

На правах рукописи

ТАРАСОВ Алексей Геннадьевич

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И
ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Специальность 01.04.17 - Химическая физика,
в том числе физика горения и взрыва

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук.

Черноголовка 2008

Работа выполнена в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

Научный руководитель доктор технических наук
Юхвид Владимир Исаакович

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук
Шкиро Валентин Михайлович

кандидат технических наук
Кондаков Станислав Федосеевич

Ведущая организация Московский государственный институт
стали и сплавов
(Технологический университет)

Защита состоится «12» ноября 2008 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 002.092.01 при Учреждении Российской академии наук Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Институтская 8, ИСМАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН

Автореферат разослан «___» октября 2008 года

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

Гордополова И.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Высокотемпературный синтез новых тугоплавких неорганических материалов (оксидов, оксинитридов, карбидов, боридов, силицидов и т.д., металлов и неметаллов) является одним из приоритетных направлений исследования в современных химии и материаловедении. В промышленности для получения тугоплавких неорганических материалов наиболее часто используют методы спекания и сплавления. Тугоплавкие многокомпонентные оксиды и оксинитриды, обладающие уникальной совокупностью химических и физических свойств, широко используются в практике. Однако их получение в промышленности связано с большими энергозатратами, сложным электропечным оборудованием и длительностью процесса получения.

В 70-80-х годах в лаборатории “Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы” ИСМАН была показана возможность синтеза в режиме горения в герметичном реакторе под давлением газа литой керамики на основе оксидов алюминия, циркония, кремния, хрома и т.д., с использованием высокоэкзотермических смесей термитного типа. Последующие экспериментальные и теоретические исследования таких процессов стали фундаментальной основой для разработки автоволновой технологии литой оксидной керамики. Преимуществом СВС-технологии являются малые энергозатраты, быстрота процесса синтеза, простота оборудования.

Новизна постановки задач в диссертационной работе состоит в разработке новых методов автоволнового синтеза литой оксидной и оксинитридной керамики на основе оксидов алюминия и хрома, расширении концентрационных пределов твердых растворов, использовании доступной сырьевой базы.

Цель работы и задачи исследования.

Целью диссертационной работы является создание новой оксидной и оксинитридной керамики и СВС-технологий ее получения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка новых методик синтеза литых оксидных растворов ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и оксинитрида алюминия (Al-O-N);
- расширение концентрационных пределов автоволнового синтеза литых оксидных твердых растворов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$;
- изучение механизмов и закономерностей автоволнового синтеза литой оксидной керамики, используя смеси термитного типа ($\text{CrO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, $\text{CrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, $\text{CrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, $\text{CrO}_3\text{-Al-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Cr}_2\text{O}_3$);
- изучение возможности теплового взрыва для получения литой оксидной керамики;

- изучение взаимодействия азота с оксидными твердыми растворами с целью получения оксинитридной керамики;
- оптимизация процесса и разработка опытной СВС-технологии литых оксидов и оксинитридов;
- наработка опытных партий оксидных материалов и их испытание в промышленности.

Научная новизна.

1. Разработаны научные основы СВС-технологии литых твердых оксидных растворов на основе корунда и оксинитрида алюминия в реакторах под давлением газа (азота, аргона).
2. Показано, что для получения твердых растворов на основе корунда можно реализовать три подхода:
 - синтез в режиме горения с образованием двух продуктов оксидного и металлического и последующей гравитационной сепарацией металлической и оксидной фаз;
 - синтез в режиме горения с частичным восстановлением CrO_3 до Cr_2O_3 и образованием одного оксидного продукта;
 - синтез с предварительным подогревом исходной смеси для слабоэкзотермических смесей, в том числе с подогревом до температуры самовоспламенения.
3. Экспериментально и методами термодинамики изучены закономерности горения широкого круга смесей: $\text{CrO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, $\text{CrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, $\text{CrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, $\text{CrO}_3\text{-Al-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Cr}_2\text{O}_3$, и др., формирования химического, фазового состава и микроструктуры продуктов их горения. Показано, что эти смеси имеют широкие пределы горения, плавления и фазоразделения. Химический состав оксидных твердых растворов на основе корунда можно изменять в широких пределах, варьируя соотношение реагентов в исходной смеси, температуру исходной смеси и давление газа.
4. Установлено, что при горении смесей с высоким содержанием Al в азоте оксидная фаза формируется на основе оксинитрида алюминия. Детальные исследования показали, что, варьируя давление газа от 4 до 8 МПа, можно изменять содержание азота от 2,4 до 2,7 % масс. Содержание азота в оксинитриде алюминия можно существенно повысить введением в исходную смесь нитрида алюминия.

