

СВС-металлургия литых дисилицидов молибдена, титана и их растворов

П. А. Милосердов, В. А. Горшков, В. И. Юхвид, Н. В. Сачкова

Изучены закономерности синтеза литых силицидов молибдена и титана, исследованы их микроструктура и фазовый состав. Опыты проводили в реакторе в атмосфере азота и аргона под давлением газа 5 МПа. В экспериментах использовали высококалорийные смеси оксидов молибдена и титана с алюминием и кремнием. Показано сильное влияние соотношения реагентов на закономерности синтеза. Получены литые твердые растворы $\text{MoSi}_x - \text{TiSi}_y$ с содержанием силицида титана до 50 мол.%.

Ключевые слова: СВС-металлургия, фазоразделение, избыточное давление газа, литые силициды молибдена и титана, композиционные материалы, твердые растворы.

This work examines general trends of the autowave synthesis of cast ceramics of silicides of molybdenum and titanium in a reactor under high gas pressure using highly exothermic mixtures of molybdenum oxide, titanium oxide, aluminum, and silicon. The results indicate that the reactant ratio have a strong effect on the combustion process. We have obtained cast solid solutions with a controlled $\text{MoSi}_x - \text{TiSi}_y$ ratio. We added a heat-generating $\text{CaO}_2 - \text{Al}$ powder mixture to obtain composite $\text{MoSi}_2/\text{TiSi}_2$ in 50/50 molar ratio.

Keywords: SHS metallurgy, phase separation, high gas pressure, cast silicides of molybdenum and titanium, composites, solid solutions.

Введение

Силициды не обладают какой-либо значительной твердостью, однако, они весьма окалиностойки на воздухе при высокой температуре. Анализ литературы по вопросу стойкости компактных силицидов металлов 4 – 6 подгрупп в области температур 500 – 1600°C показал, что высокое сопротивление окислению силицидов обусловлено преимущественно протеканием реакций с образованием низших силицидов и кремнезема. Образование SiO_2 значительно уменьшает скорость диффузии кислорода и определяет образование нестехиометрических оксидов. Более поздние стадии окисления характерны образованием многофазной окалины из оксидов соответствующих металлов низших силицидов, различных фаз кремнезема сложных соединений [1 – 3].

Из всех известных силицидов наиболее широко применяется в технике дисилицид молибдена. Он обладает высокой температурой плавления 2293 К, отличной стойкостью к окислению при высоких температурах между 900 и 2000 К, высокими

прочностью и плотностью, и хорошей теплопроводностью.

Однако MoSi_2 имеет ряд существенных недостатков, таких как хрупкость при комнатной температуре и активное окисление при низких температурах около 800 К.

Для улучшения механических свойств композиционных материалов на основе MoSi_2 в него вводят добавки Ti, Nb, W, WSi_2 и др. Эти композиционные материалы могут быть использованы для изготовления деталей и защитных покрытий, 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 $\text{MoSi}_2 - \text{WSi}_2$, $\text{MoSi}_2 - \text{NbSi}_2$ и $\text{MoSi}_2 - \text{TiSi}_2$. Известные способы их получения [4 – 6] являются малопродуктивными или требуют больших затрат энергии.

Большими возможностями для создания высокопроизводительной малоэнергоёмкой технологии обладает самораспространяющийся высокотемпе-

ратурного синтеза (СВС), открытый в 1967 г. российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро [7]. Этот метод характеризуется высокой производительностью и малыми затратами энергии. Дисульфид молибдена, полученный в режиме СВС, обладает высокими эксплуатационными свойствами и перспективен для изготовления высокотемпературных нагревателей [8].

Одним из перспективных направлений этого метода является СВС-металлургия, основы которой заложены в 1975–1990 годах. В этом варианте синтеза в качестве исходного сырья используют высокоэкзотермические смеси порошков оксидов металлов с восстановителем и неметаллом. Продуктами горения этих смесей являются карбиды, бориды, силициды и оксиды металлов, а также композиционные материалы на их основе. Высокая температура горения смесей (до 4000°C) позволяет получать такие материалы в литом виде [9].

