

УДК 621.762 : 620.22–419.8 : 66.091.3

Особенности горения и структурообразования керамических материалов в системе Cr–Al–Si–B

© 2014 г. Ю. С. Погожев, А. Ю. Потанин, Е. А. Левашов, Д. Ю. Ковалев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Научно-учебный центр (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 03.04.14 г., доработана 21.04.14 г., подписана в печать 22.04.14 г.

Ю. С. Погожев – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

А. Ю. Потанин – аспирант НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Е. А. Левашов – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Д. Ю. Ковалев – канд. техн. наук, зав. лабораторией ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Работа посвящена исследованию кинетики СВС-процесса, стадийности химических превращений и структурообразования керамических материалов в многокомпонентной системе Cr–Al–Si–B. Изучено влияние состава реакционной смеси и начальной температуры на скорость и температуру горения, уровень которых снижается при повышении концентрации Al. При этом увеличение начальной температуры СВС-процесса приводит к прямо пропорциональному росту указанных показателей, что свидетельствует о едином механизме горения для каждого отдельного состава, когда стадийность химических реакций образования продуктов не меняется. Кроме того, при большем количестве Al возрастает доля эвтектического расплава Al–Si и лимитирующей стадией процесса горения становится растворение частиц Cr в нем, что обуславливает уменьшение эффективной энергии активации от 291 до 109 кДж/моль. Изучена стадийность химических превращений в волне горения и сделано предположение о механизме структурообразования. Первоначально в зоне прогрева происходит контактное плавление эвтектики Al–Si с последующим формированием реакционной поверхности путем растекания расплава по поверхности частиц Cr и B, а затем насыщение расплава этими элементами с дальнейшей кристаллизацией зерен CrB и Cr(Si, Al)₂. В областях, обогащенных Cr и B и обедненных расплавом, синтез CrB может протекать по механизму твердофазного взаимодействия с участием газотранспортной реакции. Методом динамической дифрактографии установлено последовательное образование моноборида CrB, а затем силицида Cr₅Si₃ или алюмосилицида хрома Cr(Si, Al)₂. По технологии силового СВС-компактирования получены керамические мишени для магнетронного напыления многокомпонентных покрытий.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), кинетика и механизмы горения, фазообразование, керамические материалы, бориды и силициды хрома.

The work was devoted to investigation of kinetics of SHS-process, staging of chemical transformations and structure formation of ceramic materials in multicomponent Cr–Al–Si–B system. An influence of reactionary mixture composition and initial temperature of the SHS-process on the combustion temperature and rate was investigated. The values of that parameters decreases during increasing of Al concentration. Increasing of the initial temperature of SHS-process leads to directly proportional growth of said indices, suggesting the single combustion mechanism for each composition, when staging of chemical reaction of synthesis products formation is not change. Besides, increase of Al content leads to increase of portion of Al–Si eutectic melt, and dissolving of Cr particles in this melt becomes a limiting stage of the combustion process, which leads to decrease of effective activation energy values from 291 to 109 kJ/mole. The staging of chemical transformations in the combustion wave was investigated and an assumption about mechanism of structure formation was made. Initially, in the preheating zone a contact melting of Al–Si eutectic occurs with subsequent formation of the reactionary surface by spreading of the melt on the surface of Cr and B particles. Then the melt is saturated with these elements with further crystallization of CrB and Cr(Si, Al)₂ grains. In the areas enriched by Cr and B and depleted by melt the formation of CrB may occur by a mechanism of solid-phase interaction involving gas-transport reactions. Sequenced formation of monoboride CrB, and then silicide Cr₅Si₃ or aluminosilicide of Cr Cr(Si, Al)₂ was established by means of dynamic diffraction method. Ceramic targets for magnetron deposition of multicomponent coatings were produced by forced SHS pressing technology.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), kinetics and combustion mechanisms, phase formation, ceramic materials, borides and silicides of chromium.

Введение

На протяжении последних лет во всем мире активно ведется разработка новых многофункциональных покрытий [1–3] для промышленного применения в таких отраслях, как машиностроение, авиационное и ракетно-космическое двигателестроение, инструментальное производство и др.

Использование защитных покрытий, сочетающих в себе одновременно высокую твердость, стойкость к абразивному износу [4], жаро- и коррозионную стойкость, высокую термическую стабильность [5], а также относительно низкий коэффициент трения [6], позволит резко повысить эксплуатационные характеристики различных изделий и продлить их срок службы. В качестве защитных

слоев на поверхности ответственных узлов и деталей широко применяются многокомпонентные покрытия на основе боридов, силицидов, алюминидов и нитридов переходных металлов, которые обладают превосходными химическими, механическими и трибологическими свойствами. Введение в состав покрытия таких элементов, как Cr, Al и Si, позволяет добиться сочетания высокой термической стабильности и стойкости к окислению при повышенных температурах [5, 7]. Важным фактором увеличения долговечности изделий является обеспечение высокой твердости и износостойкости при относительно низком коэффициенте трения. Поэтому крайне актуальна задача по разработке фундаментальных основ синтеза твердых износостойких покрытий с высокой термической стабильностью при температурах свыше 1000 °С, жаро- и коррозионной стойкостью.

Одним из распространенных ионно-плазменных методов осаждения является магнетронное распыление [8]. Применение в качестве многокомпонентных мишеней-катодов нового класса композиционных керамик на основе боридов, силицидов и алюминидов хрома, в составе которых уже имеются все необходимые элементы, позволит существенно упростить процесс магнетронного распыления, увеличить однородность покрытий по составу, повысить воспроизводимость результатов, сократить время осаждения. Технологии порошковой металлургии [9] зачастую не дают возможность получать такие сложные по составу многокомпонентные композиции, поэтому прибегают к методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [10–12], а именно к технологии силового СВС-компактирования. Одной из наиболее актуальных задач в области СВС композиционных керамических материалов является исследование закономерностей и механизмов горения, процессов фазо- и структурообразования в волне горения, так как знания в данной области необходимы для эффективного управления структурой и свойствами материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей протекания процесса СВС в системе Cr–Al–Si–B, стадийности химических превращений и структурообразования продуктов синтеза, перспективных для магнетронного напыления квазиаморфных жаростойких покрытий.

