

УДК 546

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АВТОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА ЛИТЫХ ДВОЙНЫХ СИЛИЦИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, НИОБИЯ И ТИТАНА ИЗ СМЕСЕЙ ТЕРМИТНОГО ТИПА

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

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
gorsh@ism.ac.ru

Исследованы процессы горения и фазоразделения в СВС-системах термитного типа при синтезе литых композиционных материалов на основе силицидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана в широком интервале соотношений между ними. Термодинамические расчеты для «горячих» систем $\text{MoO}_3/2\text{Al}/2\text{Si}$ и $\text{WO}_3/2\text{Al}/2\text{Si}$ показали сильное влияние давления на температуру горения и выход газообразных продуктов, при этом для «холодных» систем $3\text{Nb}_2\text{O}_5/10\text{Al}/12\text{Si}$ и $3\text{TiO}_2/4\text{Al}/6\text{Si}$ такой зависимости не обнаружено. Экспериментально исследовано влияние соотношения исходных реагентов и активирующей высокотемпературной добавки ($\text{CaO}_2 + \text{Al}$) на параметры процессов горения и фазоразделения.

Ключевые слова: горение, термитная смесь, давление газа, температура и скорость горения, плавление, фазоразделение, литые силициды.

ВВЕДЕНИЕ

Силициды переходных металлов широко используются для изготовления высокотемпературных нагревателей электрических печей, работающих в воздушной среде, и для получения защитных жаростойких покрытий. В практике наиболее широко распространен дисилицид молибдена [1]. Для улучшения механических свойств композиционных материалов на основе MoSi_2 в него вводят добавки Nb, W, Ti, ZrO_2 , WSi_2 , NbSi_2 и т. д. [2, 3].

Для получения спеченного дисилицида молибдена в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН была разработана и внедрена в производство высокотемпературных нагревателей (г. Кировакан, Армения) СВС-технология, использующая для синтеза смеси Mo и Si [4].

Одним из наиболее перспективных методов синтеза литых композиционных материалов на основе силицида молибдена является автоволновой синтез (СВС-металлургия) [5–8].

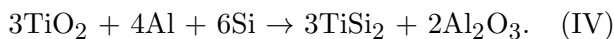
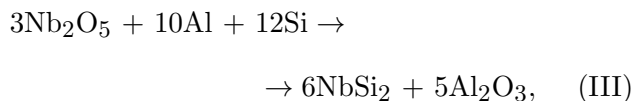
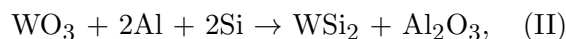
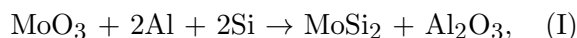
В настоящей работе впервые проведено детальное исследование горения СВС-систем термитного типа, используемых для синтеза ли-

тых двойных силицидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Компоненты термитных составов выбирали исходя из их термической стабильности, возможности достигать высокой температуры горения и получать литые силициды переходных металлов.

Соотношения реагентов исходных смесей рассчитывали по следующим схемам химического превращения:



Исходные данные обозначены соответственно I–IV.

Термодинамический расчет адиабатической температуры горения и образования газообразных продуктов при горении систем I–IV в зависимости от давления проведен по программе «Thermo» [9]. Результаты представлены на рис. 1. Видно, что при $p_0 = 0.1$ МПа

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00864).

температура горения смесей I–IV равна 2 602, 2 454, 2 326 и 1 522 К соответственно. Существенный рост температуры горения систем I, II (T_I и T_{II}) наблюдается при увеличении давления до 5 и 4 МПа, после чего кривые выходят на плато. При этом массовая доля газообразных продуктов (a_i) резко уменьшается. В системах III и IV расчетная температура горения с ростом давления практически не меняется, а газообразные продукты отсутствуют. Следует отметить, что смесь, состав которой рассчитан по схеме IV, способна гореть только при иницировании ее с помощью высокоэкзотермической активирующей добавки на основе пероксида кальция. Температура ее горения при $p = 5$ МПа составляет 4 249 К, а конечными продуктами являются оксиды алюминия и кальция, попадающие в верхний оксидный слиток конечных продуктов и не влияющие на состав целевых продуктов — силицидов металлов.

