

УДК 546.882

АВТОВОЛНОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСОКОЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА НИОБИЯ С АЛЮМИНИЕМ

В. И. Юхвид, Д. Е. Андреев, В. Н. Санин, Н. В. Сачкова

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

Композиционные материалы на основе Nb с функциональными (Si, C, B) и легирующими добавками (Hf, Ti, Al и др.) перспективны для промышленного освоения в авиационном двигателестроении. Ранее авторами было показано, что такие композиционные материалы можно синтезировать в автоволновом режиме (режиме горения), используя высокоэкзотермические смеси Nb₂O₅ с Al, Si, Hf и Ti. Было обнаружено, что в волне горения Hf активно участвует в восстановлении Nb₂O₅, что усложняет его введение в композиционный материал, а также приводит к избытку Al в сплаве. В настоящем исследовании изучена возможность замены Hf в исходной смеси менее активным соединением HfAl₃, а также определено влияние дисперсности HfAl₃ на содержание Hf в композиционном материале.

Ключевые слова: автоволновой синтез, СВС-металлургия, химическое превращение, композиционный материал, силицид ниобия.

DOI 10.15372/FGV20170512

ВВЕДЕНИЕ

Основными методами получения композиционных материалов (КМ) на основе Nb для авиационного двигателестроения [1, 2] являются сплавление или спекание компонентов сплава в вакуумных высокотемпературных печах [3–5]. Для получения таких КМ может быть использована центробежная СВС-металлургия [6, 7]. Базовой частью исходной смеси для получения КМ на основе Nb является смесь Nb₂O₅/Al. Высокая температура горения (2700 ÷ 3000 К) позволяет вводить в базовый состав значительное количество функциональных и легирующих элементов и получать литые КМ (Nb—Si—Hf—Ti—Al). В экспериментальных исследованиях было показано, что Hf активно участвует в восстановлении Nb₂O₅, что усложняет его введение в сплав, а также приводит к избытку Al в КМ.

В настоящем исследовании изучена возможность замены Hf менее активным HfAl₃ для повышения его выхода в КМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

Для синтеза КМ использовали смеси Nb₂O₅ с Al, Si, Hf, HfAl₃ и Ti. Характеристики реагентов представлены в табл. 1. Эксперименты проводили методом, получившим название центробежной СВС-металлургии [4]. Схема радиальной центробежной установки представлена на рис. 1. Установка позволяла сжигать высокоэкзотермические смеси термитного типа под воздействием перегрузки до $a = 500g$. Смесь засыпали в прозрачные кварцевые стаканчики (15 г) или графитовые формы (100 г) и уплотняли на вибростоле. Формы со смесью

Таблица 1
Характеристики реагентов

Реагенты	Марка	Размер частиц, мкм
Nb ₂ O ₅	ТС	≤50
Al	АСД-1	≤50
Si	КР-0	≤60
Hf	ГФМ-1	≤180
HfAl ₃	СВС	0 ÷ 40; 40 ÷ 100; 100 ÷ 160; 160 ÷ 300
Ti	ПТС	≤45

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-08-01442).

© Юхвид В. И., Андреев Д. Е., Санин В. Н., Сачкова Н. В., 2017.

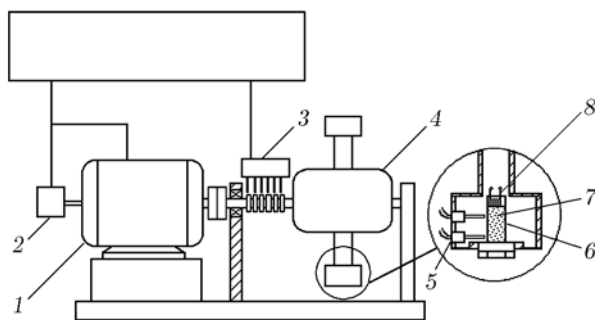


Рис. 1. Схема центробежной установки:

1 — электрический мотор, 2 — тахометр, 3 — коллектор, 4 — ротор, 5 — фотодиоды, 6 — кварцевая форма, 7 — экзотермическая смесь, 8 — иницирующая спираль

помещали на ротор центрифуги и задавали частоту вращения. Воспламенение смеси инициировали с пульта управления. После завершения горения и охлаждения вращение центрифуги прекращали. Затем продукты горения извлекали из формы и проводили анализ химического и фазового состава, макро- и микроструктуры продуктов синтеза.