Практическая ценность работы.

1. Оптимизирован процесс и разработаны основы автоволновой технологии литой оксидной и оксинитридной керамики на базе оксидов алюминия и хрома. Разработанные подходы позволяют расширить концентрационные пределы оксидных твердых растворов в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и др., использовать доступную сырьевую базу.

2. Созданная опытная СВС-технология включает в себя следующие стадии: синтез литых оксидов и оксинитридов в реакторах СВС-30, измельчение, классификацию порошков, а также позволяет нарабатывать опытные партии по 50-100 кг для испытаний в промышленности.

Реализация и внедрение результатов работы.

Проведена наработка твердого раствора на основе корунда из смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Cr}_2\text{O}_3$. Твердый раствор содержит 1,4% масс. Fe; 6,3% Cr; 47,2% Al и 45,1% O_2 . Испытания этого оксида на заводе ММП «Салют» в качестве материала литейных форм для получения лопаток газотурбинного двигателя из жаропрочного сплава ЖС6У показали высокое качество формы и отливок, полученных в них. Оксид $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является перспективным для внедрения в авиационную промышленность.

Основные результаты, представляемые к защите

- разработанные научные основы СВС-технологии литых твердых оксидных растворов на основе корунда и оксинитрида алюминия;
- созданные варианты синтеза твердых растворов на основе корунда
 - синтез в режиме горения последующей гравитационной сепарацией металлической и оксидной фаз;
 - синтез в режиме горения с частичным восстановлением CrO_3 до Cr_2O_3 и образованием одного оксидного продукта;
 - синтез с предварительным подогревом исходной смеси до температуры самовоспламенения.
- установленные закономерности автоволнового синтеза широкого круга смесей: $\text{CrO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, $\text{CrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, $\text{CrO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, $\text{CrO}_3\text{-Al-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Cr}_2\text{O}_3$ и др., формирование их химического, фазового состава и микроструктуры;
- выявленные оптимальные условия синтеза оксинитрида алюминия

Апробация работы.

Диссертационная работа и отдельные ее части докладывались на первой, второй, третьей и четвертой всероссийской школе – семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, Россия, 2003 - 2006г.; VIII Int. symposium on Self-propagating High temperature Synthesis Italy, 2005; Молодежной международной школе-конференции по инновационному развитию науки и техники, Черноголовка, Россия 2006г.; IV международной конференции, «Материалы и покрытия в экстремальных условиях исследования, применения, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», Жуковка, Большая Ялта, Автономная республика Крым. Украина, 2006г.; международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». Москва, Россия, 2006.; международном симпозиуме «Физика и химия процессов, ориентиро-

ванных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования», Черногловка, Россия, 2007г.; IX international symposium: "SHS 2007 - SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATUTE SYNTHESIS". Dijon, France, 2007.; Пятой международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологические чистые технологии производства и утилизации изделий», Жуковка, Украина, 2008.

Публикации.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях и тезисах 10 докладов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 125 страницах текста, включает 65 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 111 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность рассматриваемых задач, определены цели, рассмотрена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены физико-химические основы и основные варианты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Наиболее подробно проанализированы работы по СВС – металлургии и автоволновому синтезу литой оксидной керамики, а также рассмотрены промышленные способы получения, свойства и области применения оксидов на основе корунда.

Во второй главе приведено описание используемых в диссертационной работе: исходного сырья, установок, методик проведения экспериментов, анализа конечных продуктов и расчета экспериментальных характеристик.

В экспериментах в качестве исходных реагентов использовались порошки оксидов (Al_2O_3 , CrO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3), нитрид алюминия (AlN), активные металлы (Al, Cr). Температура горения используемых в работе составов превышала температуры плавления исходных и конечных веществ. Поэтому исходные реагенты в экспериментах помещались в тугоплавкие цилиндрические формы из кварцевого стекла или графита.

В опытно-технологических экспериментах использовались графитовые формы диаметром от 40 до 120 мм, с толщиной стенок 5-10 мм, высотой от 100 до 400 мм. После операций сушки и смешивания готовая шихта загрузалась

в тугоплавкие реакционные формы, помещалась в реактор и проводился синтез под давлением газа (азота, аргона) 4,0-8,0 МПа.

В экспериментах определялись: средняя линейная скорость горения, полнота выхода оксидной и металлической фаз, глубина разброса продукта в процессе горения. Динамика изменения температуры при нагреве и в процессе горения определялась термопарами из сплава ВР5/20. Сигнал от термопар фиксировался с помощью АЦП – платы L-761 и обрабатывался на ПК.