1. Материалы и методы исследований

В качестве исходных реагентов использовали порошки хрома марки ПХ-1С, алюминия марки АСД-1, черного бора марки Б-99А и кремния, полученного разломом монокристаллов КЭФ-4.5 ориентации 100. Составы реакционных смесей рассчитывали в предположении полного химического превращения по уравнению

$$50\%(5\text{Cr} + 3\text{Si}) + X\%(4\text{Cr} + 9\text{Al}) + (50 - X)\%(\text{Cr} + 2\text{B}). \quad (1)$$

Параметр зашихтовки X выбран равным 15, 30 и 40 из расчета образования соединений Cr_5Si_3 , CrB_2 и Cr_4Al_9 в количестве 50, 10–35 и 15–40 % соответственно, что обеспечивает получение необходимого элементного состава продуктов синтеза для их последующего распыления.

В системах Cr–Si и Cr–Al соединения Cr_5Si_3 и Cr_4Al_9 имеют наибольший тепловой эффект образования ($-\Delta H_{298}^0$), равный 326,6 и 135,7 кДж/моль [13] соответственно, что весьма важно для протекания СВС-процесса. Энтальпия образования диборида хрома CrB_2 ($-\Delta H_{298}^0 = 126,4$ кДж/моль) несколько выше таковой для моноборида CrB ($-\Delta H_{298}^0 = 105,2$ кДж/моль) [14], также диборид обладает максимальной температурой плавления и лучшими показателями жаро- и термостойкости среди соединений в системе Cr–B [15].

В табл. 1 приведены составы порошковых смесей, их аддитивные плотности ($\rho_{\text{адд}}$), а также рассчитанные с помощью программного обеспечения THERMO [11–13] адиабатические температуры горения ($T_{\text{г}}^{\text{ад}}$). Видно, что с ростом параметра X температура горения уменьшается.

Перед смешением исходные порошки просушивали в сушильном шкафу при температуре 90 °С. Реакционные смеси готовили в шаровой вращающейся мельнице, оснащенной стальными барабанами. Размельченными телами служили твердосплавные шары. Для предотвращения налипания алюминия на шары и стенки барабана

Таблица 1. Состав шихтовых смесей

X	$\rho_{\text{адд}}$, г/см ³	$T_{\text{г}}^{\text{ад}}$, К	Содержание исходного компонента, мас.%			
			Cr	Al	Si	B
15	4,47	1596	69,4	8,1	12,0	10,5
30	4,36	1342	65,8	16,2	12,0	6,0
40	4,29	1151	63,4	21,6	12,0	3,0

применяли мокрое смешение в изопропиловом спирте, после которого смесь просушивали в герметичном циклоне с конденсатором пара.

Изучение влияния начальной температуры (T_0) реакционной смеси на температуру (T_r) и скорость (U_r) горения проводили с использованием лабораторного исследовательского СВС-реактора по стандартной методике [11, 12] на цилиндрических образцах диаметром 10 мм и высотой 15 мм с относительной плотностью 60 %. Температуру горения измеряли с помощью W-Re-термопары BP5/BP20, для установки которой в образце просверливали отверстие глубиной ~4 мм и диаметром 2 мм. Скорость горения определяли методом скоростной видеосъемки посредством камеры «Panasonic WV-VL600» при 15-кратном увеличении изображения.

Методом динамического рентгеноструктурного анализа исследовали стадийность фазовых превращений в волне горения. Для покадровой съемки рентгенограмм применяли однокоординатный позиционно-чувствительный детектор ЛКД-4 [16]. Регистрацию дифракционной картины осуществляли в интервале углов 25–60° по шкале 2θ [17], так как именно в этом диапазоне у исходных, предполагаемых промежуточных и конечных продуктов реакции наблюдаются сильные дифракционные максимумы.

Для изучения динамики структурных превращений в волне горения использовали хорошо известный метод закалки фронта горения в медном клине (угол при вершине 5°) [18] с последующим проведением электронно-микроскопического и локального микрорентгеноспектрального (МРСА) анализов характерных участков остановленного фронта горения (ОФГ) с применением сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N», оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Данный микроскоп также использовался для анализа микроструктуры компактных образцов.

Фазовый состав продуктов горения изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с применением монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемку вели в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10 \div 110^\circ$ с шагом съемки $0,1^\circ$ при экспозиции на каждую точку 4 с. Полученные спектры обрабатывали с использованием картотеки JCPDS и специального пакета программ, разработанного в НИТУ «МИСиС» [19].

Для получения компактных керамических образцов проводилась оптимизация технологических режимов силового СВС-компактирования [11] – времени задержки прессования после окончания горения, времени выдержки горячих продуктов синтеза под давлением, а также давления прессования.

2. Результаты исследований и их обсуждение

2.1. Исследование макрокинетики процесса горения

Полученные экспериментальные зависимости T_r и U_r от начальной температуры T_0 в системе Cr–Al–Si–B с разным параметром X представлены на рис. 1. При $T_0 = 293$ К инициировать горение удалось лишь в смеси с $X = 15$, температура горения которой составила 1513 К, что несколько ниже адиабатической для данного состава $T_r^{\text{ад}} = 1596$ К (см. табл. 1). Как правило, это связано с неполным химическим превращением в зоне горения реальной гетерогенной системы и тепловыми потерями

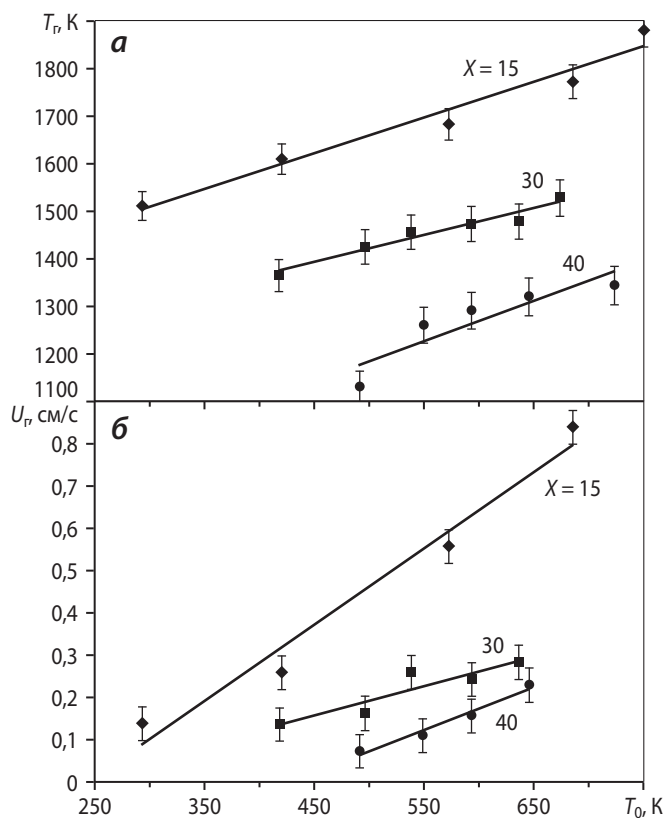


Рис. 1. Экспериментальные зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры для исследуемых составов с $X = 15, 30$ и 40

на прогрев окружающей среды. Для инициирования СВС-реакции в остальных составах при $X = 30$ и 40 потребовался дополнительный нагрев до $T_0 = 420$ и 490 К соответственно. Полученные зависимости $T_r(T_0)$ и $U_r(T_0)$ имеют линейный характер, что характерно для СВС-процессов, при которых не происходит полного расплавления продуктов. Линейность зависимостей свидетельствует о том, что с ростом T_0 в интервале значений $290\text{--}750$ К стадийность экзотермических химических реакций образования боридов, силицидов и алюминидов хрома не меняется. Однако как протекают эти реакции, параллельно или последовательно, будет показано ниже.