Процесс горения контролировали с помощью системы видеонаблюдения и видеосъемки, определяли скорость горения (u), глубину диспергирования (η_1) и глубину фазоразделения (η_2): $u = h/t_{comb}$, $\eta_1 = (\Delta m/m_0) \cdot 100\%$, $\eta_2 = (m_{exp}/m_{cal}) \cdot 100\%$, h — высота слоя смеси, t_{comb} — время его горения, Δm — потеря массы смеси при горении, m_0 — исходная масса смеси, m_{exp} — экспериментальная масса металлического продукта, m_{cal} — расчетная масса металлического слитка.

Для исследования микроструктуры и химического состава структурных составляющих продуктов синтеза использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на дифрактометре ДРОН-3М, источником излучения служила рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Горение смесей Nb_2O_5 с Al, Si, Hf, HfAl_3 и Ti в центробежной установке при введении Hf в виде порошка ГФМ-1 и HfAl_3 протекает различно: в первом случае — во взрывоподобном режиме с полным выбросом смеси из реакцион-

Таблица 2
Состав смеси и композиционного материала

Смесь, % (эксперимент)				
Nb_2O_5	Al	Si	Ti	HfAl_3
54.6	13.1	3.9	10.2	18.2
КМ, % (расчет)				
Nb	Si	Hf	Ti	Al
58.5	5.9	19.3	15.6	0.7

ной формы; во втором случае — стационарно со скоростью $0.8 \div 1.5 \text{ см/с}$ и небольшими потерями смеси при горении. В основных сериях экспериментов порошки ГФМ-1 не использовались.

Было проведено две серии экспериментов, в которых изучали влияние перегрузки и дисперсности гранул HfAl_3 на процесс синтеза, состав и структуру литых сплавов. Экспериментальный состав смеси и расчетный состав КМ приведены в табл. 2. Использовались гранулы HfAl_3 следующих фракций: $0 \div 40$, $40 \div 100$, $100 \div 160$ и $160 \div 300$ мкм. Гранулы были изготовлены из слитков HfAl_3 , полученных методом СВС-металлургии.

В экспериментах установлено, что с ростом перегрузки от 50 до 500g скорость горения смеси и полнота выхода сплава в слиток возрастают от 0.8 до 1.5 см/с и от 70 до 100% (по массе) соответственно, а разброс материала смеси не превышает 10% и слабо уменьшается (рис. 2), содержание Hf в КМ заметно уменьшается, а Ti возрастает, при этом содержание C_i всех других целевых элементов в сплаве меняется слабо (рис. 3).

С увеличением размера частиц HfAl_3 содержание Hf в КМ возрастает, а количество Nb и Ti убывает. Содержание других элементов в КМ изменяется незначительно (рис. 4).

На рентгенограмме КМ, полученного при использовании «крупных» фракций HfAl_3 (рис. 5), выявлены три фазы: Nb (основа), Nb_5Si_3 и небольшое количество Nb_3Si . Других фаз на базе Hf, Ti и Al на рентгенограммах не обнаружено, несмотря на то, что они присутствуют в заметных количествах в химическом составе (табл. 3). Это позволяет предположить, что они растворяются в установленных фазах и внедряются в их решетки. Из сопоставления расчетного и экспериментального составов следует, что в синтезированном КМ