В [10–12] исследованы закономерности синтеза литого дисульфида молибдена и композитов на его основе: Mo–W–Si и Mo–Nb–Si. В последних двух работах была показана возможность синтеза литых композиционных материалов с произвольным соотношением MoSi₂ к WSi₂ и MoSi₂ к NbSi₂.

Цель настоящей работы — проведение систематического исследования закономерностей синтеза литых двойных силицидов в системе Mo–Ti–Si в режиме горения методом СВС-металлургии, изучение их составов и микроструктур.

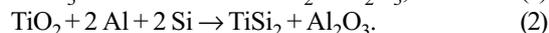
Методики экспериментальных исследований

В экспериментах использовали смеси порошков оксида молибдена и оксида титана марок “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, в результате которых происходило не полное фазоразделение или останков фронта горения, повторяли в графитовых формах диаметром 40 мм, высотой слоя 50–60 мм и массой 100 г с использованием высококалорийной добавки на основе CaO₂/Al. Исследования осуществляли в реакторе объемом 3 л в атмосфере азота или аргона под давлением газа 5 МПа.

Процесс горения исследовали визуально с помощью видеокамеры. Продукты горения определяли методами рентгеновского (Дрон-3), локального рентгеновского (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:



В экспериментах определяли скорость горения (u), прирост давления в реакторе ΔP , полноту реакции (η_2) и выход металлической фазы в слиток (η_1) по формулам:

$$u = \frac{h}{t}, \quad \Delta P = P_{\text{к}} - P_0, \quad \eta_1 = \frac{m_{\text{сл.}}}{m}, \quad \eta_2 = \frac{m_{\text{сл.пр.}}}{m_{\text{сл.теор.}}},$$

где h — высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, t — время горения, P_0 и $P_{\text{к}}$ — начальное и конечное давление в реакторе, m , $m_{\text{сл.пр.}}$ и $m_{\text{сл.теор.}}$ — массы исходной смеси, масса металлической фазы практическая и масса металлической фазы расчетная, соответственно.

Результаты экспериментов

Визуальные наблюдения, видеосъемка и анализ продуктов синтеза выявили следующую картину синтеза. При этом исследовали горение при различном сочетании составов, рассчитанных по схемам, в масс. %: (1) — MoO₃ = 56,7%, Al = 21,3%, Si = 22,1% и (2) — TiO₂ = 42,1%, Al = 28,4%, Si = 29,5%.

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 стабилизации 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. Небольшая 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 титана. В основной серии экспериментов варьировали соотношение составов (1) и (2) в исходной смеси (α),

$$\alpha = \frac{M_2}{M_1 + M_2},$$

где M_1 и M_2 — массы составов (1) и (2). Эксперименты при начальном давлении 5 МПа показали, что с

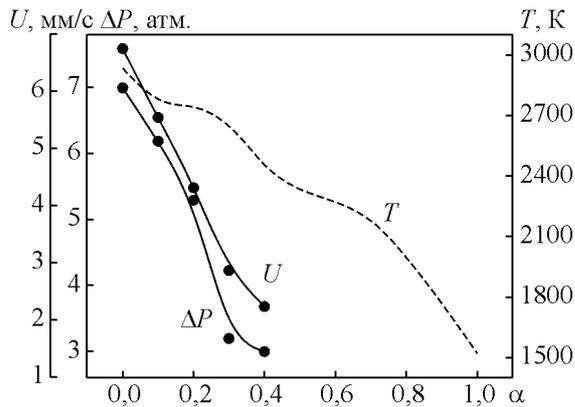


Рис. 1. Зависимость прироста давления в реакторе (ΔP), расчетной температуры горения (T) и экспериментальной скорости горения (u) от соотношения $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ в исходной смеси (α).

