полученного образца следует, что он представляет собой плавный кермет, состоящий из оксидной матрицы (твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$), в которой равномерно распределены карбидные зерна (TiC). На рисунке 10 приведены рентгенограммы образцов полученных в реакторе $V=3$ л, $M_{см}=150$

г. (рис.10а) и в реакторе V=20л, Мсм=1500 г (рис.10б). Видно, что в первом случае присутствует свободный углерод, во втором случае свободный углерод отсутствует. Химический состав образца приведен в таблице 2.

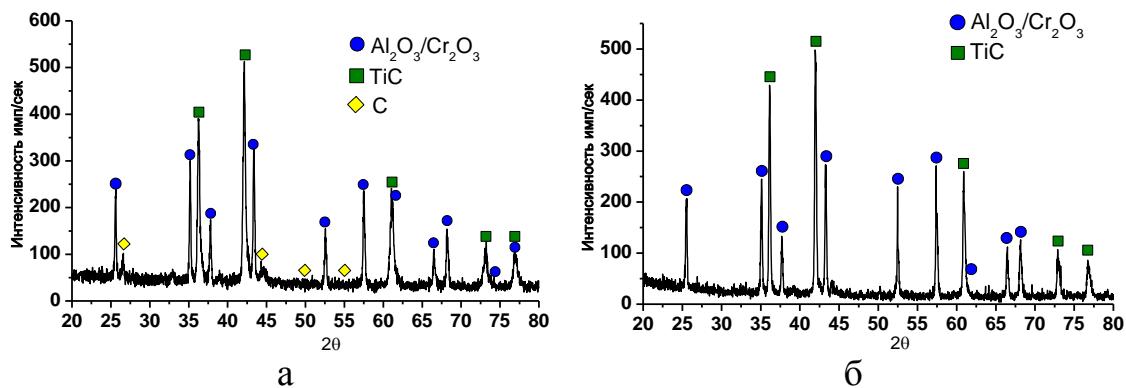


Рисунок 10. Фазовый состав керметного материала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$. а - V реактора = 3 л, масса смеси 150 г, б - V реактора = 20 л, масса смеси 1500 г

Таблица 2. Данные химического анализа образца «рубин» – TiC полученного в реакторе СВС – 20. $\alpha = 0,2$, Мсм. = 1500 г

$C_{\text{общ.}}, \%$	$C_{\text{св.}}, \%$	Cr, %	Ti, %	Al, %	O, %
6,3	1	8,1	31,3	26,7	24,5

При исследовании закономерностей синтеза керметного материала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_3\text{C}_2$ в исходную смесь: полученную по схемам 2 и 3 вводили инертную добавку Al_2O_3 . В экспериментах изучали влияние содержания инерта (α) в шихте на процесс горения и фазоразделения. $\alpha = M_2 / (M_1 + M_2)$, где M_1 - масса смеси, а M_2 – масса Al_2O_3 . Результаты представлены на рис. 11. Можно выделить 2 области: область I – зона плавленных продуктов с сепарацией «металлической» и оксидной фаз ($\alpha \leq 0,28$) и область II – зона плавленного кермета без фазоразделения ($0,28 \leq \alpha \leq 0,30$).

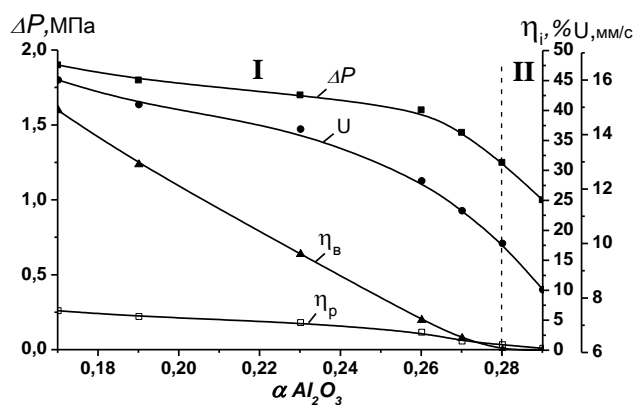


Рисунок 11. Влияние содержания оксида алюминия в шихте (α) на скорость горения (U), величину разброса продуктов синтеза (η_p), – прирост давления в реакторе в процессе синтеза (ΔP) и величину выхода слитка (η_v).

Для синтеза в опытно-промышленном реакторе СВС-20 была выбрана смесь с соотношением реагентов $\alpha = 0,29$.