Исходя из анализа представленных на рис. 1 результатов термодинамических расчетов для проведения экспериментов было выбрано начальное давление газовой среды в реакторе $p_0 = 5$ МПа.

В экспериментах использовали смеси порошков оксидов молибдена, вольфрама, ниобия и титана марки ЧДА с алюминием марки АСД-1 и кремнием марки КР-0. Исходные смеси уплотняли на вибростоле и сжигали в прозрачных кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм. Масса смесей во всех экспериментах составляла 20 г, а высота слоя — 50 мм. Исследования проводили в реакторе объемом 3 л в среде аргона при $p_0 = 5$ МПа.

Процесс горения исследовали визуально и с помощью видеокамеры.

В экспериментах определяли скорость горения (u), прирост давления в реакторе (Δp), потерю массы смеси при горении (η_m) за счет разброса конечных продуктов, выход металлической фазы в слиток (η_{ph}) по формулам:

$$u = h/t,$$

$$\Delta p = p_f - p_0,$$

$$\eta_m = (M_0 - M_f)/M_0 \cdot 100 \%,$$

$$\eta_{ph} = m/M_0,$$

где h — высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, t — время горения, p_0 и p_f — начальное и конечное давление в реакторе, M_0 — масса

исходной смеси, M_f — масса конечных продуктов, m — масса металлического слитка. Время горения смеси измеряли двумя способами — секундомером и по видеозаписи; давление регистрировали манометром.

ФЕМЕНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА

Визуальные наблюдения, видеосъемка и анализ процессов горения, «диспергирования» и фазоразделения выявили следующую качественную картину синтеза. Исходные смеси, состав которых рассчитан по схемам (I) и (II), имеют очень высокую температуру горения, превышающую температуру плавления исходных реагентов и конечных продуктов (см. рис. 1, таблицу). Горение этих смесей при атмосферном давлении протекает во взрывоподобном режиме и сопровождается интенсивным разбросом конечных продуктов из реакционной формы. Повышенное давление газа в реакторе подавляет разброс и переводит горение в стационарный режим. Под давлением газа после воспламенения электрической спиралью формируется плоский фронт горения, распространяющийся 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. Исходные смеси, состав которых рассчитывали исходя из схем (III) и (IV), имеют температуру горения существенно ниже, чем составы (I) и (II). Причем исход-

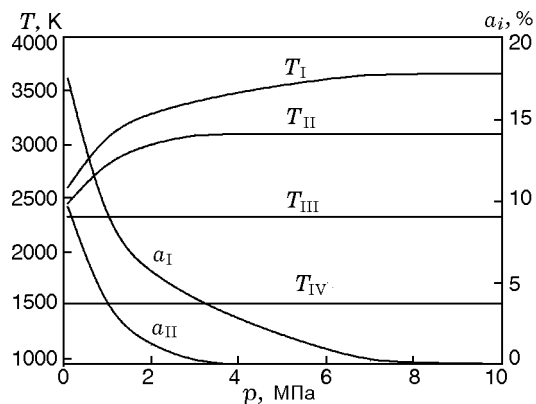


Рис. 1. Зависимость температуры горения систем I–IV и выхода газообразных продуктов в системах I–II от давления

Физические свойства исходных компонентов и конечных продуктов при синтезе литых силицидов переходных металлов

Вещество	T_i , К	T_{vap} , К	ρ , г/см ³
MoO ₃	1068	1528	4.69
WO ₃	1743	1943	7.3
Nb ₂ O ₅	1785	3575	5.29
TiO ₂	2116	3245	4.23
Al ₂ O ₃	2317	3253	3.99
SiO ₂	1873	2503	2.65
Al	933	2792	2.699
Si	1688	2623	2.33
MoSi ₂	2293	—	6.24
WSi ₂	2433	—	9.75
NbSi ₂	1950	—	5.66
TiSi ₂	1813	—	4.13