Из рис. 1 видно, что с ростом параметра зашихтовки X от 15 до 40, т. е. с увеличением концентрации алюминия и уменьшением содержания бора в реакционной смеси, снижаются значения T_r и U_r . Также меняется угол наклона этих зависимостей, что связано с разницей значений эффективной энергии активации процесса горения ($E_{эфф}$), при котором СВС-реакции могут протекать как в твердой фазе, так и через расплав.

Изменяя температуру горения (с помощью предварительного подогрева исходной смеси или путем ее разбавления инертным продуктом) и измеряя скорость распространения волны горения, можно определить $E_{эфф}$ [11, 12]. В упрощенном виде ее рассчитывали по формуле $E_{эфф} = 2Rt\text{tg}\alpha$, где R – универсальная газовая постоянная, $\text{tg}\alpha$ находили графически путем спрямления в полулогарифмических координатах зависимости $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$ (рис. 2). Уравнения прямых, описывающих полученные экспериментальные зависимости, и значения $E_{эфф}$ для изучаемых составов представлены в табл. 2.

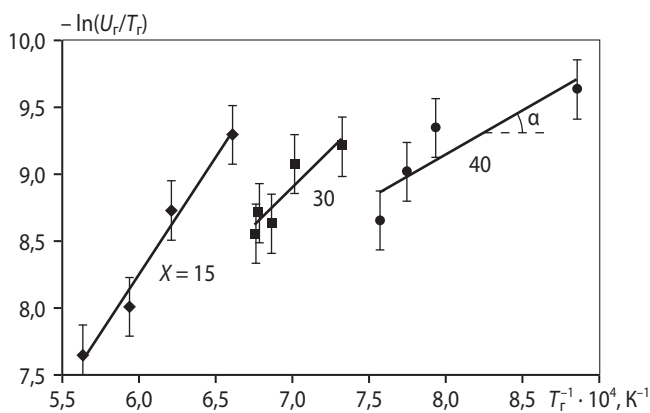


Рис. 2. Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения смесей составов с $X = 15, 30$ и 40

Таблица 2. Эффективная энергия активации процесса горения

X	Уравнение	$E_{эфф}$, кДж/моль
15	$y = 1,751x - 2,250$	291
30	$y = 1,140x + 0,914$	190
40	$y = 0,658x + 3,882$	109

Из рис. 2 видно, что с изменением состава реакционных смесей происходит изменение угла наклона прямых α , а следовательно, значения эффективной энергии активации процесса горения также будут различны. Известно, что для смесей, рассчитанных на синтез интерметаллидов и силицидов, величина $E_{эфф} = 100\div 200$ кДж/моль [20], что заметно ниже таковой для процесса горения с образованием боридов – $300\div 400$ кДж/моль [20]. Для реакционной смеси с параметром $X = 15$ значение $E_{эфф}$ составляет 291 кДж/моль, а для смеси с $X = 40$ имеем $E_{эфф} = 109$ кДж/моль. Подобное изменение энергии активации связано с различиями в механизме горения. Можно предположить, что для состава с минимальной долей алюминия ($X = 15$), а следовательно, наименьшим содержанием расплава в зоне горения определяющими являются твердофазные и газотранспортная реакции Cr с Si , B и B_2O_2 [11, 21], протекающие с образованием силицидов и боридов хрома. При этом лимитирующей стадией процесса является реакционная диффузия и значение $E_{эфф}$ максимально (291 кДж/моль). При содержании алюминия в исходной смеси, соответствующем $X = 40$, количество жидкой фазы в зоне горения увеличивается, и определяющим становится взаимодействие частиц хрома с расплавом алюминия или эвтектики $L \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Si})$, образующейся при температуре 850 К [22]. Это приводит к снижению $E_{эфф}$ до 109 кДж/моль. С ростом доли расплава химическое взаимодействие хрома с алюминием, кремнием и бором протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

2.2. Результаты экспериментов по закалке фронта горения

Поскольку при комнатной температуре инициировать горение удалось только в смеси с параметром зашихтовки $X = 15$, то эксперименты по закалке фронта горения и динамическому рентгеноструктурному анализу проводились только для данного состава.

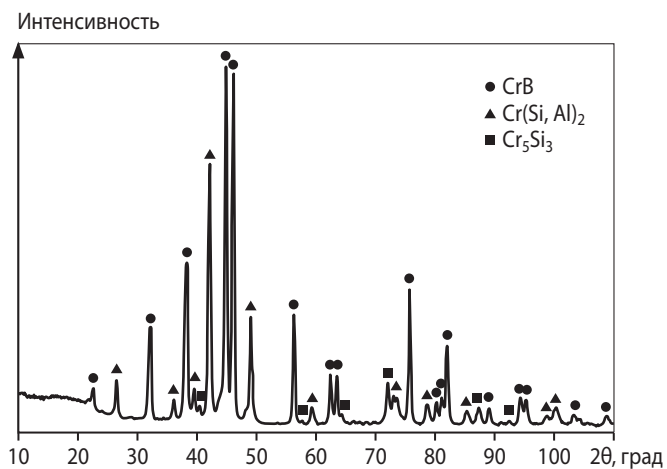


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов синтеза, полученных при $X = 15$

Для выявления фазового состава конечного СВС-продукта и прецизионного определения углов дифракционных линий фазовых составляющих выполнен РФА остывшего образца. С целью исключения самостоятельных линий оксидных фаз, находящихся на поверхности, съемку спек-

тров проводили с отшлифованной на глубину ~ 5 мм стороны. Из представленной на рис. 3 дифрактограммы видно, что конечный продукт состоит из трех фаз: CrB, Cr(Si, Al)₂ и Cr₅Si₃.