Для исследования продуктов синтеза в работе были использованы химический, рентгенофазовый, локальный рентгеноспектральный и металлографический методы анализа.

В третьей главе изложены закономерности автоволнового синтеза литых растворов на основе корунда из смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в реакторе под давлением азота 4,0 МПа.

С ростом весовой доли Cr_2O_3 в исходной смеси (α) скорость горения и полнота диспергирования уменьшаются (рис.1). При достижении значений $\alpha > 43,0$ % наступает предел горения (рис.1). По мере приближения к пределу, горение смесей становится нестационарным, фронт горения искривляется.

Визуальное обследование продуктов горения показало, что при малых α продукты горения имеют вид двух четко разделенных литых слоев (верхний – оксидный, нижний – металлический). При больших α продукт имеет вид спека, в котором оксидная и металлическая фазы перемешаны между собой. С ростом α масса оксидного слоя увеличивается. При анализе продуктов основное внимание было уделено области α , в которой происходило четкое разделение оксидной и металлической фаз.

На основании данных химического, металлографического и рентгенофазового анализа продуктов синтеза было установлено, что при наличии Cr_2O_3 в составе исходной смеси оксидный слой содержит 2 фазы: (1)- шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и (2)- твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

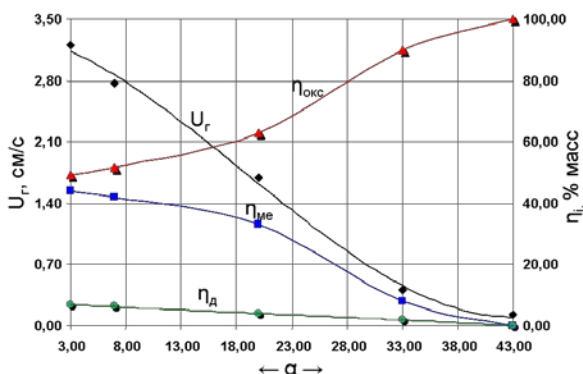


Рис.1 Зависимость скорости горения (U_g), полноты выхода металлической (η_{me}) и оксидной фаз ($\eta_{окс}$) и полноты диспергирования (η_d) от состава смеси.

Химический анализ металлической и оксидной фаз показал, что в смесях $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}) + \alpha \text{Cr}_2\text{O}_3$, имеющих дефицит Al, при горении протекают конкурирующие химические превращения: 1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ и 2) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$.

Во всей изученной области α , (рис.2), наиболее активно и полно протекает восстановление железа. Полнота восстановления Cr (η_{Cr}) существенно меньше. Полнота восстановления Fe и Cr рассчитывалась, как отношение массы элемента в связанном состоянии до начала химической реакции, к той части массы элемента, которая полностью восстановилась в ходе реакции:

$$\eta_i = \frac{M_{\text{восст}}}{M_{\text{общ}} - M_{\text{ид}}} \cdot 100\%, \text{ где}$$

i – индекс рассматриваемого элемента в смеси;

$M_{\text{восст}}$ – масса элемента, восстановленного в ходе реакции (рассчитывалась исходя из данных химического, фазового анализов продуктов синтеза и масс оксидного и металлического слоев);

$M_{\text{ид}}$ – масса элемента в диспергате;

$M_{\text{общ}}$ – масса элемента в составе смеси.

Тенденция к снижению полноты восстановления как Fe, так и Cr обусловлена снижением общего теплового эффекта при уменьшении содержания Fe_2O_3 в исходной смеси. По данным рентгенофазового анализа Cr_2O_3 полностью растворяется в решетке оксида алюминия, что приводит к смещению пиков на рентгенограммах и увеличению микротвердости оксидной фазы (раствор Cr_2O_3 в корунде). Значения микротвердости шпинелевой фазы меняются слабо, что говорит о незначительном растворении в ней оксида хрома.