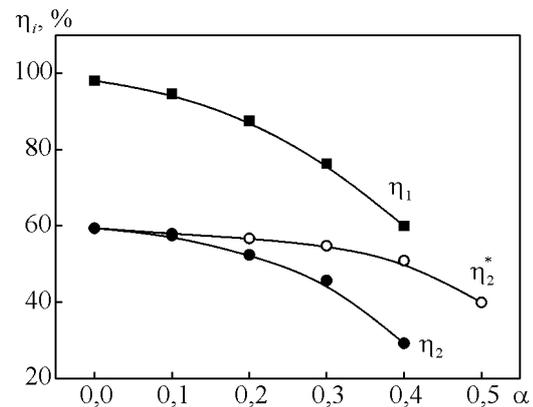


Рис. 2. Влияние соотношения $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$ в исходной смеси (α) на полноту реакции η_1 , гравитационную сепарацию металлической фазы η_2 и сепарации металлической фазы η_2^* в экспериментах с добавлением в шихту высокоэкзотермической добавки.

ростом α скорость горения уменьшается, так же как и расчетная температура горения и прирост давления (рис. 1), полнота выхода металлической фазы в слиток возрастает (рис. 2).

Исследованы следующие композиции в соотношении (1)/(2): 90/10 ($\alpha = 0,1$); 80/20 ($\alpha = 0,2$); 70/30 ($\alpha = 0,3$); 60/40 ($\alpha = 0,4$); 50/50 ($\alpha = 0,5$) и 40/60 ($\alpha = 0,6$). При соотношении элементов 40/60 достигается предел фазоразделения, металлическая фаза не успевает сформироваться в единый слиток. После извлечения наблюдается спеченный образец, состоящий из оксидной фазы с незначительным включением металлической фазы в виде шариков равномерно распределённых по объему образца.

Для увеличения выхода целевого продукта были проведены эксперименты с высококалорийной добавкой. По результатам экспериментов (рис. 2) можно сделать вывод о целесообразности применения активирующей добавки на холодных смесях, —повышается выход целевого продукта и расширяется интервал реагирования смесей до соотношения 50/50 ($\alpha = 0,5$).

Из визуального и локального рентгеноспектрального анализа конечных продуктов (рис. 3, 4), следует, что на шлифах можно выделить следующие структурные составляющие: матрица (выделения светлой фазы, округлой или пластинчатой формы) и округлые или пластинчатые выделения темной фазы. Из данных локального химического анализа (рис. 3а), следует, что для $\alpha = 0,1$ матрица (основа) содержит Mo, Ti, Si, а их соотношение соответствует фазе $\text{Mo}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$; более темные включения на матрице так же содержат Mo, Ti и Si, а их соотношение соответствует фазе $\text{Mo}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Si}_2$; темные игольчатые включения пред-

ставляют собой TiSi_2 , из анализа дифрактограммы, рис. 4а, следует, что продуктом синтеза является фаза $\text{Mo}_x\text{Ti}_y\text{Si}_2$; для $\alpha = 0,3$ (рис. 3б) основа представляет твердые растворы MoSi_2 , $\text{Mo}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Si}_2$ и $\text{Mo}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Si}_2$. В образце присутствуют фаза TiSi_2 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 исследований. Из анализа дифрактограммы (рис. 4б) следует, что продуктом высокотемпературного синтеза является фаза, основанная на композиции дисилицидов Mo и Ti и небольшое количество свободного кремния; для $\alpha = 0,4$ (рис. 3в) основа представляет твердые растворы $\text{Mo}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ и $\text{Mo}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Si}_2$, также присутствуют включения фазы TiSi_2 и свободного кремния. Рентгенографический анализ (рис. 4в), помимо основных фаз и свободного кремния, определяет также фазу TiSi_2 . Для $\alpha = 0,5$ (рис. 3г) основа — твердые растворы на основе Mo, Ti и Si. Дифрактограмма (рис. 4г) похожа на предыдущую и показывает рост интенсивности фаз TiSi_2 и свободного кремния. С увеличением α наблюдается повышение содержания свободного кремния, вызванное понижением температуры горения и соответственно снижением времени жизни расплава и степени реагирования.

