

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Cr–Ti–V МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ИЗ СМЕСЕЙ CaCrO₄/TiO₂/Al/V

© П. А. Милосердов, В. А. Горшков, Н. В. Сачкова,
Н. Ю. Хоменко, О. М. Милосердова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН,
142432, г. Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 8
E-mail: yu_group@ism.ac.ru

Поступила в Редакцию 17 июня 2019 г.

После доработки 29 июля 2019 г.

Принята к публикации 19 декабря 2019 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-металлургии) получены литые композиционные материалы в системе Cr–Ti–V. Опыты проводили в универсальных СВС-реакторах при начальном давлении аргона $P_n = 5$ МПа. В качестве шихт использовали смеси порошков CaCrO₄, TiO₂, Al и V. Показано, что, варьируя соотношение масс смесей α CaCrO₄/2Al/2V и 3TiO₂/4Al/6V в шихте, можно существенным образом влиять на закономерности синтеза, фазовый состав и микроструктуру целевых продуктов. Исходные шихты способны к горению в интервале изменения α 0–20%. Предел фазоразделения наступает при $\alpha = 15\%$. Введение в смесь высокоэкзотермической добавки CaO₂ + Al позволило расширить предел фазоразделения до $\alpha = 20\%$. С увеличением α растет доля боридов титана в конечном продукте. Полученный композиционный материал состоит из титано-хромового боридов, распределенного в матрице из боридов хрома. Синтезированные материалы охарактеризованы методами рентгенографического и локального микроструктурного анализа. Изучены структурно-фазовые состояния целевых продуктов, полученных в различных условиях.

Ключевые слова: СВС-металлургия; синтез; композиционные материалы; бориды; титано-хромовый борид; хромат кальция

DOI: 10.31857/S004446182003007X

Бориды титана и хрома применяются для изготовления жаропрочных, огнеупорных и износостойких сплавов и как основа для режущих высокотемпературных материалов, в керметах для ядерной техники, для изготовления чехлов термопар погружения и т. д. Бориды типа AlV₂ проявляют значительную взаимную растворимость, что приводит к образованию обширных высокотемпературных твердых растворов [1]. Система Cr–Ti–V имеет твердость выше индивидуальных соединений и с недавних пор интенсивно исследуется как перспективный материал для ядерной энергетики. Керамика на основе боридов хрома, особенно CrV₂, обладает уникальными свойствами: высокой твердостью (20–22 ГПа), высокой температурой плавления (2200°C), хорошим модулем упругости (211 ГПа), хорошей стойкостью

к окислению, высокой теплопроводностью, низким коэффициентом термического расширения, высокой износостойкостью и химической инертностью [2, 3]. Эти уникальные свойства позволяют использовать борид хрома в качестве материала для высокотемпературных конструкционных изделий и твердых покрытий на режущих инструментах [4]. По сравнению с TiV₂ и CrV₂ диборид титана-хрома обладает более высокой твердостью, стойкостью к окислению и износостойкостью. Диборид титана-хрома обладает важными преимуществами перед популярными материалами из карбида вольфрама, такими как меньший удельный вес, высокая стойкость при повышенных температурах, низкая стоимость и легкодоступное сырье для его производства. Несмотря на то что диборид (Ti, Cr)V₂ имеет такие свойства, как высокая

твердость, стойкость к окислению, износостойкость, термическая и электрическая проводимость, его высокая хрупкость ограничивает его использование в чистом виде [5].

Для создания данных материалов и их промышленного производства наиболее широко используют методы плавления и высокотемпературной консолидации (спекание и горячее прессование) из смесей металлического порошка и чистых порошков бора в вакууме при температурах 1800–2200°C. Бориды титана и хрома получают путем спекания без давления с агломерационными добавками (TiSi₂, CrSi₂, WSi₂) и без добавок в интервале температур 1450–1950°C в вакууме, а также в атмосфере аргона + 5% водорода в течение 2–4 ч [6]. Титано-хромовые бориды получают методом горячего прессования из оксида хрома Cr₂O₃, оксида титана TiO₂ и бора при температуре 1800°C в среде водорода [5].