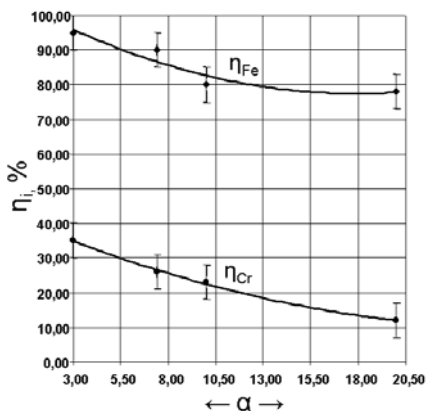
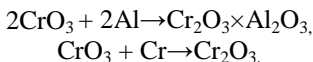


Рис.2. Зависимость относительной полноты восстановления из оксидов Fe и Cr в ходе реакции от состава исходной смеси

В четвертой главе изложены закономерности автоволнового синтеза литых растворов на основе корунда из стехиометрических смесей CrO_3/Al и CrO_3/Cr с добавками Al_2O_3 и Cr_2O_3 (табл. 1) в реакторе под давлением азота 4,0 МПа. Используемые в данной серии базовые химические реакции протекали с неполным восстановлением CrO_3 до Cr_2O_3 :



при этом в примерах 2-5 конечный продукт был только оксидный. Исключение составляет реакция №1, в которой образуется 2 продукта: оксидный (оксинитридный) и металлический $[Al_2O_3(Al-O-N) + CrAl]$.

Табл. № 1.

Состав конечных продуктов в зависимости от разбавителя.

№	Разбавитель	Содержание разбавителя, %	Расчетный качественный состав продуктов синтеза	Экспериментальный состав оксидного слоя, Al_2O_3/Cr_2O_3 , %
1.	Al_2O_3	25, 0	$Al_2O_3 + CrAl$	(100/0)
2.	Al_2O_3	41, 5	Al_2O_3/Cr_2O_3	(65/35)
3.	Al_2O_3	16, 6	Al_2O_3/Cr_2O_3	(50/50)
4.	Cr_2O_3	12, 0	Al_2O_3/Cr_2O_3	(35/65)
5.	Cr_2O_3	10, 0	Cr_2O_3	(0/100)

Экспериментальные исследования процесса горения показали, что во всем изученном интервале смеси способны гореть, при этом конечные продукты реакции имеют литой вид. В ходе синтезов происходило значительное газообразование за счет испарения, диссоциации реагентов и образования субоксидов побочных продуктов. Следствием этого явилось значительное увеличение в ходе синтеза давления в реакционном сосуде и разброс вещества по реакционному объему. Максимальная величина разброса, фиксируемая в ходе экспериментальных исследований, соответствовала смеси №3 и составляла 12% масс.

По данным химического анализа, состав конечных продуктов хорошо совпадает с расчетным. На основании рентгенофазового анализа установлено, что с увеличением содержания оксида хрома в конечном продукте происходит смещение и изменение интенсивности пиков (рис. 3).

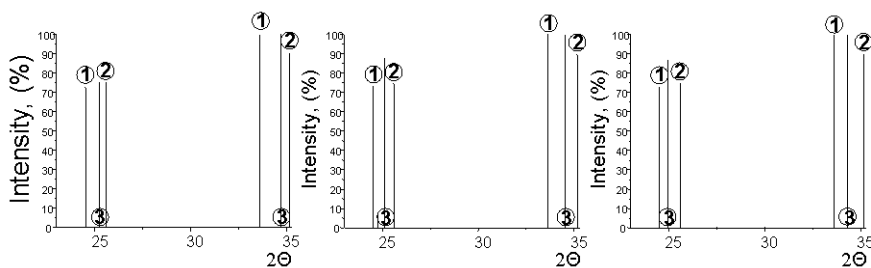


Рис.3 Штрих – дифрактограммы литых продуктов синтеза. Буквами а, б, в обозначены дифрактограммы твердых оксидных растворов состава– 65/35, 50/50, 35/65; (Al_2O_3/Cr_2O_3) соответственно. Цифрами обозначены:

1. – дифрактограмма Al_2O_3 (JCPDS – 10-173).
2. – дифрактограмма – Cr_2O_3 (JCPDS – 34-198).
3. – дифрактограмма исследуемого образца.

Для смеси №1(Табл.1) было установлено, что при синтезе в атмосфере азота конечный продукт состоит из двух слитков: верхний – оксинитридный ($Al_{11}O_{15}N$), а нижний – металлический (Cr-Al). Во всех других смесях (№2-5) алюминий был в стехиометрическом количестве и полностью расходовался на образование Al_2O_3 .

Таким образом, в данной серии экспериментов удалось получить весь спектр оксидов в системе $Al_2O_3 \times Cr_2O_3$ (от Al_2O_3 до Cr_2O_3).

В пятой главе изучена возможность получения литых оксидных растворов из слабоэкзотермической двухкомпонентной смеси Cr_2O_3/Al . В силу того, что тепловой эффект горения в системе Cr_2O_3/Al недостаточен для плавления конечных продуктов, начальная температура смеси увеличивалась путем электрического нагрева. Эксперименты проводились на стехиометрическом составе шихты, масса смеси составляла 100 гр., начальная плотность изменялась от 1,0 до 2,3 г/см³, опыты осуществлялись без создания избыточного давления в атмосфере воздуха. Увеличение темпа нагрева приводило к повышению температуры, при которой происходило воспламенение смеси, до 1100°C.