Из данных химического, рентгенофазового и визуального анализа полученного продукта следует, что он представляет собой плавненный кермет, состоящий из оксидной матрицы (твёрдый раствор $Al_2O_3 - Cr_2O_3$), в которой распределены карбидные зерна (Cr_3C_2). Фазовый состав приведен на рис. 12. Результаты химического анализа представлены в таблице 3.

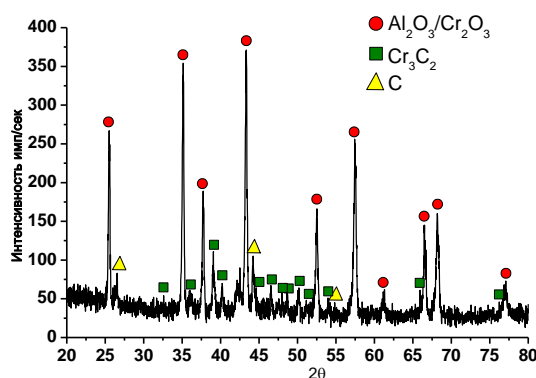


Рисунок 12. Фазовый состав керметного материала $Al_2O_3-Cr_2O_3 \times Cr_3C_2$. V p-ра = 20 л, масса смеси 1500 г

Таблица 3. Данные химического анализа образца «рубин» – Cr_3C_2

$C_{общ.}, \%$	$C_{св.}, \%$	Cr, %	Al, %	O, %
4,6	2	25,7	34,7	30,9

Для синтеза кермета $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ х $(\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2)$ использовалось сочетание схем 1, 2 и 3.

Проведённые в лабораторном реакторе $V = 3\text{л}$ эксперименты показали, что конечный продукт представляет собой плавный кермет, состоящий из оксидной матрицы с распределенными в ней карбидными зёрнами. Рентгенофазовый анализ показал, что наряду с целевыми фазами ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ и Ti-Cr-C) присутствуют свободный углерод и карбид хрома. При проведении эксперимента в технологическом реакторе СВС – 20 ($M_{\text{см.}}=1500\text{г}$) конечный продукт представляет собой плавный кермет, состоящий из оксидной матрицы, в которой распределены карбидные зёрна. Фазовый состав продуктов полученных в лабораторном и опытно-промышленном реакторах приведены на рис. 13. Химический состав приведен в таблице 4.

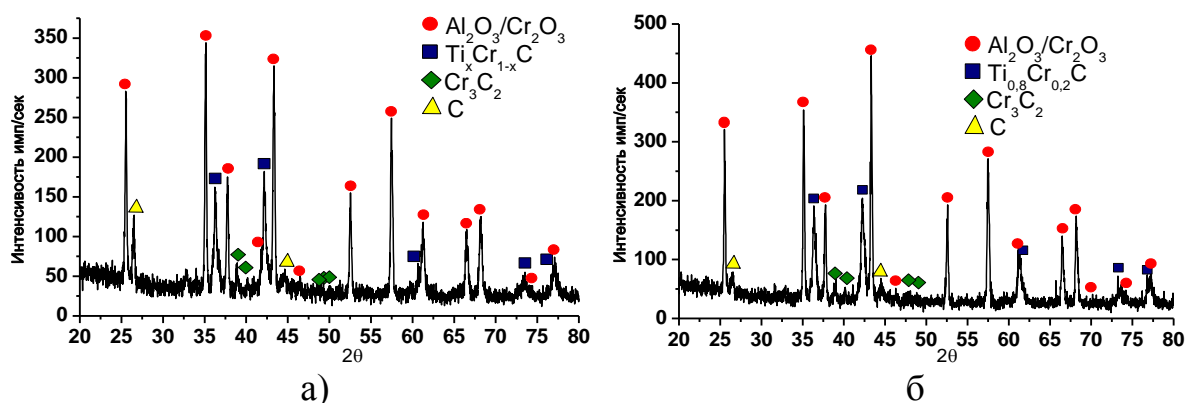


Рисунок 13. Фазовый состав керметного материала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ х $(\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2)$. . а) – $V_{\text{р-ра}} = 3\text{ л}$, масса смеси 150 г, б) – $V_{\text{р-ра}} = 20\text{ л}$, масса смеси 1500 г

Таблица 4. Данные химического анализа образца «рубин» – сложный карбид ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2$)

$C_{\text{общ.}}, \%$	$C_{\text{св.}}, \%$	Cr, %	Ti, %	Al, %	O, %
6,6	2,1	10,2	16	33,3	32,3

Полученные продукты были переданы в ООО «ВИРИАЛ», где из них методом спекания были изготовлены сменные режущие пластины (СМП) типа

SNGN20408 и определены режущие свойства в сравнении с импортным аналогом Iskar IN23 (состав: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiCN}$), таблица 5.