ная смесь состава (IV) в эксперименте не горит, что связано, по-видимому, с низкой температурой горения и теплопотерями в окружающую среду.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах изучали влияние соотношения исходных реагентов (α) на процессы горения (u , Δp , η_m) и фазоразделения (η_{ph}). Соотношение рассчитывали по формуле $\alpha = M_i/(M_I + M_i)$, где M_I — масса смеси, состав которой рассчитан по схеме (I), а M_i — по схемам (II)–(IV). Экспериментальные исследования показали, что при увеличении α скорость горения уменьшается для всех составов. Наиболее сильное падение наблюдается с ростом доли смесей III и IV в исходной шихте. Пределы горения наступают при $\alpha = 0.3$ и 0.8 (рис. 2, кривые 2 и 3). Существенно расширить пределы позволило дополнительное введение в шихту активирующей добавки на основе пероксида кальция (рис. 2, кривая 3'). Влияние α на потерю массы η_m показано на рис. 3. Видно, что η_m уменьшается для всех составов, но наиболее резкое падение наблюдается при увеличении доли смесей III и IV в исходной шихте (рис. 3, кривые 2, 3 и 3'). Влияние α на прирост давления (Δp) в реакторе во время горения иллюстрирует рис. 4. Во всех случаях с увеличением α прирост давления уменьша-

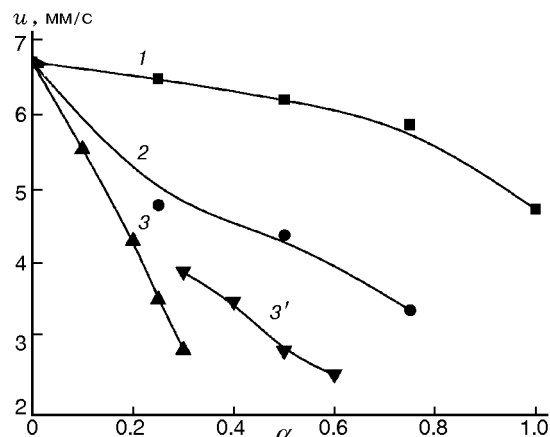


Рис. 2. Влияние состава исходных смесей на скорость горения:

1 — $\alpha = M_{II}/(M_I + M_{II})$, 2 — $\alpha = M_{III}/(M_I + M_{III})$, 3 — $\alpha = M_{IV}/(M_I + M_{IV})$, 3' — при введении в шихту активирующей добавки CaO₂ + Al

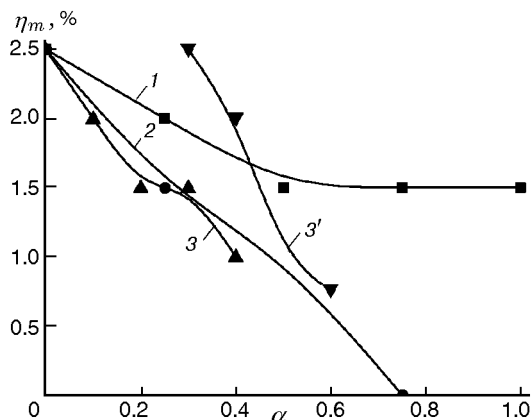


Рис. 3. Зависимость потери массы при горении от состава исходных смесей:

1 — $\alpha = M_{II}/(M_I + M_{II})$, 2 — $\alpha = M_{III}/(M_I + M_{III})$, 3 — $\alpha = M_{IV}/(M_I + M_{IV})$, 3' — при введении в шихту активирующей добавки CaO₂ + Al

ется. Характер зависимости $\Delta p(\alpha)$ аналогичен зависимости $\eta_m(\alpha)$ (см. рис. 3). Влияние α на выход металлической фазы в слиток (η_{ph}), характеризующее процесс фазоразделения, показано на рис. 5. Видно, что при увеличении доли смеси II в исходной шихте выход металлической фазы незначительно растет (кривая 1), а фазоразделение происходит во всем интервале изменения α . При возрастании доли смесей III и IV в исходной шихте выход уменьшается, достигая пределов фазоразделения при $\alpha = 0.4$ и 0.8 (кривые 3 и 2 на рис. 5). В последнем случае введение в исходную смесь высококалорий-