В зависимости от темпа нагрева и характера инициирования горения (самопроизвольное воспламенение или воспламенение электрической спирали) в экспериментах было реализовано 3 области:

- I) горение экзотермической смеси во фронтальном режиме
- II) синтез в режиме теплового взрыва
- III) синтез литых материалов при зажигании с поверхности

Переход от одного режима к другому происходил при температуре, совпадающей с температурой плавления алюминия – 647°C (область II). Экспериментально установлено, что при достижении указанной температуры при темпе нагрева смеси менее 0,2 °C/сек реализуются условия для синтеза в режиме теплового взрыва. Типичный вид термограммы для этой области представлен на рис.4.

Было установлено, независимо от режима химического превращения (области I, II, III), что с повышением начальной температуры смеси полнота фазоразделения увеличивается, при этом полнота диспергирования мало меняется (η_d менее 1% масс). Для I области было установлено, что на величину фазоразделения также оказывает существенное влияние начальная плотность реак-

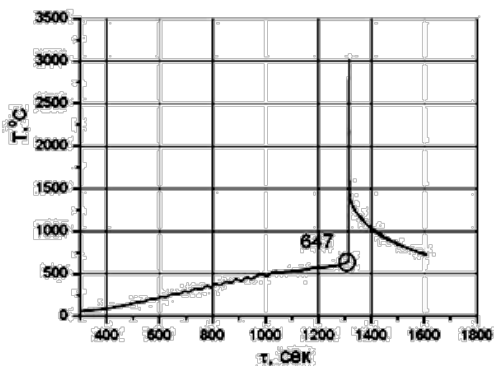


Рис.4 Термограмма процесса синтеза в режиме теплового взрыва.

ционной смеси. Эта зависимость имеет максимум при плотности 1,59 г/см³. Предел выхода металлической фазы в слиток достигается при температурах менее 200°C. Основные серии экспериментов и исследования продуктов синтеза проводились в условиях полного фазоразделения.

По данным химического, рентгенофазового, металлографического и локального рентгеноспектрального анализов продуктов синтеза было установлено, что при увеличении начальной температуры, полнота протекания химической реакции увеличивается, при этом массовое содержание хрома снижается в оксидном слое и увеличивается в металлическом. Исследование оксидных продуктов реакции на электронном микроскопе выявило, что и в условиях фронтального и объемного горения (режим самовоспламенения) формируется упорядоченная микроструктура твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Cr}_2\text{O}_3$ (рис.5).

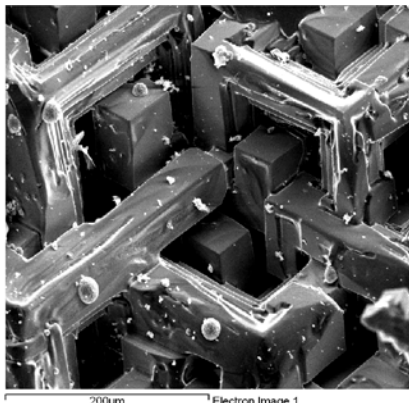


Рис.5. Микроструктура поверхности разлома литого $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

В шестой главе изложены закономерности автоволнового синтеза оксинитридов алюминия (Al-O-N). Исходя из диаграммы состояния системы была для исследований выбрана область фазового состава, внутри которой образуются однофазные оксинитриды алюминия (Al-O-N), что соответствует содержанию азота в конечных продуктах от 2,0 до 6,5 % масс. Синтез проводился под давлением азота ($P_{\text{нач}}=4,0$ МПа) в герметичном реакторе. В качестве базовой системы использовалась смесь $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ с избытком алюминия. Для повышения концентрации азота в оксинитриде, в исходную смесь дополнительно вводился AlN.