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

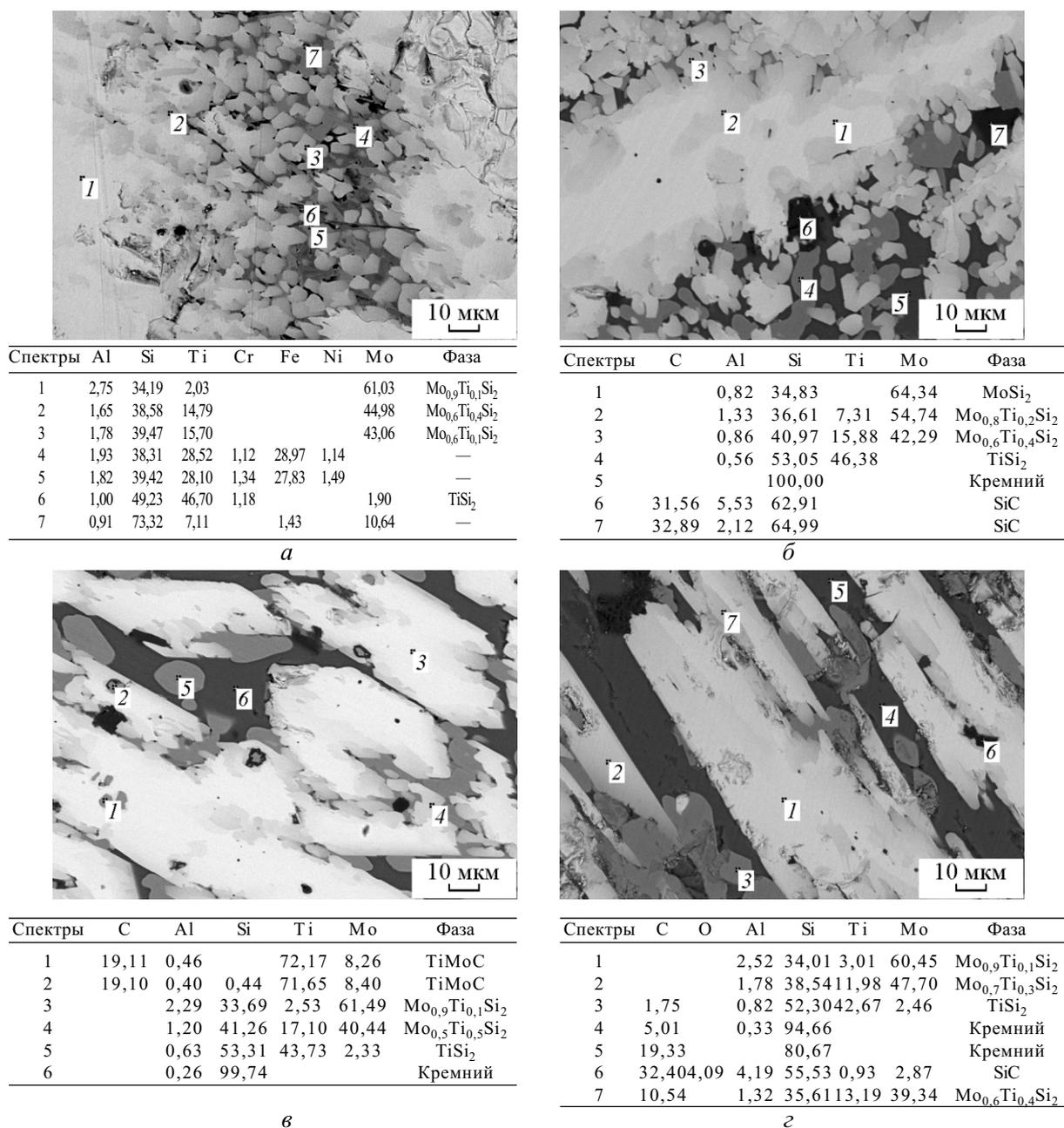


Рис. 3. Локальный микроструктурный анализ композита MoSi₂/TiSi₂ при: а – α = 0,1, б – α = 0,3, в – α = 0,4, г – α = 0,5.