В работе [7] описывается получение титано-хромового борида методом высокотемпературного механохимического синтеза с использованием титана, хрома и полиборида магния Mg_mB_n. Титано-хромовые бориды также получают методом СВС-металлургии (одно из направлений самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) из смесей на основе оксидов хрома (CrO₃ и Cr₂O₃), титана (TiO₂), бора (B₂O₃) и алюминия [8], методом СВС-компактирования (с последующим прессованием горячего конечного продукта) из смесей на основе Cr, Ti, В с добавкой наночастиц TiN [9], методом СВС в сочетании с псевдо-ГИП (p-NIP) из смесей элементарных порошков титана, хрома, бора и добавок меди или ниобия [10, 11]; в работе [12] авторы методом интенсификации горения с помощью высокоэкзотермической добавки на основе пероксида кальция смеси элементарных порошков Ti, Cr и В получали литую боридную керамику. СВС-металлургия — один из наиболее перспективных методов синтеза литых композиционных материалов [13]. В этом методе высвобождаемая в процессе реакции температура позволяет получать продукты в литом виде. От оксида хрома(VI) CrO₃ было решено отказаться вследствие его токсичности [14] и термической нестабильности. Ранее авторы проводили исследования по использованию CaCrO₄ в качестве хромсодержащего агента для получения карбидов и боридов хрома [15, 16]. Исследования системы CaCrO₄ + Al + nB → Cr_xB_y + Al₂O₃ + CaO, где количество бора (n) варьировали для получения Cr₂B, CrB, Cr₃B₄, CrB₂, показали, что замена CrO₃ в исходной смеси на малогигроскопичный стабильный CaCrO₄ позволяет сохранить высокую энергетику исходной смеси и

способность смеси к горению, а также получать тугоплавкие бориды хрома в литом виде. Было установлено, что смеси способны гореть в широком диапазоне содержания В, конечный продукт состоит из смеси боридов хрома и свободного алюминия [15].

Цель работы — исследование закономерностей горения системы CaCrO₄ + TiO₂ + Al + В для получения литого композиционного материала на основе титано-хромового борида, получение данного материала методом СВС-металлургии.

Экспериментальная часть

Для термитных смесей подбирали компоненты, обладающие термической стабильностью и возможностью реализовать высокую температуру горения.

Расчет соотношений реагентов исходных смесей проводили по следующим схемам химического превращения:



Термодинамический расчет адиабатической температуры горения и образования газообразных продуктов при горении смеси на основе схем (1) и (2) в зависимости от α, где α = [M₂/(M₁ + M₂)] · 100%, M₁ — масса смеси по схеме (1), M₂ — масса смеси по схеме (2), проведен на персональном компьютере с помощью Thermo [17].

В экспериментах использовали смеси порошков: CaCrO₄ марки ч.д.а., TiO₂ марки ос.ч. 7-3, Al марки АСД-1 и В марки СВС-М с размером частиц d_{Mg} ≤ 10 мкм и содержанием В = 85 мас% и Mg = 15 мас%. При подготовке смесей к экспериментам проводили корректировку содержания Al и В с учетом участия Mg в восстановлении CaCrO₄ и TiO₂ и обеспечения расчетного содержания В. Начальное давление газа в экспериментах составляло 5 МПа.

Для увеличения температуры горения в смесь добавляли высокоэкзотермическую добавку 3CaO₂ + 2Al = 3CaO + Al₂O₃, адиабатическая температура горения которой при P = 5 МПа составляет 4290 К. В результате горения добавки образуются оксиды, которые остаются в оксидном слитке и не попадают в целевой продукт. Данная добавка позволяет поднять температуру синтеза более чем на 300°.

Для изучения процессов горения эксперименты проводили в кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм и высотой 50 мм, масса смеси составляла 20 г.

Для изучения технологических параметров синтеза и конечных продуктов эксперименты проводили в графитовых формах диаметром 40 мм и высотой 100 мм, масса смеси составляла 100 г. Исследования осуществляли в реакторе объемом 3 л (рис. 1) в атмосфере аргона при начальном давлении газа 5 МПа. Смеси инициировали спиралью молибденовой проволоки. Процесс горения исследовали с помощью видеокамеры.