Результаты экспериментов по закалке волны горения с последующим микрорентгеноспектральным анализом характерных зон остановленного фронта горения (ОФГ) позволили представить динамику структурных превращений в исследуемой системе. Микроструктуры ОФГ образца, снятые на различных участках закаленного фронта, показаны на рис. 4. В табл. 3 приведены данные локального МРСА в характерных зонах ОФГ: исходная шихта (см. рис. 4, а); фронт горения (δ^1 – δ^3); зона горения (в); зона догорания (з); конечный продукт (д).

Рассмотрим особенности каждой из зон ОФГ. Структура исходной смеси (см. рис. 4, а) включает в себя темно-серые частицы Al округлой формы, темно-серые частицы Si осколочной формы, светлые частицы Cr округлой формы и высокодисперсные частицы В, находящиеся в темно-серой матрице.

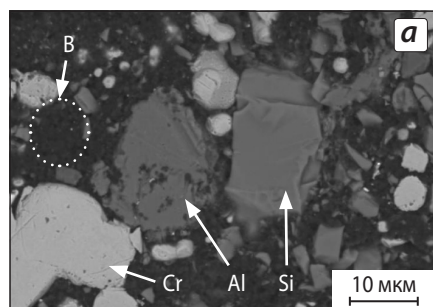


Рис. 4. Микроструктуры ОФГ смеси состава с $X = 15$, снятые в различных участках закаленного образца
а – исходная шихта; δ^1 – δ^3 – фронт горения; в – зона горения; з – зона догорания; д – конечный продукт

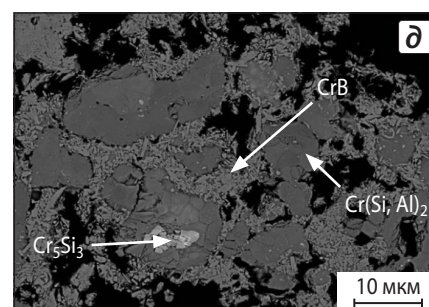
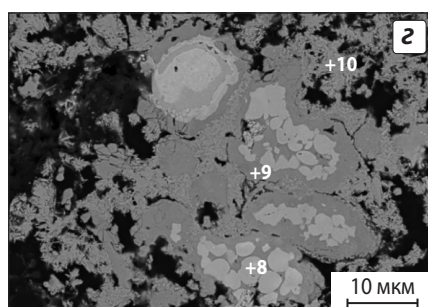
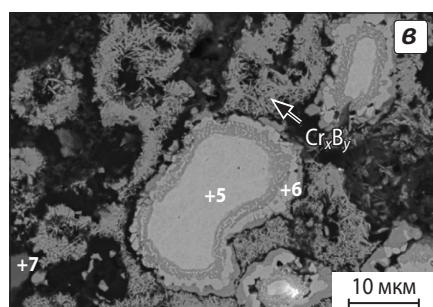
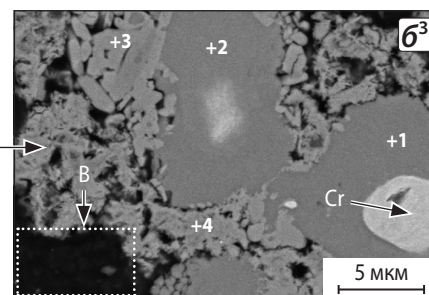
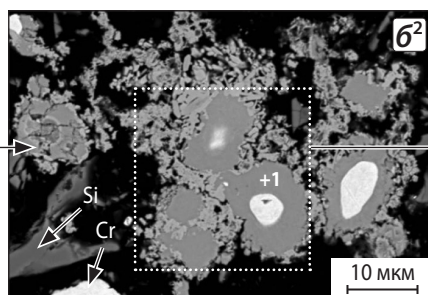
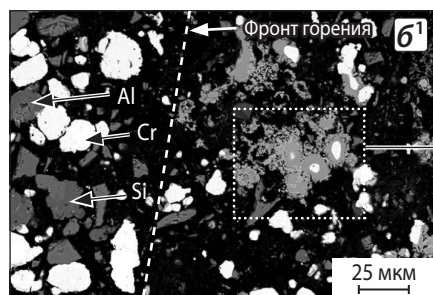


Таблица 3. Элементный анализ ОФГ образца состава с $X = 15$

Точка	Содержание, ат.%			
	Cr	Al	Si	B
1	21,5	70,1	8,4	–
2	25,8	65,5	8,7	–
3	34,3	20,8	44,9	–
4	55,2	27,1	1,3	16,4
5	100,0	–	–	–
6	62,9	1,8	35,3	–
7	–	–	100,0	–
8	61,7	1,9	36,4	–
9	35,1	17,7	47,3	–
10	65,7	10,5	1,0	22,8

На рис. 4, b^1 показана микроструктура закаленного фронта горения. Слева от видимой линии фронта находится зона прогрева с еще не прореагировавшими частицами исходных реагентов. Справа от линии расположена зона горения, в которой в условиях контактного плавления при температуре 850 К частицы Al и Si образуют расплав эвтектического состава (Al–12,2ат.%Si) [23], который растекается по поверхности частиц хрома, одновременно с ним реагируя. Далее, по мере протекания химического взаимодействия хрома с алюминием и кремнием, температура увеличивается, что приводит к дальнейшему росту доли жидкой фазы, а хром диффундирует в образующийся расплав.

Для определения фаз, формирующихся в волне горения, был проведен МРСА характерных областей фронта горения (рис. 4, b^2 и b^3). В точках 1 и 2 (рис. 4, b^3) состав закаленного расплава схожий и содержит 22–25 ат.% Cr, что подтверждает прямое растворение частиц хрома в расплаве без образования на границе раздела диффузионного барьера в виде твердой прослойки продукта. Этот факт хорошо объясняет более чем двукратное уменьшение эффективной энергии активации с ростом доли расплава.

На границе с закаленным расплавом (рис. 4, b^3) можно выделить две образующиеся фазы. Первая (т. 3) – крупнозернистая, с размером зерен в несколько микрометров, по составу близкая к фазе алюмосилицида хрома $Cr(Si, Al)_2$, которая присутствует в составе конечных продуктов (см. рис. 3). Вторая (т. 4) – высокодисперсная фаза, состоящая в основном из Cr, B и Al. При этом метод МРСА не

дает точную количественную оценку концентрации бора. Поэтому можно сделать предположение о том, что высокодисперсной фазой является борид хрома Cr_xB_y , без уточнения его стехиометрии.