силицидов молибдена, титана и их растворов. Расчетная температура горения состава (2) существенно ниже температуры горения состава (1), что следует из рис. 1 при α = 1,0 и α = 0. В реальных условиях синтеза из-за теплопотерь она близка к температуре плавления наиболее тугоплавкого конечного продукта — оксида алюминия. В результате чего с увеличением доли состава (2) в исходной смеси происходит уменьшение всех фиксируемых в эксперименте параметров синтеза: T_r , u_r , ΔP и η_i

(рис. 1 и 2). При α более 0,3 ухудшаются процессы химического превращения и фазоразделения, о 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

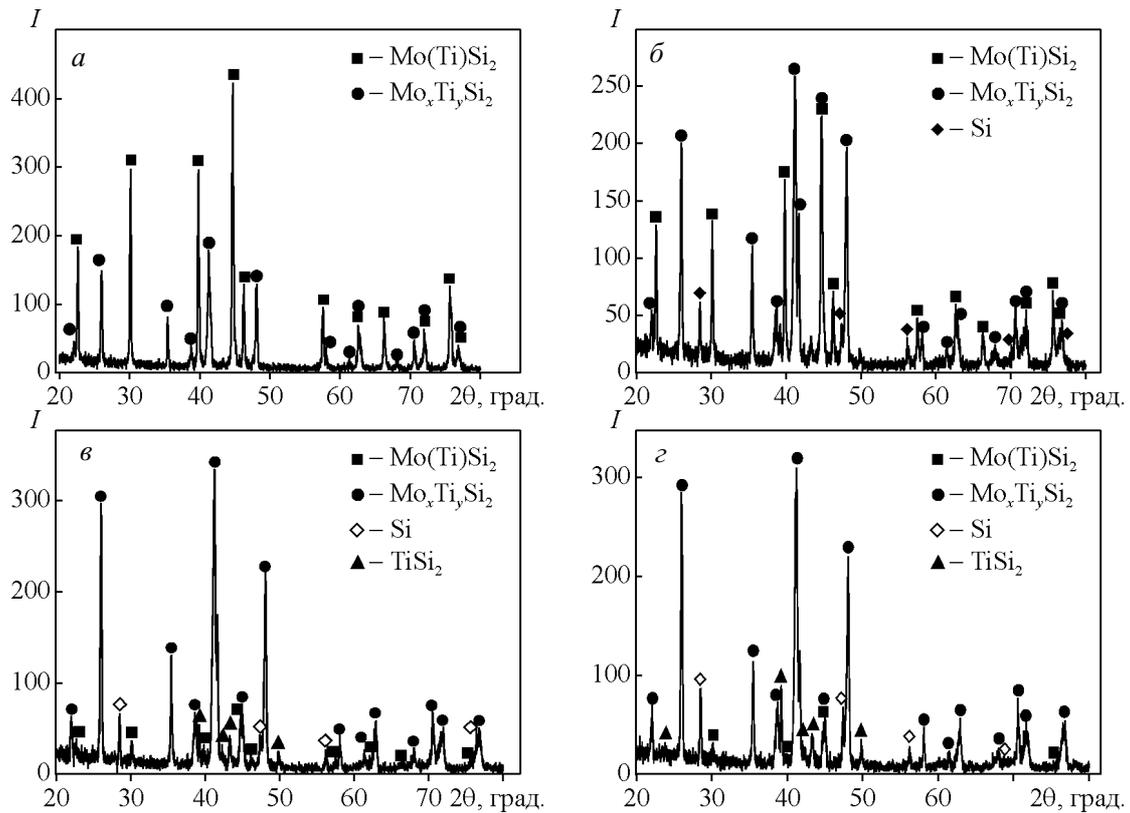


Рис. 4. Диффрактограммы композита $\text{MoSi}_2/\text{TiSi}_2$ при: а – $\alpha = 0,1$, б – $\alpha = 0,3$, в – $\alpha = 0,4$, г – $\alpha = 0,5$.