В экспериментах определяли скорость горения $u_{\text{г}}$, прирост давления в реакторе ΔP , потери массы смеси при горении η_1 за счет разброса, выход металлической фазы в слиток η_2 и полноту химической реакции η_3 по формулам

$$\begin{aligned} u_{\text{г}} &= h/t, \\ \Delta P &= P_{\text{к}} - P_{\text{н}}, \\ \eta_1 &= (M_{\text{н}} - M_{\text{к}})/M_{\text{н}} \cdot 100\%, \\ \eta_2 &= m_{\text{сл}}/M_{\text{н}}, \\ \eta_3 &= m_{\text{сл}}/m_{\text{сл.расч}}, \end{aligned}$$

где h — высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, t — время горения, $P_{\text{н}}$ и $P_{\text{к}}$ — начальное и конечное давление в реакторе, $M_{\text{н}}$ — масса исходной смеси, $M_{\text{к}}$ — масса конечных продуктов, $m_{\text{сл}}$ — масса металлического слитка, $m_{\text{сл.расч}}$ — расчетная масса слитка.

Время горения смеси измеряли двумя способами: по секундомеру и по видеозаписи; давление фиксировали по манометру. Массовую долю смеси 2 в исходной шихте α рассчитывали по формуле

$$\alpha = M_2/(M_1 + M_2) \cdot 100\%,$$

где M_1 — масса смеси, рассчитанная по схеме (1), M_2 — масса смеси, рассчитанная по схеме (2).

Фазовый состав структурных составляющих идентифицировали на основе данных рентгенофазового и локального микроструктурного анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М на излучении Си с монохроматором на вторичном пучке. Регистрация рентгенограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20-80^\circ$ с шагом съемки 0.02° и экспозицией 2 с. Исследование микроструктуры и элементного анализа образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения ULTRA plus Zeiss с системой микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

Согласно термодинамическим расчетам (рис. 2) с ростом α температура горения смесей снижается от

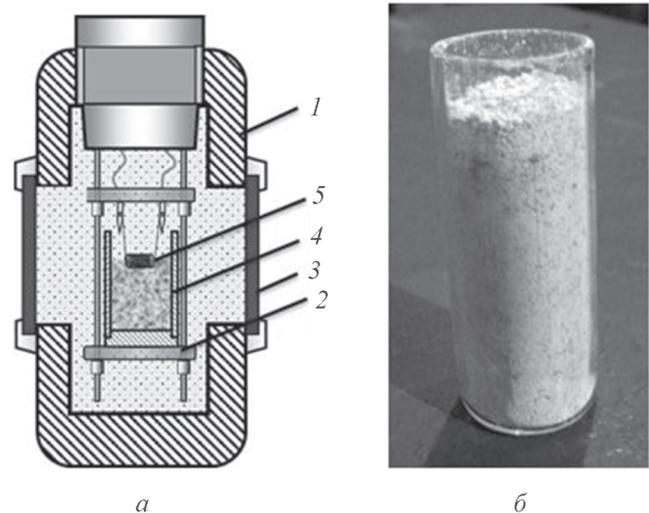


Рис. 1. Реактор $V = 3$ л со смотровыми окнами. *а* — схема экспериментальной установки (1 — корпус реактора, 2 — подложка, 3 — окно для наблюдения, 4 — кварцевый стаканчик со смесью, 5 — молибденовая спираль), *б* — кварцевый стаканчик со смесью.

2660 до 2470 К. Продуктами химического превращения смеси являются «металлический» Cr-B-Ti-Al и оксидный $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{Ca}_3\text{O}_6$ расплавы. С ростом α содержание «металлической» фазы a_1 продуктов горения растет, а оксидной a_2 — падает (рис. 2). Расчет показал наличие $\text{B}_2\text{Ca}_3\text{O}_6$ в оксидной фазе, что свидетельствует об участии бора в восстановлении CaCrO_4 и TiO_2 .

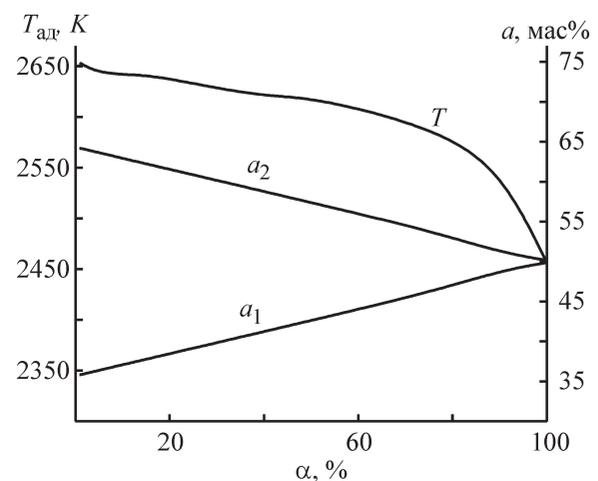


Рис. 2. Результаты термодинамического расчета смесей по схемам (1) и (2).