Экспериментальные исследования показали, что во всем изученном интервале, система способна гореть в стационарном режиме с плоским фрон-

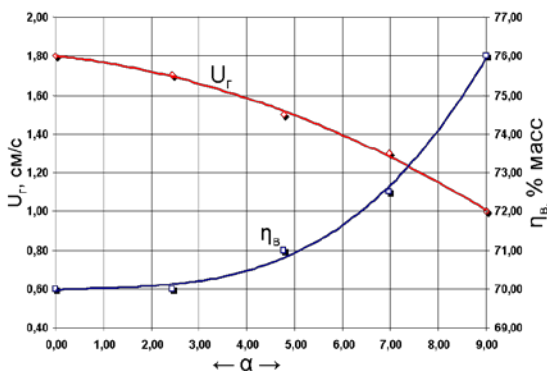


Рис. 6 Зависимость скорости горения (U_r) и полноты выхода оксинитридной фазы (η_b) от состава смеси

том, продукты горения имеют литой вид, а глубина диспергирования составляет менее 1% масс. Скорость горения, практически, линейно убывает по мере увеличения массовой доли (α) “холодной” добавки (AlN) в смеси, а полнота выхода оксинитридной фазы (η_B) наоборот - увеличивается (рис.6).

На основании данных анализов продуктов синтеза было установлено, что в системе $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{N}_2/\text{AlN}$ в физико-химическом превращении участвуют как компоненты порошковой смеси, так и атмосфера реакционного сосуда. При этом достигается температура выше температуры плавления продуктов реакции, поэтому после завершения горения под действием гравитации происходит разделение на два слоя оксидной и металлической фаз.

По данным химического анализа продуктов синтеза установлено, что при увеличении массовой доли нитрида алюминия в смеси, содержание азота в оксинитридном слитке возрастает от 2,4 до 5,7% масс., при этом азот в металлическом слитке отсутствует. Рентгенофазовый анализ оксинитридного слоя (рис.7) свидетельствовал о том, что в области $\alpha = 4,76 \div 9,00$ на рентгенограммах отсутствовали пики, не принадлежащие данному типу оксинитрида алюминия ($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$).

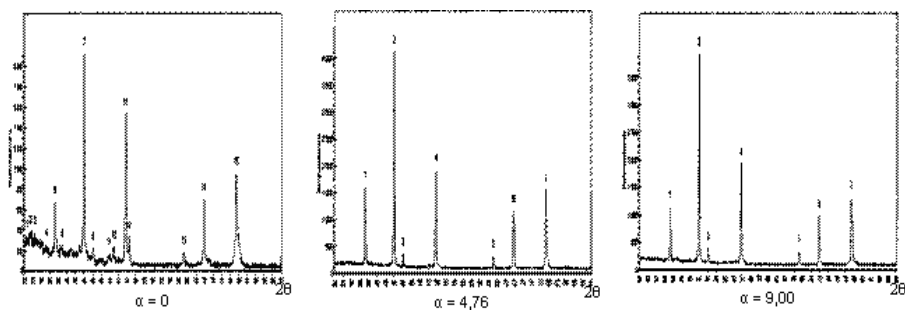


Рис.7 Рентгенограммы литых оксинитридных продуктов синтеза.

По данным металлографического анализа, значения микротвердости литых оксинитридов алюминия ($H_m \approx 1500 \text{ кг/мм}^2$) находились выше значений микротвердости для AlN ($H_m = 1200 \text{ кг/мм}^2$) и ниже, чем значения для корунда ($H_m = 2000 \text{ кг/мм}^2$). Следует отметить, что при температуре $\approx 1700^\circ\text{K}$ фазовый переход Al-O-N в процессе охлаждения оксинитридного слоя не происходил (согласно диаграмме состояния). Можно предположить, что причиной этого явилась стабилизация Al-O-N растворенным в нем оксидом хрома.

В седьмой главе изложены результаты разработки приложений и испытаний в практике литой оксидной керамики в авиационном двигателестроении.

Для повышения качества и надежности авиационных двигателей необходимо создание новых материалов с уникальными свойствами и технологий их получения. Ранее в совместных исследованиях ИСМАН и ФГУП ММПШ “Салют” было показано, что СВС-металлургия позволяет синтезировать литые оксидные твердые растворы $Al_2O_3 \times Cr_2O_3$ из смеси $CrO_3/Cr_2O_3/NiO/Al/C$ (Рубин-1). Испытания показали, что этот материал является инертным к высокотемпературным металлическим расплавам на основе никеля и может быть использован для изготовления литейных форм при производстве лопаток газотурбинных двигателей. Детальные исследования отливок, полученных в формах с применением литого раствора $Al_2O_3 \times Cr_2O_3$ показали, что этот материал является перспективным для изготовления литейных форм, позволяет значительно повысить качество поверхности лопаток ГТД, уменьшить размер зерен в них и, тем самым, повысить их прочность.

Новизна данного способа состоит в разработке опытной технологии литой оксидной керамики на основе твердого раствора корунда и хрома (Рубин-2), с использованием более доступной и дешевой сырьевой базы (смеси $Fe_2O_3/Cr_2O_3/Al$).