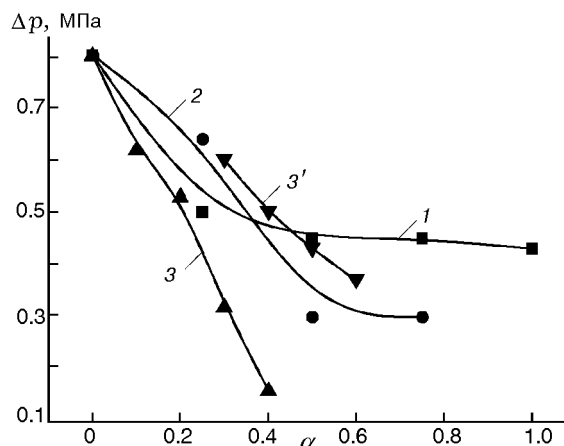


Рис. 4. Влияние состава исходных смесей на прирост давления в реакторе:

1 — $\alpha = M_{II}/(M_I + M_{II})$, 2 — $\alpha = M_{III}/(M_I + M_{III})$, 3 — $\alpha = M_{IV}/(M_I + M_{IV})$, 3' — при введении в шихту активирующей добавки $\text{CaO}_2 + \text{Al}$

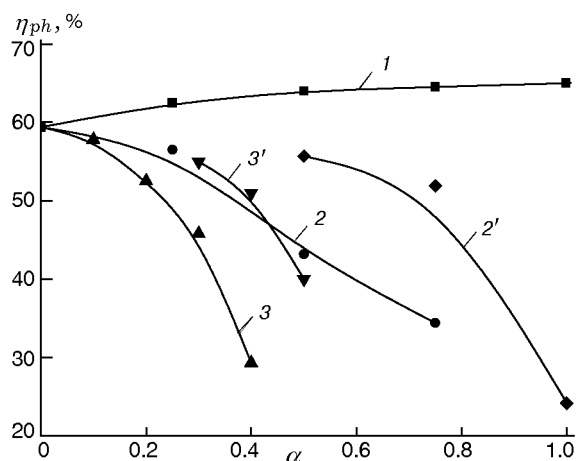


Рис. 5. Зависимость полноты фазоразделения от состава исходных смесей:

1 — $\alpha = M_{II}/(M_I + M_{II})$, 2 — $\alpha = M_{III}/(M_I + M_{III})$, 3 — $\alpha = M_{IV}/(M_I + M_{IV})$, 2', 3' — при введении в шихту активирующей добавки $\text{CaO}_2 + \text{Al}$

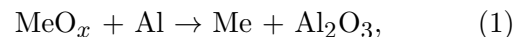
ной добавки ($\text{CaO}_2 + \text{Al}$) позволило значительно повысить выход металлического слитка и расширить пределы фазоразделения (кривая 3' на рис. 5). Конечные продукты, полученные в оптимальных условиях, состоят из двух слитков, легко отделяемых друг от друга. Нижний из них представлен двойными силицидами: $\text{MoSi}_2\text{—WSi}_2$, $\text{MoSi}_2\text{—NbSi}_2$ или $\text{MoSi}_2\text{—TiSi}_2$, верхний — твердым раствором $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам исследования процесс го-

рения и постпроцессы в изученных составах можно представить следующим образом. В волне горения смесь исходных реагентов претерпевает ряд физических и химических превращений. При этом в зоне прогрева после плавления исходного оксида MeO_x образуется сплошная среда, в которой распределены капли Al и Si .

Качественно брутто-схему химического превращения можно представить в виде:



В начале зоны химического превращения капли алюминия и кремния взаимодействуют с исходным оксидом (реакции (1) и (2)), затем протекает СВС-реакция восстановленного по реакции (1) металла с кремнием (реакция (3)).