T — адиабатическая температура горения, a_1 — количество «металлических» продуктов синтеза, a_2 — количество оксидных продуктов синтеза.

Обсуждение результатов

Визуальные наблюдения показали, что после воспламенения формируется фронт горения, который перемещается по смеси. Конечные продукты в волне горения получают в жидкофазном состоянии и из-за различных удельных весов под действием гравитации разделяются на два слоя: нижний — «металлический» Cr–Ti–B, верхний — оксидный Al_2O_3 –CaO. Увеличение в исходной шихте доли смеси по схеме (2) привело к тому, что вследствие низкой расчетной температуры горения смеси способны к горению в интервале изменения α 0–20% (рис. 3). С увеличением α скорость горения U снижается от 11 до 7 $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$, прирост давления в реакторе ΔP также снижается от 1.35 до 0.8 МПа. Выход целевого продукта (η_2) с увеличением α проходит через максимум, и предел фазоразделения наступает при $\alpha = 15\%$. Разброс продуктов (η_1) практически не изменяется и не превышает 3%. Полнота реакции (η_3) также проходит через максимум при $\alpha = 5\%$ и затем снижается до 40% при $\alpha = 15\%$.

Для расширения предела фазоразделения был проведен эксперимент с высокоэкзотермической добавкой $\text{CaO}_2 + \text{Al}$. В смесь, рассчитанную при $\alpha = 20\%$, вводили 20 мас% добавки. В результате эксперимента удалось добиться фазоразделения, но боридный слиток в виде капель диаметром от 1 до 5 мм был распределен в оксидном слитке и плохо отделялся от него.

Рентгенографический анализ целевых продуктов показал, что при $\alpha = 10$ (рис. 4, а) продукт состоит из большого количества фаз. Основными фазами являются титано-хромовый борид $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{B}_2$ и различные бориды хрома. Оксиды титана и кальция, а также фазы Cr_2AlB_2 и $\text{Cr}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{B}_2$ свидетельствуют о неполном химическом превращении. Фаза CrMoB_4 образовалась вследствие попадания инициирующей спирали в расплав. При $\alpha = 20$ (рис. 4, б) продукт

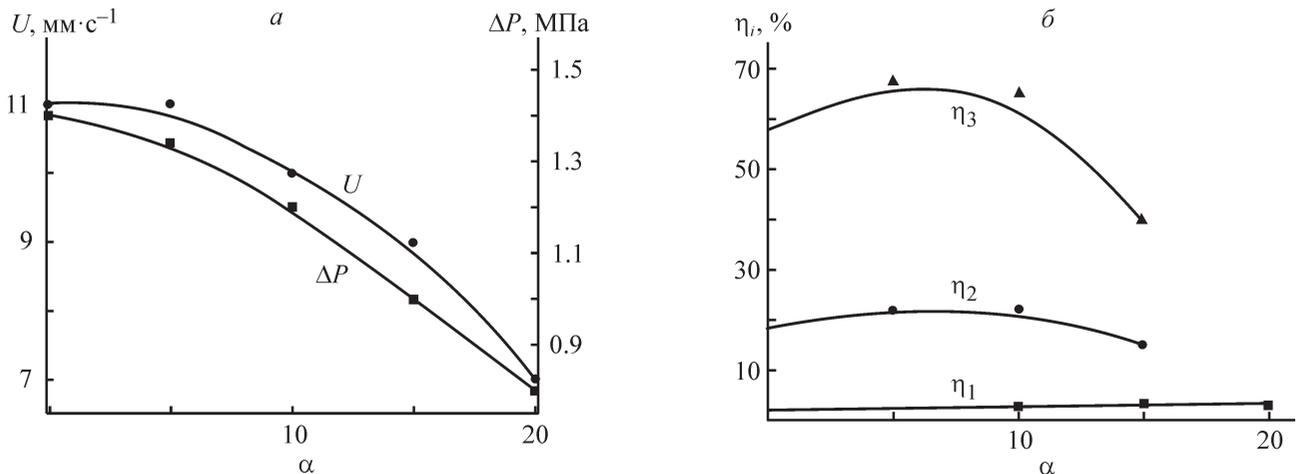


Рис. 3. Влияние α на скорость горения U и прирост давления ΔP в реакторе (а), на выход целевого продукта η_2 , разброс продуктов горения η_1 и полноту реакции η_3 (б).