Технологические эксперименты на больших массах (3-5 кг) исходной смеси и наработка "Рубина-2" проводились на опытно – технологическом участке лаборатории “Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы”. Участок включает боксы для проведения синтеза и пультовую. Управление процессом синтеза проводится дистанционно из пультовой. Технологическая схема процесса включает в себя следующие этапы:

1. Сушка и дозировка исходных компонентов шихты;
2. Смешение компонентов в смесителе;
3. Загрузка приготовленной экзотермической шихты в тугоплавкую форму и помещение сборки в установку;
4. Создание избыточного давления газа;
5. Инициирование и последующее горение шихты;
6. Охлаждение и извлечение продуктов синтеза.

Синтез проводился в реакторе СВС-30 под давлением азота 4,0 МПа. После синтеза и последующего охлаждения продукты горения извлекались из реактора. Слитки "Рубина-2" весом 1,5-2,5 кг имели красно-фиолетовую окраску. По данным химического анализа "Рубин-2" имел следующий состав (%масс.): алюминий – 47 – 48, хром – 3-7, железо – менее 2, кислород – остальное. Химический состав "Рубина" соответствует 5-10 % твердому раствору оксида хрома в решетке корунда.

"Рубин-2" (Рубин Ж-СВС-Л) был испытан в ФГУП ММПШ "Салют" в качестве материала форм для литья лопаток газотурбинных двигателей из жаропрочного сплава ЖС6У, рис.8.

Испытания показали пригодность использования "Рубина-2" в производстве и выявили его высокие свойства:

- изготовление керамических форм из плавленного материала "Рубин-2" практически не вносит изменений в серийный процесс изготовления керамических форм;
- керамическая форма, содержащая плавленный материал "Рубин-2" обладает эффектом объемного модифицирования (модифицирование по всему сечению пера и замка) по всем сечениям лопатки.
- отсутствие взаимодействия расплавленного жаропрочного никелевого сплава (ЖС-6У) с керамической формой в течение всего времени кристаллизации, при 1500°С в течение 1 часа;
- прочностные характеристики отливок из сплава ЖС6У, полученных в формах из Рубина-2, находятся на уровне серийных форм или несколько выше, табл. 2 и 3.



Рис. 8. Фотография литейной формы из "Рубина-2" для литья рабочих лопаток газотурбинных двигателей.

Табл.2.

Свойства образцов из сплава ЖС-6У

Параметры	Серийные формы	Модифицированная форма
Чистота поверхности	5 – 6 класс	6 – 7 класс
Величина макрзерна	Уменьшается в 1,5 – 2 раза	
Изменение элементов микроструктуры	Уменьшается в 3 – 5 раз	

Табл.3.

Механические свойства образцов из сплава ЖС-6У

Параметры	ТУ	Модифицированная форма
Кратковременная прочность при 20 ⁰ С, кг/мм ²	Не менее 85	110
Относительное удлинение при 20 ⁰ С, %	Не менее 4	8
Прочность при T= 975 ⁰ С и $\sigma = 23$ кг/мм ² , час	Не менее 40	100

Выводы

1. Разработаны научные основы СВС-технологии литых твердых оксидных растворов на основе корунда и оксинитрида алюминия в реакторах под давлением газа (азота, аргона).
2. Показано, что для получения твердых растворов на основе корунда можно реализовать три подхода:
 - синтез в режиме горения с образованием двух продуктов оксидного и металлического и последующей гравитационной сепарацией металлической и оксидной фаз;
 - синтез в режиме горения с частичным восстановлением CrO₃ до Cr₂O₃ и образованием одного оксидного продукта;
 - синтез с предварительным подогревом исходной смеси для слабозкотермических смесей, в том числе с подогревом до температуры самовоспламенения.
3. Экспериментально и методами термодинамики изучены закономерности горения широкого круга смесей: CrO₃-Cr₂O₃-Cr, CrO₃-Al₂O₃-Cr, CrO₃-Al₂O₃-Al, CrO₃-Al-Cr₂O₃, Fe₂O₃-Al-Cr₂O₃ и др., формирования химического, фазового состава и микроструктуры продуктов их горения. Показано, что эти смеси имеют широкие пределы горения, плавления и фазоразделения. Химический состав оксидных твердых растворов на основе корунда можно изменять в широких пределах, варьируя соотношение реагентов в исходной смеси, температуру исходной смеси и давление газа.
4. Установлено, что при горении смесей с высоким содержанием Al в азоте, оксидная фаза формируется на основе оксинитрида алюминия. Детальные исследования показали, что, варьируя давление газа от 4,0 до 8,0 МПа, можно изменять содержание азота от 2,4 до 2,7 % масс. Содержание азота в оксинитриде алюминия можно существенно повысить введением в исходную смесь нитрида алюминия.
5. Проведена наработка твердого раствора на основе корунда из смеси Fe₂O₃-Al-Cr₂O₃. Твердый раствор содержит 1,4% масс. Fe; 6,3% Cr; 47,2% Al и 45,1% O₂. Этот оксид испытан и показал высокие каче-