Вероятно, взаимодействие хрома с бором протекает в эвтектическом расплаве, когда высокодисперсный бор проникает в расплав. С ростом температуры до T_r (1513 К) растворимость Cr и B в Al повышается до ~25 и ~15 ат.% соответственно [23]. Наличие незначительного количества Si в т. 4 реагирующей системы (см. табл. 3, рис. 4, b^3) связано с гетерогенностью смеси. В этой области подструктуры химическое взаимодействие Cr с B (особенно при малых X) может протекать как через расплав алюминия, так и по механизму твердофазной диффузии с участием газотранспортной реакции, активную роль в которой играет кислород, обеспечивая массоперенос B в виде B_2O_2 к поверхности частиц Cr [21, 24, 25].

На рис. 4, b показана следующая стадия структурирования в зоне горения – появление вокруг частицы хрома (т. 5) кольцевой области, отличающейся по химическому составу от $Cr(Si, Al)_2$. Данное кольцо светло-серого цвета (т. 6) толщиной ~2 мкм по своему элементному составу соответствует химическому соединению Cr_5Si_3 . Этот силицид хрома является наиболее термодинамически выгодным соединением в системе Cr–Si, образуется при растворении хрома в расплаве на основе алюминия, обогащенном кремнием. На данной стадии в зоне горения можно наблюдать зерна игольчатой формы, соответствующие бориду хрома Cr_xB_y .

На рис. 4, z представлена микроструктура, формируемая за фронтом горения в зоне дореагирования (догорания). Светлые округлые зерна (т. 8), по данным МРСА, в основном состоят из Cr и Si, соотношение между которыми близко к фазе Cr_5Si_3 . Помимо этого на данной стадии образуется связанная темно-серая матрица, элементный состав которой соответствует соединению $Cr(Si, Al)_2$ (т. 9). На границе между зернами матрицы расположены игольчатые зерна бориды хрома со средним размером < 1 мкм. Следует отметить, что по данным МРСА содержание Al в т. 10, где сосредоточены игольчатые зерна бориды хрома, уменьшилось в 2,5 раза по сравнению с зоной, соответствующей фронту горения (т. 4).

По мере приближения к зоне конечного продукта происходит выравнивание химического состава

ва. Из рис. 4, д видно, что продукт горения является трехфазным и состоит из зерен борида хрома Cr_xB_y (Al ~2,4 ат.%) размером ~1 мкм, равномерно распределенных в серой матрице алюмосилицида хрома $\text{Cr}(\text{Si}, \text{Al})_2$, и небольшого количества светло-серой фазы силицида хрома Cr_5Si_3 . Результаты микроструктурных исследований ОФГ образца в зоне конечных СВС-продуктов хорошо коррелируют с результатами РФА (см. рис. 3). При этом конечной фазой на основе хрома и бора является моноборид CrB .

Исходя из полученных представлений сделано предположение о механизме и стадийности структурообразования в волне горения смеси $\text{Cr}-\text{Al}-\text{Si}-\text{B}$. Первоначально в зоне прогрева происходит контактное плавление эвтектики $\text{Al}-\text{Si}$ с последующим формированием реакционной поверхности путем растекания расплава по частицам хрома и бора. Затем наблюдается насыщение расплава хромом и бором с дальнейшей кристаллизацией из расплава зерен $\text{Cr}(\text{Si}, \text{Al})_2$ и Cr_xB_y . В местах, обогащенных кремнием, уже в зоне горения образуются зерна фазы Cr_5Si_3 . Наряду с этим в областях, обогащенных хромом и бором и обедненных кремнием и алюминием, формирование борида хрома Cr_xB_y может протекать по механизму твердофазного взаимодействия с участием газотранспортной реакции. Остается невыясненной лишь стехиометрия первичной фазы борида хрома.

2.3. Результаты динамического рентгеноструктурного анализа

В связи с методическими ограничениями применяемой в работе установки динамической дифрактографии (ДД) (не предусмотрено устройство предварительного подогрева шихты перед иницированием горения) исследование проводили на составе с $X = 15$ при $T_0 = T_{\text{комн}}$. Эксперименты выполнены в атмосфере гелия, что препятствует образованию оксида хрома Cr_2O_3 на поверхности образца в процессе горения. Время экспозиции единичной рентгенограммы составляло 0,25 с. Результаты показаны на рис. 5 в виде выборочной последовательности дифрактограмм, снятых при сгорании образца, что позволило представить следующую картину эволюции кристаллической структуры исходных реагентов и продуктов синтеза в процессе СВС.