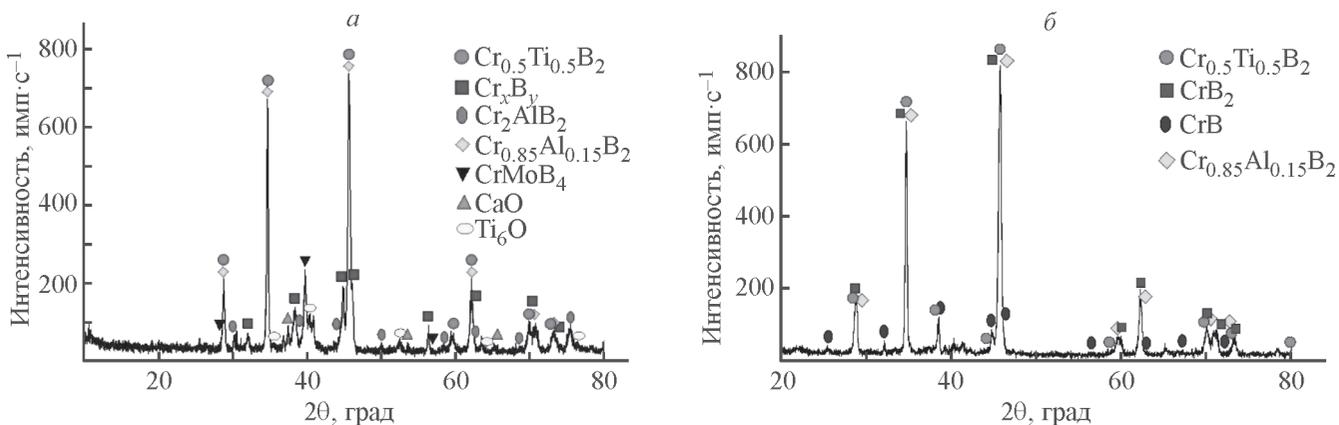


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, полученных при синтезе термитных смесей в системе $\text{CaCrO}_4 + \text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{B}$ с $\alpha = 10\%$ (а), $\alpha = 20\%$ (б).