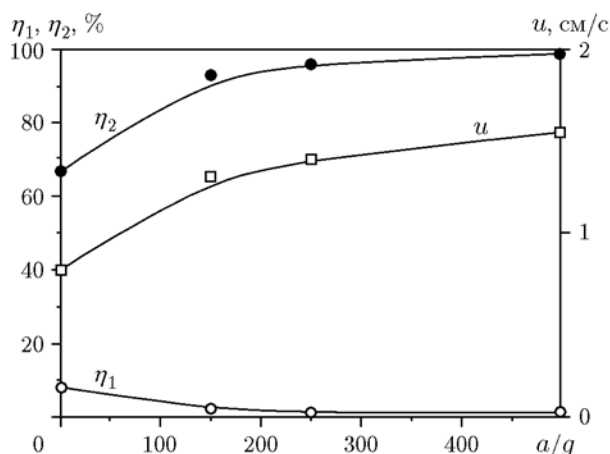


Рис. 2. Влияние перегрузки на скорость горения, глубину диспергирования (η_1) и глубину фазоразделения (η_2) ($m_0 = 15$ г, $d_{gran} = 0 \div 40$ мкм)

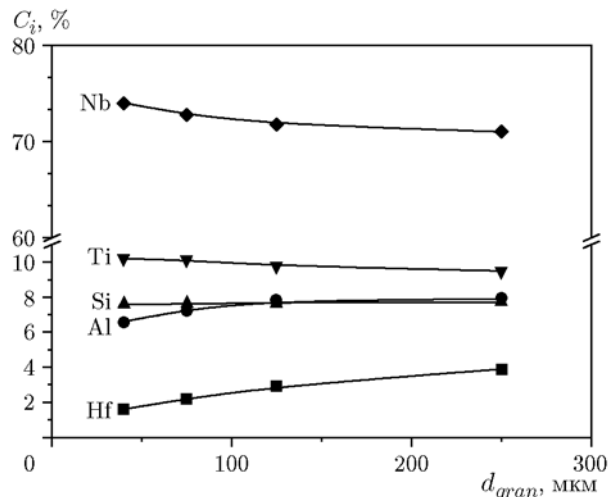


Рис. 4. Влияние размера гранул HfAl_3 на интегральный химический состав КМ ($m_0 = 100$ г, $a = 250$ г)

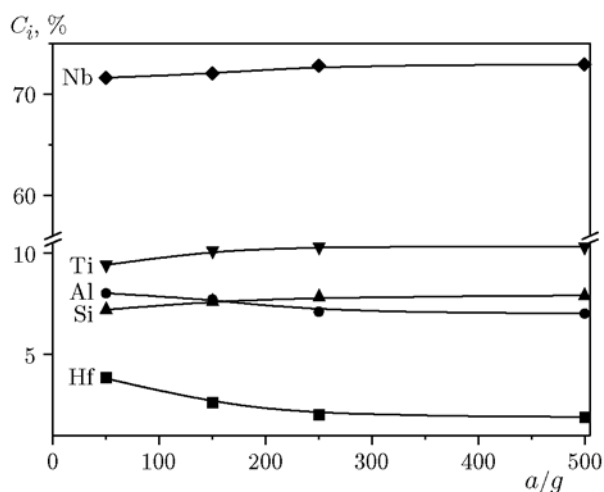


Рис. 3. Влияние перегрузки на интегральный химический состав КМ ($m_0 = 100$ г, $d_{gran} = 0 \div 40$ мкм)

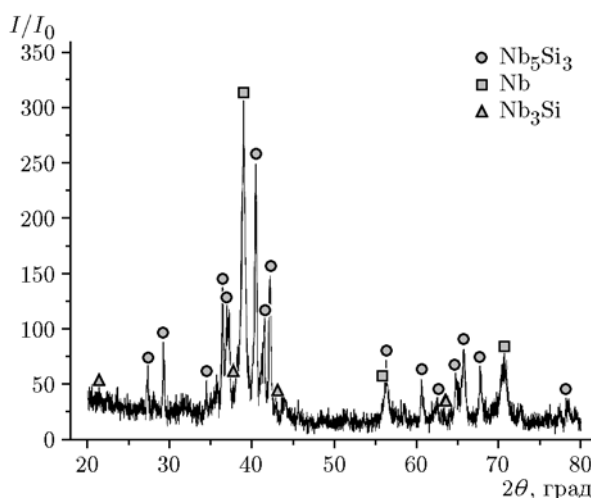


Рис. 5. Фазовый состав КМ ($m_0 = 100$ г, $a = 250$ г, $d_{gran} = 160 \div 300$ мкм)

существует дефицит Hf и Ti и избыток Al.