Таблица 5. Результаты испытаний в ООО «ВИРИАЛ»

Состав	H_{v10} , ГПа	K_{ic} , МПа* $m^{1/2}$	Прочность при изгибе МПа	Износ по задней пов- ти, мм	
				HRC 49	HRC 40
Рубин – Cr_3C_2	18,5±0,5	4,5±0,7	711±18	0,30 лунка	0,23
Рубин – TiC	19,8±0,5	4,2±0,4	634±136	0,37 лунка	0,15
Рубин – TiC – Cr_3C_2	20,2±0,1	3,8±0,2	646±71	0,16	0,185
Iskar IN23	20,6	5,2±0,8	--	0,19	0,165

Из результатов испытаний следует, что наилучшие результаты, сравнимые с импортным аналогом Iskar IN23, показали пластины, изготовленные из керметов: «Рубин» х TiC – Cr_3C_2 и «Рубин» х TiC.

В заключении обобщены результаты работы и представлены выводы:

1. Получены новые литые композиционные керамические материалы методами СВС - металлургии под давлением газа и определены перспективы их применения в качестве конструкционных и инструментальных материалов.

2. Изучены закономерности синтеза литых керамических материалов при горении широкого круга смесей термитного типа: $\text{MoO}_3/\text{WO}_3/\text{Al}/\text{Si}$, $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}$, $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{Si}$, $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{ZrO}_2$, $\text{WO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Zr}(\text{ZrO}_2)/\text{Al}$, $\text{MoO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}(\text{ZrO}_2)$, $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}(\text{ZrO}_2)$, $\text{TiO}_2/\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{C}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{C}$, $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{C}$. Установлены пределы горения, плавления, гравитационной сепарации для изученных интервалов соотношений исходных реагентов. Показано сильное влияние состава смесей, энергетических добавок, давления газа, масштабного фактора на все параметры синтеза.

3. Получены литые дисилициды молибдена, вольфрама, ниобия, а также их твердые растворы с произвольным соотношением $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$, $\text{MoSi}_2/\text{NbSi}_2$ и твердые растворы $\text{MoSi}_2/\text{TiSi}_2$ с содержанием TiSi_2 от 10 до 50 вес. %.

Испытания, проведенные в ИМЕТ РАН, показали, что наилучшими свойствами для создания конструкционной керамики обладают порошки на основе литого твердого раствора $\text{Mo}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{Si}_2$.

4. Разработаны подходы для синтеза литого композиционного материала: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$, основанные на использовании в исходной смеси порошков ZrO_2 и Zr . Получены литые оксидные материалы, в которых в матрице из оксидного твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ распределена фаза ZrO_2 .

5. Изучены закономерности синтеза, определены оптимальные составы и условия получения плавящихся керметов, состоящих из оксидной и карбидной фаз $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 \times \text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2$. Испытания режущих пластин, изготовленных из порошков плавящихся керметных СВС – материалов, в ОАО «ВИРИАЛ» г. Санкт-Петербург, показали их перспективность для металлообработки твердых сталей.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Горшков В.А., Юхвид В.И., Милосердов П.А., Сачкова Н.В. Закономерности автоволнового синтеза литых силицидов системы Mo-W-Si. Неорганические материалы, т. 47, № 4, 2011, с. 429 - 432.
2. V. A. Gorshkov, V. I. Yukhvid, P. A. Miloserdov, N. V. Sachkova, and D. Yu. Kovalev. Cast Silicides of Molybdenum, Tungsten, and Niobium by Combustion Synthesis. International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, Vol. 20, No. 2, 2011, pp. 100–106.
3. П. А. Милосердов, В. А. Горшков, В. И. Юхвид, Н. В. Сачкова. СВС-металлургия литых дисилицидов молибдена, титана и их растворов. Перспективные материалы 2013 № 6, с. 69-74.
4. V. A. Gorshkov, P. A. Miloserdov, N. V. Sachkova, and I. D. Kovalev. SHS Casting of $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$, $(\text{Mo,Nb})\text{Si}_2$, and $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$ Silicides: Effect of Activating $3\text{CaO}_2 + 2\text{Al}$ Additives. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2014, Vol. 23, No. 1, pp. 36–40.
5. В.А. Горшков, П.А. Милосердов, В.И. Юхвид. Закономерности автоволнового синтеза литых двойных силицидов молибдена, вольфрама,