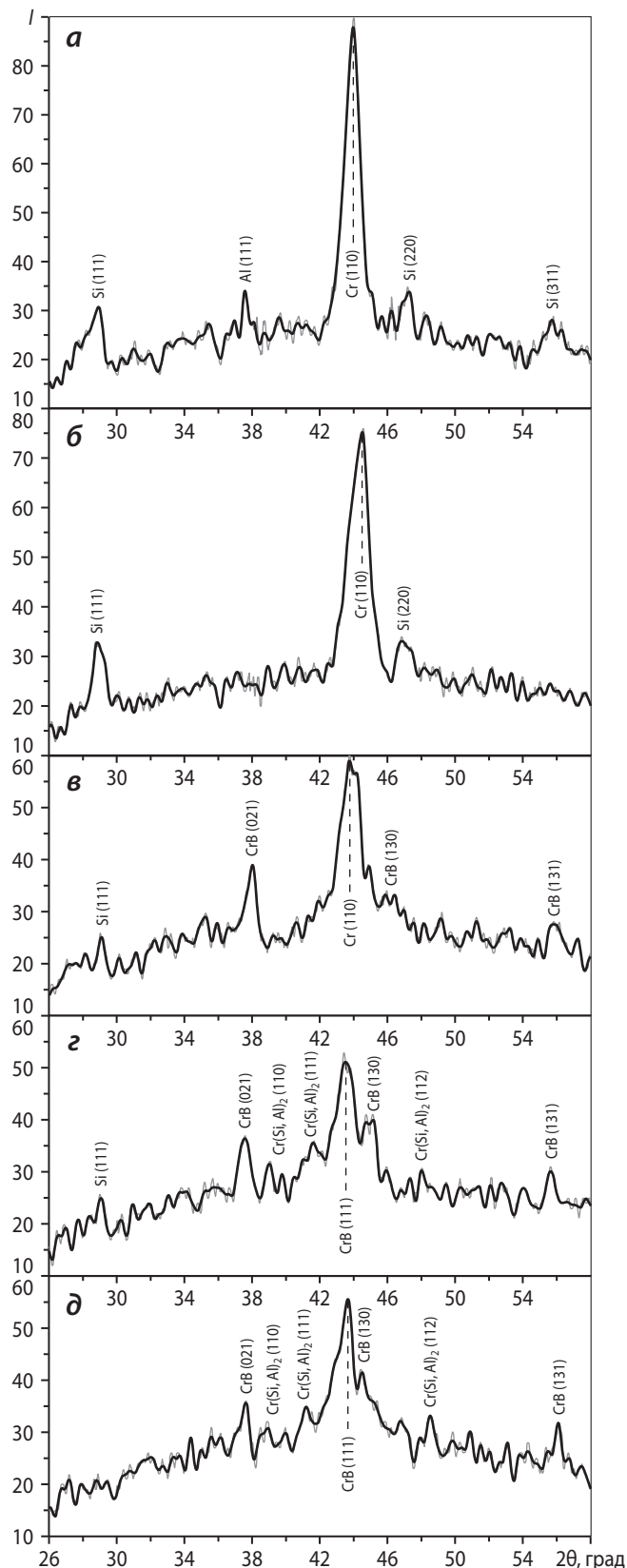


Рис. 5. Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования процесса горения состава с $X = 15$
 t , с: 0 (а), 0,25–1,50 (б), 1,75–2,50 (в), 2,75–3,75 (г), 4,00 (д)

Дифрактограмма исходной смеси ($\tau = 0$ с) приведена на рис. 5, а. Непосредственно после прохождения фронта горения через $\tau = 0,25$ с (рис. 5, б) на дифрактограмме исчезают пики Al (111) и Si (311), а также уменьшается интенсивность пиков Si в направлениях (111) и (220), что свидетельствует о расплавлении алюминия и, частично, кремния в результате эвтектической реакции.

Спустя 1,75 с на дифрактограмме (рис. 5, в) появляются линии моноборида хрома CrB, соответствующие кристаллографическим направлениям (021), (130) и (131), т. е. в первую очередь протекает химическая реакция хрома с бором, возможные механизмы которой описаны выше. Наряду с этим на данной дифрактограмме присутствуют линии нерасплавившихся исходных компонентов Si (111) и Cr (110). Самостоятельные линии химического соединения $\text{Cr}(\text{Si}, \text{Al})_2$ в направлениях (110), (111) и (112) возникают спустя 2,75 с после прохождения фронта горения (рис. 5, г). Окончательный состав продуктов реакции (рис. 5, д) формируется к моменту $\tau = 4,00$ с и содержит моноборид хрома CrB и тройное соединение $\text{Cr}(\text{Si}, \text{Al})_2$. Фазу силицида хрома Cr_5Si_3 , идентифицированную методом РФА в составе

конечного СВС-продукта (см. рис. 3) и зафиксированную в микроструктуре ОФГ (рис. 4, д), методом ДД обнаружить не удалось. Причиной могло быть отсутствие в анализируемой плоскости горящего образца, попадающей в зону ДД-исследования, области с избытком кремния, что вовсе не означает отсутствие этой фазы в продуктах горения. Просто зерна Cr_5Si_3 залегают в глубине образца на некотором расстоянии от поверхности, не видимом для ДД. Кроме того, полученный результат может быть связан со слишком коротким временем экспозиции (0,25 с) при ДД, которого недостаточно для появления самостоятельных линий фазы Cr_5Si_3 на дифрактограмме, либо их интенсивность настолько мала, что они практически неразличимы с фоном.

Таким образом, в процессе горения смеси с $X = 15$ первичной фазой является CrB, а фаза на основе силицида и алюминида хрома $\text{Cr}(\text{Si}, \text{Al})_2$ формируется спустя ~ 1 с.

Согласно вышеприведенным наблюдениям и анализам, механизм и стадийность формирования соединений CrB, $\text{Cr}(\text{Si}, \text{Al})_2$, Cr_5Si_3 в системе Cr–Al–Si–B можно представить в виде феноменологической схемы, приведенной на рис. 6.

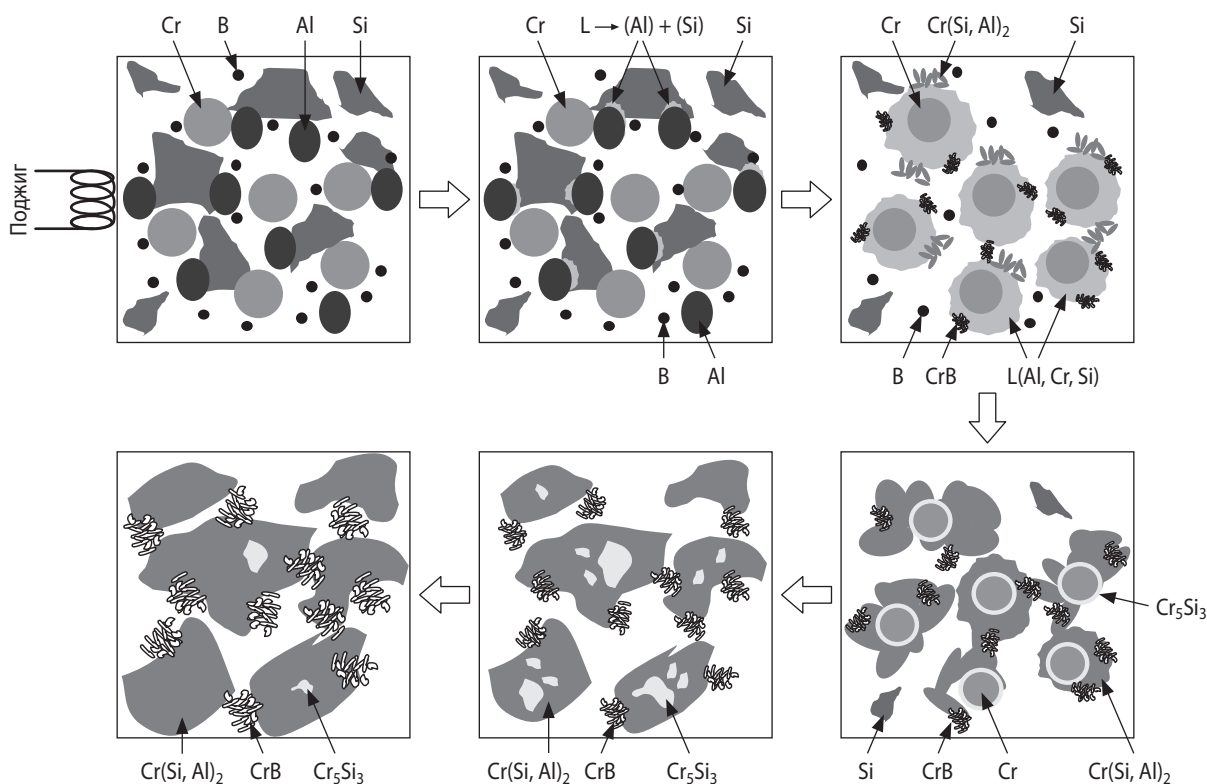


Рис. 6. Схематическое изображение модели для механизма СВС-реакции в смеси Cr–Al–Si–B состава с $X = 15$

2.4. Результаты исследований образцов после СВС-компактирования

Для изготовления компактных образцов керамических материалов на основе борида, силицида и алюминида хрома применяли технологию силового СВС-компактирования [11]. В связи с недостаточным тепловыделением при горении экспериментальных смесей, а также для поддержания стационарного режима горения и увеличения характерного времени охлаждения продуктов синтеза с целью снижения остаточной пористости использовали «химическую печь» (смесь порошков Ti, B и C), позволяющую повысить начальную температуру T_0 . Фазовый состав полученных образцов приведен в табл. 4.