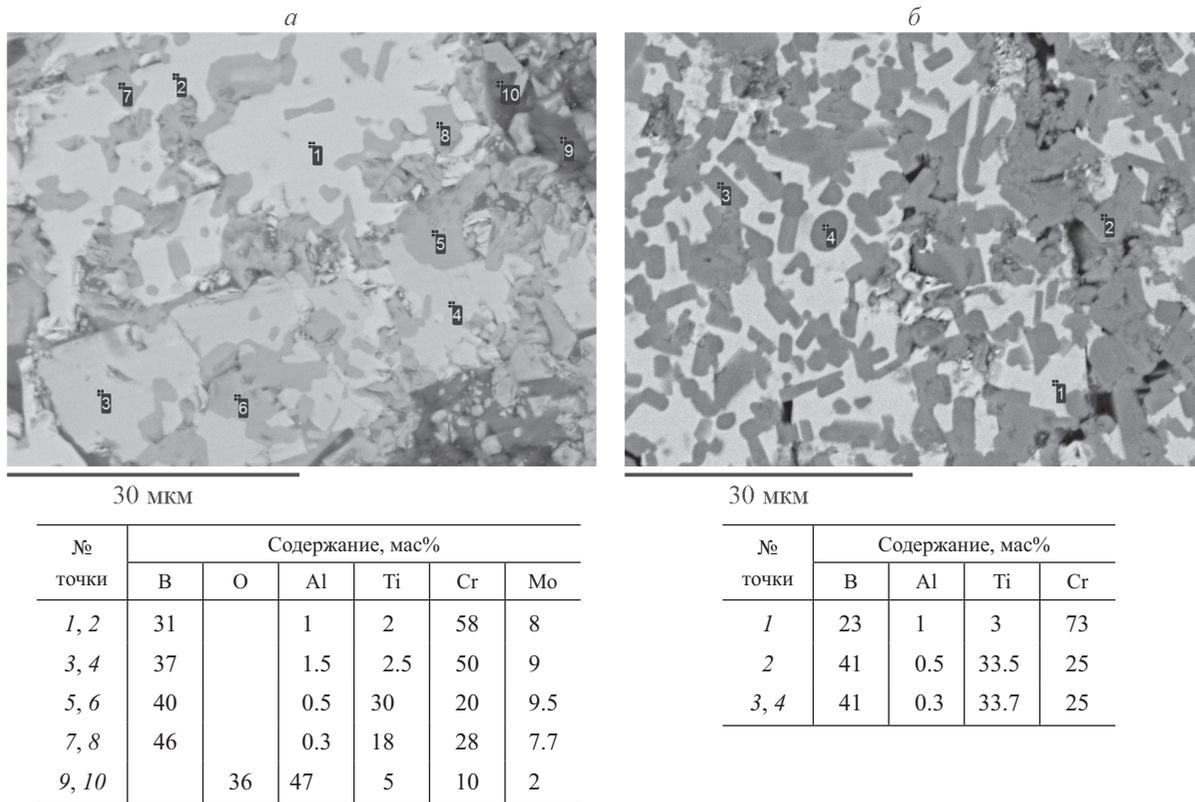


Рис. 5. Микроструктуры и элементный состав структурных составляющих образцов, полученных при синтезе термитных смесей в системе $\text{CaCrO}_4 + \text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{B}$ с $\alpha = 10\%$ (а), $\alpha = 20\%$ (б).

состоит из титано-хромового борида, боридов хрома и фазы $\text{Cr}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{B}_2$. Оксидные фазы отсутствуют.

Результаты электронной микроскопии хорошо соответствуют результатам рентгенофазового анализа (рис. 5). В таблицах под фотографиями микроструктур приведены результаты энергодисперсионного анализа структурных составляющих полученного продукта. На микрошлифах металлического продукта, полученного из смеси $\text{CaCrO}_4 + \text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{B}$ с $\alpha = 10\%$ (рис. 5, а), выявлены две основные фазы: первая фаза (структурные составляющие 1–4) содержит Cr, B и Mo; вторая фаза (структурные составляющие 5–8) содержит Cr, Ti, B и Mo. Структурные составляющие 9, 10 содержат Cr, Al, O и Ti. Микрошлиф продукта, полученного при $\alpha = 20\%$ (рис. 5, б), также показывает, что продукт содержит две фазы: первая — основа продукта содержит Cr, B и небольшое количество Al и Ti (структурная составляющая 1), вторая фаза содержит Cr, Ti и B (структурные составляющие 2–4).

Из результатов термодинамического расчета и экспериментальных данных следует, что изменение скорости горения и полнота выхода металлической фазы в слиток хорошо согласуются с изменением расчетной температуры горения (рис. 2, 3). Снижение тем-

пературы горения уменьшает время «жизни» расплава и приводит к снижению выхода целевого продукта.

В полученных материалах CrB_2 является основной фазой, в которой равномерно распределены зерна титано-хромового борида. При $\alpha = 10\%$ (рис. 5, а) присутствуют включения оксидной фазы Al_2O_3 (структурные составляющие 9, 10). На микроструктуре образца при $\alpha = 20\%$ (рис. 5, б) видно, что зерна титано-хромового борида более равномерно распределены по образцу и нет включений оксидной фазы Al_2O_3 . Это объясняется более высокой температурой горения за счет использования (20%) высокоэкзотермической добавки CaO_2/Al . В результате увеличилось время «жизни» расплава и полнота реагирования восстановленного титана с бором, а также увеличилась взаимная растворимость боридов хрома и титана.

Выводы

Разработаны основы научного подхода для синтеза методом СВС-металлургии литых композиционных материалов в системе Cr–Ti–B с использованием хромата кальция в качестве хромосодержащего агента. Смеси способны к горению до $\alpha = 20\%$, предел фазоразделения наступает при $\alpha = 15\%$. С ростом α

скорость горения смеси убывает, а выход металлического (целевого) продукта проходит через максимум. Продуктом автоволнового химического превращения смеси является литой материал, четко разделенный на два слоя: целевой и оксидный. Введение в смесь высокоэкзотермической добавки $\text{CaO}_2 + \text{Al}$ позволило расширить предел фазоразделения до $\alpha = 20\%$. Изучены структура и фазовый состав целевых продуктов, полученных при различных содержаниях исходных компонентов. Полученный продукт представляет собой композиционный материал на основе диборида хрома с равномерно распределенными включениями титано-хромового борида.