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. В предыдущих работах авторы уже прибегали к интенсификации процесса горения с помощью пероксида кальция для получения однофазного дисилицида ниобия [12]. Без добавки, температура горения смеси не позволяет слитку NbSi_2 успеть сформироваться в отличие от WSi_2 , энергетика смеси которого очень высока и интенсифицирующие добавки не требуются [11].

Выводы

1. Показано сильное влияние соотношения $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ на процесс горения смесей $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{Si}$ под избыточном давлением газа, формирование состава и структуры продуктов горения.

2. Получены твердые растворы с соотношением MoSi_2 и TiSi_2 в интервале от 90/10 до 50/50 мол. %.

3. Добавление активирующей добавки в смесь для увеличения температуры горения и соответственно для увеличения выхода целевого продукта актуально только для относительно “холодных” смесей, так как в смесях с высокой температурой горения выход продукта близок к теоретическому.

Литература

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Metallurgy, 1979, 272 с.
2. Щедрин К.П., Гакман Э.Л. Жаростойкие материалы. М.-Л.: Машиностроение, 1965, 109 с.
3. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление силицидов металлов IV-VI групп. Киев: Наук. думка, 1977, с. 97 – 107.
4. Houan Zhang, Ping Chen, Jianhui Yan, Siwen Tang. Fabrication and wear characteristics of MoSi_2 matrix composite reinforced by WSi_2 and La_2O_3 . International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2004, v. 22, p. 271 – 275.
5. Huang Qiang, Ma Chaoli, Zhao Xinqing, Xu Huibin. Phase Equilibria in Nb-Si-Mo Ternary Alloys at 1 273 K and 2073 K. Chinese Journal of Aeronautics, 2008, v. 21, p. 448 – 454.
6. Kiyotaka Matsuura, Tatsuya Ohmi, Masayuki Kudoh and Tohru Hasegawa. Synthesis of MoSi_2 - TiSi_2 pseudobinary

- alloys by reactive sintering. Metallurgical And Materials Transactions A, 2000, v. 31, no. 3, p. 747 – 753.
7. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 2, с. 366 – 369.
 8. Карамян Д.Р., Долуханян С.К., Петросян С.С., Боровинская И.П. Получение дисилицида молибдена методом СВС. Промышленность Армении, 1975, № 4, с. 34 – 37.
 9. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Издательский Дом МИСиС, 2011, 378 с.
 10. Горшков В.А., Юхвид В.И., Андрианов Н.Т., Лукин Е.С. Высокотемпературный жидкофазный синтез и спекание порошков $MoSi_2$. Неорганические материалы, 2009, т. 45, № 5, с. 560 – 564.
 11. Горшков В.А., Юхвид В.И., Милосердов П.А., Сачкова Н.В. Закономерности автоволнового синтеза литых силицидов системы $Mo - W - Si$. Неорганические материалы, 2011, т. 47, № 4, с. 429 – 432.
 12. Gorshkov V.A., Yukhvid V.I., Miloserdov P.A., Sachkova N.V., Kovalev D. Yu. Cast Silicides of Molybdenum, Tungsten, and Niobium by Combustion Synthesis. International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 2011, v. 20, no. 2, p. 100 – 106.

Статья поступила в редакцию 23.05.2012 г.

Милосердов Павел Александрович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН) (г. Черноголовка), младший научный сотрудник. Специалист в области жидкофазных СВС-процессов. E-mail: yu_group@ism.ac.ru.

Горшков Владимир Алексеевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН) (г. Черноголовка), старший научный сотрудник. Специалист в области жидкофазных СВС-процессов. E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

Юхвид Владимир Исаакович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН) (г. Черноголовка), заведующий лабораторией жидкофазных СВС-процессов и литых материалов. Специалист в области жидкофазных СВС-процессов. E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Сачкова Нина Викторовна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН) (г. Черноголовка), научный сотрудник. Специалист в области физического материаловедения. E-mail: nina161256@mail.ru