Из анализа интегрального химического состава (см. табл. 3) и анализа микроструктуры и состава структурных составляющих оксидного (шлакового) слоя (рис. 6, табл. 4) следует, что эти отличия являются результатом активного участия Hf и Ti в восстановлении Nb_2O_5 с образованием твердых оксидных растворов на основе оксидов гафния и титана. Отметим, что в шлаковом продукте оксиды Si и Nb практически отсутствуют, т. е. кремний в восстановлении не принимает участия, а оксид ниобия полностью восстанавливается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Из анализа экспериментальных результатов можно предположить следующие схемы химического стадийного превращения смесей $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}/\text{Hf}/\text{Ti}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}/\text{HfAl}_3/\text{Ti}$ в волне горения.

1. Для смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}/\text{Hf}/\text{Ti}$ ведущей стадией, определяющей режим и закономерности горения, является $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Hf} \rightarrow \text{Nb}-\text{HfO}_2$. Все другие: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al} \rightarrow \text{Nb}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ti} \rightarrow \text{Nb}-\text{Ti}_2\text{O}_3$ и т. д. — осуществляются в режиме слияния с ведущей стадией [8].

Таблица 3
Составы КМ и оксидного продукта ($a = 250g$, $m = 100$ г, $d_{gran} = 160 \div 300$ мкм)

Метод	Содержание элементов, %					
	Nb	Si	Hf	Ti	Al	O
Расчетный состав КМ	58.5	5.9	19.3	15.6	0.7	—
Экспериментальный состав КМ	72.1	7.8	3.5	9.5	7.1	—
Экспериментальный состав оксидного слоя	0.5	0.4	12.9	6.2	30.7	48.4

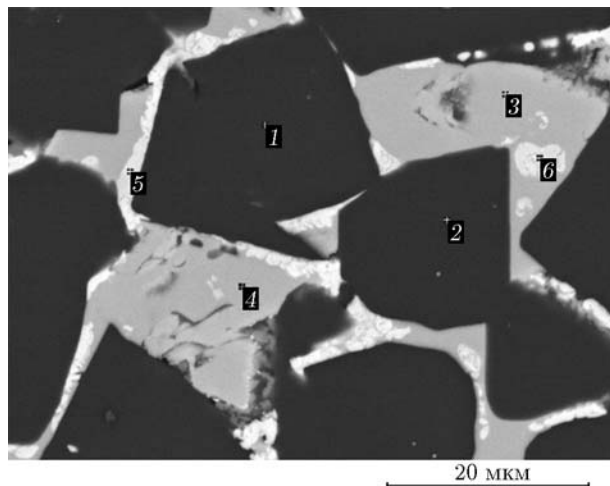


Рис. 6. Микроструктура оксидного слоя ($m_0 = 100$ г, $a = 250g$, $d_{gran} = 160 \div 300$ мкм)

Таблица 4
Состав структурных составляющих оксидного слоя ($d_{gran} = 160 \div 300$ мкм)

Точки анализа*	Содержание элементов в сплаве, %					
	Al	Hf	Ti	O	Nb	Si
1	44.4	0.4	1.0	54.0	0.2	—
2	45.0	0.2	1.0	53.9	—	0.1
3	10.7	33.5	20.3	33.5	0.6	0.4
4	10.4	32.5	20.8	33.7	0.9	0.8
5	5.0	48.2	16.3	28.6	1.0	0.5
6	4.5	49.5	16.7	27.3	1.0	0.6

*См. рис. 6.

Вследствие высокой активности гафния, горение протекает во взрывоподобном режиме и сопровождается выбросом продуктов горения из реакционной формы. Причиной выброса является образование газообразных продуктов (пары металлов, субоксиды и др.) в реакционном

объеме («эффект шампанского»).