Благодарности

Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-08-00804.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Милосердов Павел Александрович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2587-0067>

Горшков Владимир Алексеевич, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8845-4717>

Сачкова Нина Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7199-6832>

Хоменко Наталья Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9388-7365>

Милосердова Ольга Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9311-6170>

Список литературы

- [1] *Motomazawa A., Telle R.* X-ray diffraction study of TiB_2 , W_2B_4 , and CrB_2 at high temperatures // *Vacuum*. 2019. V. 167. P. 577–585. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.06.036>
- [2] *Jordan L. R., Betts A. J., Dahm K. L., Dearnley P. A., Wright G. A.* Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel // *Corrosion Sci.* 2005. V. 47. N 5. P. 1085–1096. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.018>
- [3] *Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975. С. 240–248.
- [4] *Iizumi K., Kudaka K., Maezawa D., Sasaki T.* Mechanochemical synthesis of chromium borides // *J. Ceram. Soc. Japan*. 1999. V. 107. N 1245. P. 491–493. <https://doi.org/10.2109/jcersj.107.491>
- [5] *Evtushok T. M., Grigor'ev O. N., Kostenko A. D., Zhunkovskii G. L., Kotenko V. A., Mazur P. V.* Tribological properties of composite materials based on refractory titanium compounds // *Powder Metallurgy Metal Ceram.* 2005. V. 44. N 7–8. P. 353–357. <https://doi.org/10.1007/s11106-005-0102-6>
- [6] *Murthy T. S. R. Ch., Sonber J. K., Sairam K., Bedse R. D., Chakarvartty J. K.* Development of refractory and rare earth metal borides & carbides for high temperature applications // *Mater. Today: Proceedings*. 2016. V. 3. N 9. P. 3104–3113. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.09.026>
- [7] *Арестов О. В., Ружницкая Е. В.* Высокотемпературный механохимический синтез двойного борида титана-хрома $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ // *Вестник инженерной школы ДВФУ*. 2012. № 4 (13). С. 20–26.
- [8] *Горшков В. А., Юхвид В. И.* Труды 3-й Международ. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологические чистые технологии производства и утилизации изделий». Казивели; Пониловка, 2004. С. 220–221.
- [9] *Shcherbakov V. A., Gryadunov A. N., Sachkova N. V., Samokhin A. V.* Combustion synthesis of composites based on titanium and chromium borides // *Lett. Mater.* 2015. V. 5. N 1. P. 20–23. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-1-20-23>
- [10] *Ziemnicka-Sylwester M.* Ceramic matrix composites in Ti–B–Cr and Ti–B–Nb systems fabricated «in situ» by self-propagating high-temperature synthesis // *Ceram. Mater. Energy Applications IV*. 2014. V. 35. N 7. P. 127–138. <https://doi.org/10.1002/9781119040323.ch12>
- [11] *Xu Q., Zhang X. H., Han J. C., He X. D.* Large-scale $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ –Cu composite by combustion synthesis // *Key Eng. Mater.* 2007. V. 280–283. P. 1441–1444. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.280-283.1441>
- [12] *Andreev D. E., Sanin V. N., Yuhvid V. I., Kovalev D. Yu.* Regular features of combustion of $\text{CaO}_2/\text{Al}/\text{Ti}/\text{Cr}/\text{B}$ hybrid mixtures // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2011. V. 47. N 6. P. 671–676. <https://doi.org/10.1134/S0010508211060074>
- [13] *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. С. 309–356.

- [14] *Salnikow K. Zhitkovich A.* Genetic and epigenetic mechanisms in metal carcinogenesis and cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium // *Chem. Res. Toxicol.* 2008. V. 21. P. 28–44. <https://doi.org/10.1021/tx700198a>
- [15] *Miloserdov P. A., Yukhvid V. I., Gorshkov V. A., Ignat'eva T. I., Semenova V. N., Shchukin A. S.* Combustion and autowave chemical transformations of a highly exothermic $\text{CaCrO}_4/\text{Al}/\text{B}$ mixture // *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* 2017. V. 53. N 6. P. 665–668. <https://doi.org/10.1134/S0010508217060065>
- [16] *Miloserdov P. A., Yukhvid V. I., Gorshkov V. A., Kovalev I. D., Miloserdova O. M.* Aluminothermic SHS in $\text{CaCrO}_4\text{--Al--C}$ mixtures under nitrogen pressure // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2018. V. 27. N 2. P. 123–126. <https://doi.org/10.3103/S1061386218020139>
- [17] *Shiryaev A. A.* Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 1995. V. 4. N 4. P. 351–362.
-