Фазовый состав полученных образцов несколько отличается от расчетного и включает в себя CrB вместо CrB_2 , а также Cr_4Al_{11} или сложное тройное соединение $Cr(Si, Al)_2$ вместо Cr_4Al_9 . Вероятно, такая разница с расчетом связана с избытком хрома по отношению к бору в исследуемой системе. Это приводит к образованию моноборида хрома CrB, который, в соответствии с данными ДД, формируется в первую очередь. Появление CrB вместо расчетного CrB_2 , в свою оче-

редь, обуславливает избыток кремния и алюминия по отношению к остаточному хрому, а следовательно, образование фаз Cr_4Al_{11} или $Cr(Si, Al)_2$ с большим содержанием Al и Si. При этом следует отметить, что последующий вакуумный отжиг при температуре 900 °С в течение 2 ч не изменил фазовый состав продуктов.

Согласно результатам РФА, содержание Cr_5Si_3 в продуктах синтеза при $X = 30$ и 40 в 2 раза ниже расчетных значений. В СВС-продукте при $X = 15$ подтверждено тройное соединение $Cr(Si, Al)_2$, образующееся в результате растворения Al в дисилициде хрома $CrSi_2$ (максимальная растворимость ~25 ат.% [26]), при котором алюминий вытесняет из соединения кремний. Это соответствует результатам исследований методами ОФГ и ДД. Однако полученные значения периодов решетки для состава $CrSi_{1,58}Al_{0,42}$, который соответствует фазе $Cr(Si, Al)_2$, заметно больше табличных $a = 0,4496$ нм, $c = 0,6377$ нм (ICDD card № 89-4866 или 29-0087).

Кроме того, в составе образцов при $X = 15$ и 40 присутствует небольшое количество тройного боросилицида состава $Cr_5Si_3B_x$. Скорее всего, данное соединение образовалось в зоне дореагирования

Таблица 4. Фазовый состав компактных образцов при различных значениях параметра зашихтовки

X	Фазы									
	CrB		Cr(Si, Al) ₂		Cr ₅ Si ₃		Cr ₄ Al ₁₁		Cr ₅ Si ₃ B _x	
	Символ Пирсона									
	oC8/2		hP9/3		tI32/12		aP15/1		hP18/19	
	Параметры фазы									
	Доля, мас.%	Период решетки, Å	Доля, мас.%	Период решетки, Å	Доля, мас.%	Период решетки, Å	Доля, мас.%	Период решетки, Å	Доля, мас.%	Период решетки, Å
15	65	a = 2,972 b = 7,871 c = 2,932	27	a = 4,566 c = 6,432	-	-	-	8	a = 6,999 c = 4,762	
30	35	a = 2,974 b = 7,869 c = 2,935	-	26	a = 9,188 c = 4,648	39	a = 5,117 b = 8,947 c = 5,060 α = 9,162 β = 10,104 γ = 10,679	-	-	
40	15	a = 2,972 b = 7,872 c = 2,933	-	24	a = 9,184 c = 4,643	57	a = 5,092 b = 8,975 c = 5,038 α = 9,186 β = 10,136 γ = 10,697	4	a = 7,020 c = 4,755	

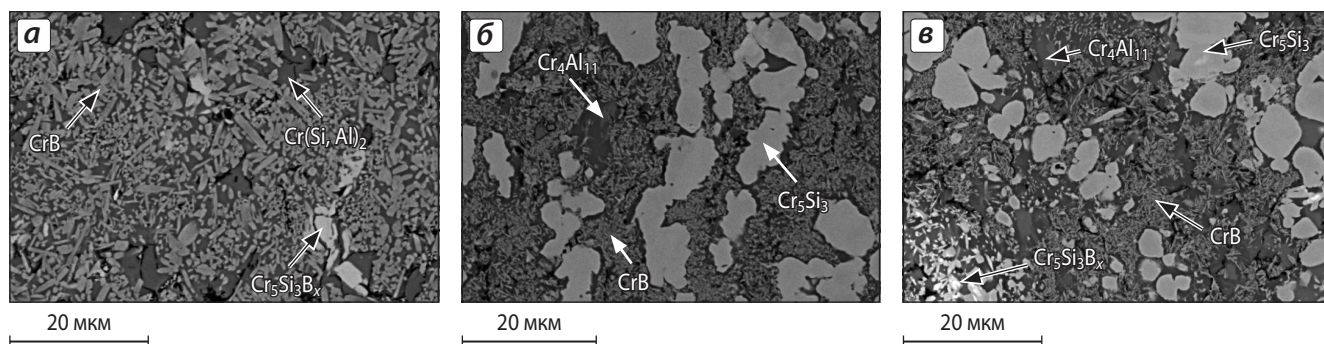


Рис. 7. Микроструктура компактной керамики для различных составов (×2000)
 $X = 15$ (а), 30 (б), 40 (в)

в результате взаимодействия борида и силицида хрома, так как при высоких температурах атомы В и Si проявляют способность к взаимозамещению [27]. Несмотря на некоторые отличия экспериментального фазового состава от расчетного, сохраняется общая тенденция: с ростом параметра зашихтовки от 15 до 40 снижается концентрация борида хрома и увеличивается доля алюминиды хрома.

На рис. 7 представлена микроструктура компактных продуктов синтеза в системе Cr–Al–Si–В. Структура образца при $X = 15$ (рис. 7, а) преимущественно состоит из зерен CrB игольчатой формы с продольным размером порядка 3–5 мкм, равномерно распределенных в связке из Cr(Si, Al)₂. Помимо этого имеются редкие включения крупных зерен Cr₅Si₃B_x.

Структура керамики при $X = 30$ (рис. 7, б) сильно отличается от образцов с $X = 15$. Видны зерна силицида хрома Cr₅Si₃ размером 4–10 мкм, поме-

щенные в матрицу Cr₄Al₁₁, которая играет роль связующей фазы вместо Cr(Si, Al)₂. При этом содержание моноборида хрома ниже.