- ниобия и титана из смесей термитного типа. Физика горения и взрыва, 2014, № 5, с. 32-36.
6. П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид. СВС керамики на основе двойного силицида $\text{MoSi}_2 - \text{WSi}_2$. Школа-семинар МИСИС, Сборник "Нанотехнологии – производству 2009", Москва, 21 – 26 сентября 2009 года, с. 129 – 131.
 7. П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид. Получение литых композиционных материалов в системе Mo-Nb-Si методом автоволнового синтеза. Материалы II-ой международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Прогрессивные технологии и перспективы развития". г. Тамбов, 5 ноября 2010, с. 130 – 132.
 8. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Yukhid V.I. and Sachkova N.V. On the mechanism of chemical conversions in the combustion wave of the $\text{MoO}_3 / \text{TiO}_2 / \text{Al} / \text{Si}$ system. Abstracts XI International Symposium on Self – Propagating High – Temperature Syntesis. Anavyssos, Attica, Greece, 2011, p. 274-275.
 9. Горшков В.А., Милосердов П.А., Юхвид В.И. Автоволновой синтез литых композиционных материалов на основе MoSi_2 , WSi_2 и NbSi_2 для получения конструкционной высокотемпературной керамики. Труды шестой международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологические чистые технологии производства и утилизации изделий МЕЕ 2010», Понизовка, Большая Ялта, АР Крым, Украина, 2010, с. 135.
 10. П.А. Милосердов. Высокотемпературный синтез керамико-металлических материалов, состоящих из Mo_2C , TiC , Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Программа и тезисы докладов десятой всероссийской с международным участием школы – семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых, ИСМАН, г. Черноголовка, 21 – 23 ноября 2012 года, с. 75-77.
 11. П.А. Милосердов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид. Получение литых дисилицидов на основе MoSi_2 в режиме горения под давлением газа. Успехи химической физики: Сборник тезисов докладов на II Всероссийской молодежной конференции, ИПХФ, г. Черноголовка, 19 – 24 мая 2013г. с. 23.
 12. Милосердов П.А. Получение методом СВС-металлургии литых оксикарбидных материалов для использования в качестве режущей керамики. Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ".

- Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва 3-5 июня 2013 г. Сборник материалов. с.209.
13. Милосердов П.А., Горшков В.А., Юхвид В.И. Автоволновой синтез литых силицидов переходных металлов и их консолидация методом спекания. 4-я международная конференция «HighMatTech». Тезисы докладов. Киев, Украина, 7 – 11 октября 2013 г. с. 248.
 14. S.L. Silyakov, P.A.Miloserdov, V.A. Gorshkov, V.I. Yukhvid. Regularities and mechanisms of autowave synthesis of aluminum and chromium oxynitrides (Al-Cr-O-N). XII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS. South Padre Island, TX, USA, 21 - 24 October 2013. p. 108.
 15. V.A. Gorshkov, P.A.Miloserdov, D.E. Andreev. SHS metallurgy of cast compounds based on molybdenum and tungsten silicides for advanced structural ceramics. XII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS. South Padre Island, TX, USA, 21 - 24 October 2013. p. 327.
 16. Милосердов П.А. Литые композиционные материалы в системе: $Al_2O_3 - Cr_2O_3 \times ZrO_2$, полученные методом СВС-металлургии. XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов” (с международным участием). Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва 16-19 сентября 2014 г. Сборник материалов. с.327-328.
 17. Милосердов П.А., Горшков В.А., Юхвид В.И. Исследование процесса горения и закономерностей автоволнового синтеза литой оксидной керамики $Al_2O_3-Cr_2O_3 \times ZrO_2$. “Современная химическая физика” XXVI симпозиум. Пансионат “Маяк”, г. Туапсе, 2014.
 18. Горшков В.А., Милосердов П.А. Влияние геометрических параметров исходных образцов на процесс «жидкофазного» горения смесей термитного типа в условиях давления газовой среды. “Современная химическая физика” XXVI симпозиум. Пансионат “Маяк”, г. Туапсе, 2014.

Патенты:

1. Горшков В.А., Юхвид В.И., Милосердов П.А.. Шихта для получения в режиме горения литого композиционного материала дисилицида молибдена и вольфрама. Патент РФ № 2419664, БИ № 15, 27.05.2011, приоритет от 25.03.2010г.