2. При замене Hf на $HfAl_3$ ведущей стадией, определяющей режим и закономерности горения, становится стадия $Nb_2O_5/Al \rightarrow Nb-Al_2O_3$. Все другие: $Nb_2O_5/HfAl_3 \rightarrow Nb-HfO_2-Al_2O_3$, $Nb_2O_5/Ti \rightarrow Nb-Ti_2O_3$ и т. п. — реализуются в режиме слияния с ведущей стадией. Вследствие меньшей активности Al и $HfAl_3$, чем у гафния, горение протекает стационарно, со скоростью $0.8 \div 1.5$ см/с и небольшими потерями смеси при горении. С ростом размера гранул $HfAl_3$ степень участия гранул в восстановлении Nb_2O_5 уменьшается, что приводит к увеличению содержания Hf в КМ.

ВЫВОДЫ

1. Замена Hf на $HfAl_3$ в составе исходной смеси ($Nb_2O_5/Al/Si/Hf/Ti$) позволяет снизить активность автоволнового химического превращения и перевести взрывное горение смеси в режим стационарного горения.

2. С увеличением размера гранул $HfAl_3$ в смеси $Nb_2O_5/Al/Si/HfAl_3/Ti$ содержание Hf в КМ возрастает.

3. Реализация автоволнового химического превращения смеси ($Nb_2O_5/Al/Si/HfAl_3/Ti$) с размером гранул $HfAl_3$ $160 \div 300$ мкм под воздействием перегрузки более $250g$ позволяет получать литые композиционные материалы на основе силицидов ниобия с содержанием гафния до 3.5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bewlay B. P., Jackson M. T., Zhao J. C., Subramanian P. R., Mendiratta V. G., Lewandovski J. J. Ultrahigh-temperature Nb silicide-based composites // MRS Bull. — 2003. — V. 28, N 9. — P. 646–653.
2. Bewlay B. P., Jackson M. T., Gigliotti M. F. X. Niobium silicide-high-temperature in situ

- composite, in intermetallic compounds // Principles and Practice / R. L. Reischer, J. H. Westbrook (Eds). — Wiley J. & Sons, 2011. — V. 3. — P. 541–560.
3. **Subramanian P. R., Mendiratta M. G., Dimiduk D. M., Stucke M. A.** Advanced intermetallic alloys: Beyond gamma titanium aluminides // Mater. Sci. Eng. — 1997. — V. A239–A240. — P. 1–13.
 4. **Bewley B. P., Jackson M. R., Subramanian P. R.** Processing high temperature refractory metall-silicide in situ composites // J. Metals. — 1999. — V. 51, N 4. — P. 32–36.
 5. **Светлов И. Л., Бабич Б. Н., Власенко С. Я., Ефимочкин И. Ю., Тимофеева О. Б., Абузин Ю. А.** Высокотемпературные ниобиевые композиты, упрочненные силицидами ниобия // Журн. функциональных материалов. — 2007. — Т. 1, № 2. — С. 48–53.
 6. **Юхвид В. И., Алымов М. И., Санин В. Н., Андреев Д. Е., Сачкова Н. В.** Синтез композиционных материалов на основе силицидов ниобия методами СВС-металлургии // Неорган. материалы. — 2015. — Т. 51, № 12. — С. 1347–1354.
 7. **Алымов М. И., Юхвид В. И., Андреев Д. Е., Санин В. Н.** Химические превращения в волнах горения многокомпонентных смесей термитного типа // Докл. АН. Сер. Физ. химия. — 2015. — Т. 460, № 2. — С. 173–176.
 8. **Yukhvid V. I., Vishnyakova G. A., Silyakov S. L., Sanin V. N., Kachin A. R.** Structural macrokinetics of aluminothermic SHS processes // Intern. J. SHS. — 1996. — V. 1, N 1. — P. 93–105.

Поступила в редакцию 1/XII 2016 г.