ство на заводе Салют в качестве материала литейных форм для получения лопаток газотурбинного двигателя из жаропрочного сплава ЖС6У.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. В.А.Горшков, А.Г.Тарасов, В.И. Юхвид. СВС литых оксидных твердых растворов на основе корунда и кварца. Тезисы первой всероссийской школы – семинара по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черноголовка, Россия, 2003г., с.17-18
2. А.Г.Тарасов, В.А. Горшков., В.И. Юхвид. Закономерности горения и химического превращения в системе $Fe_2O_3/Cr_2O_3/Al$. Тезисы второй всероссийской школы – семинара по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черноголовка, Россия 2004г, с.26-27
3. A.G. Tarasov, V.A.Gorshkov, V.I.Yukhvid and N.V.Sachkova. Self-propogating High-Temperature Synthesis of Oxide Solid Solution $Al_2O_3 / Cr_2O_3 / Fe_2O_3$, Int. J. SHS, 2005, num.14, vol. 2, pp.125-130.
4. V.A. Gorshkov, A.G. Tarasov, V.I. Yukhvid. Phase and microstructure formation of SHS oxide solid solution on quartz and corundum bases. Abstracts book VIII Int. symposium on Self-propagating High temperature Synthesis Italy, 2005. p.59
5. А.Г. Тарасов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид. Конкурирующие химические превращения в волне горения смеси $Fe_2O_3/Cr_2O_3/Al$. ФГВ, т.42, №3, 2005, с. 87-91.
6. А.Г.Тарасов, В.А. Горшков., В.И. Юхвид. Влияние начальной температуры на закономерности синтеза в системе $Cr_2O_3 - Al$. Тезисы третьей всероссийской школы – семинара по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черноголовка, Россия, 2005г., .33-35
7. А.Г. Тарасов, В.И. Юхвид. СВС оксидных твердых растворов на основе корунда и кварца и перспективы их реализации в промышленности. Тезисы молодежной международной школы-конференции по инновационному развитию науки и техники, Черноголовка, 2006г., с. 54-55.
8. В.А.Горшков, А.Г.Тарасов, В.И.Юхвид. Синтез в режиме горения литых оксидных твердых растворов $Al_2O_3-Cr_2O_3$. Тезисы IV международной конференции, “Материалы и покрытия в экстремальных условиях исследования, применения, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий“, Жуковка, Большая Ялта, Автономная республика Крым. Украина, 2006г., с.130.
9. А.Г. Тарасов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид. Получение литых оксинитридов алюминия (AlON) в режиме фронтального горения. Тезисы четвертой всероссийской школы – семинара по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черноголовка, Россия, 2006г., с. 72-73

10. А.Г.Тарасов, В.А.Горшков, В.И.Юхвид, В.В.Деев, О.Г. Оспенникова. Синтез литого твердого оксидного раствора $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ и его использование в авиационном двигателестроении. Тезисы международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». Москва, Россия, 2006, с.183.
11. А.Г. Тарасов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид. Формирование фазового состава и микроструктуры литых оксидных твердых растворов $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ в процессе СВС. Неорганические материалы, т. 43, № 7, 2007, с. 819 - 823.
12. А.Г. Тарасов, В.А. Горшков, В.И. Юхвид. Физические и химические основы получения литых $Al_2O_3 \times Cr_2O_3$ методом СВС – металлургии. Сборник трудов международного симпозиума «Физика и химия процессов, ориентированных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования», Черногоровка, Россия, 2007г., с.286 - 290.
13. V.A. Gorshkov, A.G. Tarasov, V.I. Yukhvid Cast materials production in Al-O-Cr, Al-O-Si, Al-O-N systems by autowave synthesis Abstracts book IX international symposium: "SHS 2007 - SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATUTE SYNTHESIS". Dijon, France, 2007.
14. Тарасов А.Г., Горшков В.А., Юхвид В.И. Автоволновой синтез высокотемпературных твердых растворов на основе литых оксидов алюминия и хрома. Труды пятой 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.