Таким образом, в рамках рассмотренной схемы образуются два конденсированных конечных продукта Me-Si и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Кроме них, согласно термодинамическим данным, образуются и газообразные продукты — пары металлов и субоксиды. Они выделяются из расплава при горении и приводят к его разбросу. Характер разброса зависит от соотношения объемов газа (V_g) и конденсированной фазы (V_c). При $V_g \gg V_c$ происходят образование взвеси и полный разброс вещества при горении. При $V_g < V_c$ газ выходит из расплава в виде отдельных пузырьков, слабо диспергируя поверхность расплава. Условие перехода одного режима в другой можно записать в виде

$$V_g/V_c \approx 1.$$

Из массового баланса получаем связь V_g с параметрами эксперимента:

$$V_g = \frac{A}{P} \frac{u_0}{u_0 + v},$$

где A — константа, u_0 — скорость горения, $v = f(a/g)$ — скорость стоковского движения пузырька в расплаве. Из формулы видно, что подавление разброса расплава при горении за счет повышения давления газа обусловлено уменьшением объема газа в расплаве продуктов горения.

После прохождения фронта горения формируется двухфазный расплав, в котором оксид металла восстановителя (Al_2O_3) образует сплошную среду, а капли «металлической»

фазы распределены в ней. Вследствие различия в плотностях, под действием поля тяжести Земли происходит взаимное движение фаз. Оно протекает в остывающем расплаве в условиях переменной вязкости оксидного расплава. Прекращение фазоразделения наступает либо в момент полного выхода капель в «металлический» слиток из расплава, либо в момент кристаллизации оксидной фазы (неполное фазоразделение).

ВЫВОДЫ

В работе изучены закономерности горения под давлением газа смесей термитного типа, используемых для получения двойных плавленных силицидов $\text{MoSi}_2\text{—WSi}_2$, $\text{MoSi}_2\text{—WSi}_2$, $\text{MoSi}_2\text{—NbSi}_2$, $\text{MoSi}_2\text{—TiSi}_2$, в широком диапазоне соотношений реагентов.

Исследовано влияние состава смесей на скорость горения, диспергирование при горении и полноту выхода металлической фазы в слиток.

Определены области высокого выхода целевого продукта (силицидов) в слиток.

Предложена химическая схема стадийности превращения исходной смеси в продукты горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. — М.: Металлургия, 1979.
2. Houan Zhang, Ping Chen, Jianhui Yan, Siwen Tang. Fabrication and wear characteristics of MoSi_2 matrix composite reinforced by WSi_2 and La_2O_3 // Intern. J. Refractory Metals & Hard Mater. — 2004. — V. 22. — P. 271–275.
3. Tantry S. P., Ramasesha S. K., Lee J.-S., Yano T., Ramamurty U. Effect of double reinforcements on elevated-temperature strength and toughness of molybdenum disilicide // J. Amer. Ceram. Soc. — 2004. — V. 87, N 4. — P. 626–632.
4. Долуханян С. К., Саркисян А. Р., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Технология получения дисилицида молибдена. — Ереван; Черноголовка, 1978. — (Препр./ АН СССР. ОИХФ).
5. Горшков В. А., Юхвид В. И., Милосердов П. А. Закономерности автоволнового синтеза силицидов в системе Mo—W—Si // Неорган. материалы. — 2011. — Т. 47, № 4. — С. 429–432.
6. Горшков В. А., Юхвид В. И., Андрианов Н. Т., Лукин Е. С. Высокотемпературный жидкофазный синтез и спекание MoSi_2 // Неорган. материалы. — 2009. — Т. 5, № 5. — С. 560–564.
7. Gorshkov V. A. Advanced ceramics based on aluminum, silicon, chromium, and lanthanum oxides: preparation and applications // Intern. J. SHS. — 2011. — V. 20, N 4. — P. 273–276.
8. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В., Максимов Ю. М., Юхвид В. И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
9. Shiryayev A. Thermodynamics of SHS processes: an advanced approach // Intern. J. SHS. — 1995. — V. 4, N 4. — P. 351–362.

Поступила в редакцию 3/VIII 2013 г.