Увеличение X до 40 (рис. 7, в) приводит к более чем 3-кратному измельчению зерен моноборида хрома CrB, концентрация которых также уменьшается, что согласуется с данными РФА. Помимо крупных зерен Cr₅Si₃ и связки Cr₄Al₁₁ в данной керамике встречается небольшое количество включений Cr₅Si₃B_x.

В результате оптимизации технологических режимов силового СВС-компактирования были получены экспериментальные дисковые мишени-катоды (рис. 8) диаметром 115 мм и толщиной 7 мм, предназначенные для магнетронного напыления перспективных покрытий [28, 29].

Выводы

1. Изучено влияние состава реакционной смеси Cr–Al–Si–В и начальной температуры на скорость и температуру горения. Показано, что увеличение параметра зашихтовки от 15 до 40 в уравнении $50\%(5Cr + 3Si) + X\%(4Cr + 9Al) + (50 - X)\%(Cr + 2B)$ приводит к уменьшению температуры горения. Значения T_r и U_r возрастают линейно с повышением начальной температуры T_0 – это свидетельствует о том, что стадийность химических реакций образования бориды, силицида и алюминиды хрома не меняется.

2. С ростом параметра зашихтовки X от 15 до 40 лимитирующей стадией становится растворение частиц хрома в эвтектическом расплаве Al–Si, что приводит к снижению эффективной энергии активации от 291 до 109 кДж/моль.

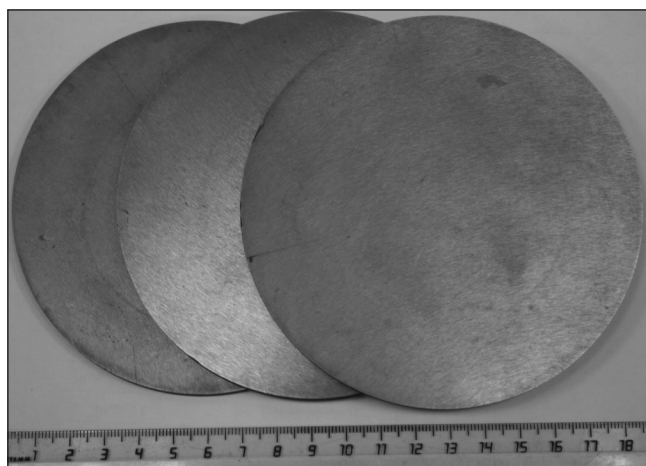


Рис. 8. Внешний вид мишеней-катодов составов с $X = 15, 30, 40$ (на фото слева направо) для магнетронного распыления

3. На примере состава с $X = 15$ методами ОФГ и ДД изучена стадийность химических превращений в волне горения. Установлено последовательное протекание химических превращений: сначала образуется моноборид хрома CrB , а затем силицид Cr_5Si_3 или алюмосилицид хрома $\text{Cr}(\text{Si}, \text{Al})_2$.

4. Основными фазами в составе СВС-керамики, полученной по технологии силового СВС-компактирования, являются CrB , Cr_5Si_3 , $\text{Cr}(\text{Si}, \text{Al})_2$ и $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$, а их содержание меняется в зависимости от параметра зашихтовки. С ростом X происходит существенное измельчение боридных зерен. Найдены оптимальные режимы создания керамических мишеней для магнетронного распыления.

*Работа выполнена при софинансировании
Министерства образования и науки РФ
по программе повышения конкурентоспособности
НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых
научно-образовательных центров на 2013–2020 гг.
(проект № К2-2014-012) в части изучения
микрокинетики и механизмов процесса горения
и РФФИ по проекту № 13-08-01267 в части изучения
механизмов фазообразования в волне горения
методом динамической дифрактографии.*

Литература

1. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. // Prog. Mater. Sci. 2006. Vol. 51. P. 1032.
2. Mo J. L., Zhu M. H., Leyland A., Matthews A. // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 215. P. 170.
3. Schlögl M., Paulitsch J., Keckes J., Mayrhofer P. H. // Thin Solid Films. 2013. Vol. 531. P. 113.
4. Shtansky D. V., Sheveiko A. N., Petrzhik M. I. et al. // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 200. P. 208.
5. Kiryukhantsev-Korneev F. V., Petrzhik M. I., Sheveiko A. N. et al. // Phys. Metal. Metallogr. 2007. Vol. 104. P. 167.
6. Shtansky D. V., Kiryukhantsev-Korneev F. V., Bashkova I. A. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2010. Vol. 28. P. 32.
7. Park In-Wook, Kang D. S., Moore J. J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201. P. 5223.
8. Kelly P. J., Arnell R. D. // Vacuum. 2000. Vol. 56. P. 159.
9. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии. Т. 2. Формование и спекание. М.: МИСиС, 2002.
10. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. // Int. J. SHS. 2008. Vol. 17. P. 242.
11. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
12. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
13. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: БИНОМ, 1999.
14. Wang B., Wang D. Yu., Cheng Zh. et al. // Chem. Phys. Chem. 2013. Vol. 14. P. 1245.
15. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
16. Ponomarev V. I., Khomenko I. O., Merzhanov A. G. // Crystallography. 1995. Vol. 1. P. 14.
17. Левашов Е. А., Погожев Ю. С., Потанин А. Ю. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. Т. 4. С. 19.
18. Rogachev A. S., Mukasyan A. S., Merzhanov A. G. // Dokl. Phys. Chem. 1987. Vol. 297. P. 1240.
19. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2000. Т. 8. С. 16.
20. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
21. Patsera E. I., Kurbatkina V. V., Levashov E. A. et al. // Int. J. SHS. 2012. Vol. 21. P. 110.
22. Gupta S. P. // Mater. Charact. 2004. Vol. 52. P. 355.
23. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
24. Kurbatkina V. V., Levashov E. A., Patsera E. I. et al. // Int. J. SHS. 2008. Vol. 17. P. 189.
25. Курбаткина В. В., Левашов Е. А., Пацера Е. И. и др. // Химия в интересах уст. развития. 2009. Т. 17. С. 611.
26. Chen Hai-Lin, Weitzer F., Schuster J. C. et al. // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 436. P. 313.
27. Серебрякова Т. И., Паули И. В. // Порошк. металлургия. 1994. Т. 5. С. 62.
28. Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Pierson J. F., Bauer J. Ph. et al. // Glass Phys. Chem. 2011. Vol. 37. P. 411.
29. Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Pierson J. F., Kuptsov K. A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 314. P. 104.