

высокой нагрузке, а также определить скоростные интервалы эффективного использования стальных изделий с боридными и карбидными покрытиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тамелю С.А. Исследование и интенсификация твердофазного борирования стали: Автореф. дис. ... канд.техн.наук. — Минск, 1983. — 16 с.

УДК 669.018:66.094.3

Г.М. ЛЕВЧЕНКО, канд.техн.наук,
А.В. ЛОМАКО,
О.В. КАЛУЖСКИХ,
А.Р. РАДНАЕВ (БПИ)

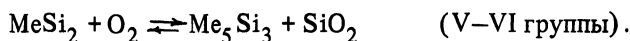
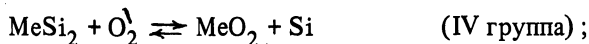
ЖАРОСТОЙКОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Для работы в условиях высоких температур, вакуума и различных агрессивных средах особое значение приобретают тугоплавкие соединения переходных металлов IV–VI групп с кремнием, бором, углеродом и азотом. Среди этих соединений важную роль играют тугоплавкие силициды и бориды.

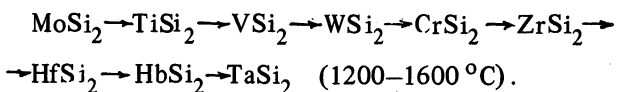
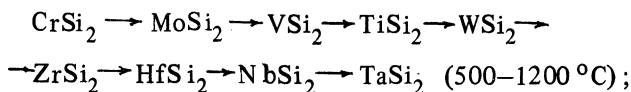
Анализ окисления компактных силицидов металлов IV, V и VI групп в области температур 500–1600 °С показал, что термодинамическая вероятность формирования оксидов соответствующего металла и свободного кремния падает от силицидов металлов IV группы к силицидам металлов VI группы. И наоборот, термодинамическая вероятность образования кремнезема и низшего силицида увеличивается. При окислении $TiSi_2$ наиболее вероятно образование низшего силицида и кремнезема. Этим обусловлено то, что наиболее стойкими против окисления являются силициды VI группы и $TiSi_2$ [1].

При окислении силицидов V группы, за исключением VSi_2 , термодинамически равновероятно прохождение реакций с образованием $Me_5Si_3 + SiO_2$, а также кремнезема и оксида соответствующего металла. Из-за относительно большого соотношения атомных объемов металлов V группы образуется рыхлая окалина из смеси оксидов металлов и кремнезема, что обуславливает низкую стойкость против окисления. При окислении VSi_2 термодинамически предпочтительнее образование кремнезема и низших оксидов ванадия, что определяет его высокую стойкость.

Таким образом, процесс взаимодействия дисилицидов металлов IV–VI групп с кислородом не сопровождается растворением его, а протекает по более простому механизму, включающему разрыв связи Me–Si и образование оксида соответствующего металла и кремния (IV группа) или разрыв связи S–Si и образование низшего силицида соответствующего металла и кремнезема (IV–VI группы):

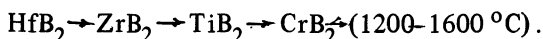
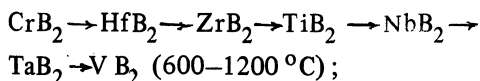


Стойкость против окисления компактных силицидов убывает в ряду:



Бориды тугоплавких металлов более стойки против окисления, чем силициды, особенно при более низких температурах, так как при $800-1000^\circ\text{C}$ образуются стекловидные пленки, состоящие из окисла соответствующего металла и борного ангидрида и имеющие низкую температуру плавления.

Стойкость против окисления ряда компактных боридов убывает в ряду [2]:



Для повышения стойкости против окисления боридов используют сплавы, например, $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2$ при соотношении $\text{TiB}_2 : \text{CrB}_2 = 4:1$ (мол. %), так как образование дополнительно оксида Cr_2O_3 , помимо TiO_2 , обеспечивает создание более эффективного барьера для ионов кислорода.

Эффект значительного повышения жаростойкости и твердости наблюдается при создании композиций из дисилицидов и боридов. Так, например, сплав $8 \text{TiSi}_2 + 2 \text{TiB}_2$ (мол. %) окисляется значительно меньше TiSi_2 и TiB_2 при $1000-1200^\circ\text{C}$ [3].

Принцип создания композиций "борид-борид", "силицид-борид" и "силицид-силицид" представляет широкую возможность для поиска многокомпонентных сплавов с более высокими физико-химическими свойствами в сравнении с чисто силицидами и боридами [4].

Цель настоящей работы — получение перспективных диборидов, дисилицидов и композиций на их основе применительно к огнеупорным изделиям, электродам для электрохимических процессов и защиты графита от окисления методами свободной засыпки порошка с последующей пропиткой, связующим и обмазок на графите МПГ-6.

Спекание изделий и обмазок на графите производилось в окислительной и защитной атмосферах. Так как окисление и электрохимические свойства боридов и силицидов, а также композиций на их основе, полученных методом спекания из порошков, отличны от компактных, то исследовались их жаростойкость, электрохимические свойства и фазовый состав.

Дисилициды и дибориды металлов IV-VI групп для проведения исследования получены следующими методами: алюминотермии: CrSi_2 ; VSi_2 ; CrB_2 ; SiB_4 ; силикотермии: MoSi_2 ; прямого синтеза при 1500°C : TiSi_2 , TaSi_2 ,

NbSi_2 , NiSi_2 , SiB_4 , SiB_6 ; самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) – TiB_2 , ZrSi_2 , NiAl .

Правильность расчета шихт для получения соединений подтвердил рентгеноструктурный анализ фазовых компактных образцов и порошков, проведенный на дифрактомере ДРОН-1.

Из готовых соединений использовался карбид кремния (SiC). Электродные материалы, применяемые в прикладной электрохимии, особенно на анодных процессах, либо дороги (Pt , Rh , Ru , Au), либо коррозионно нестойки. Поиск новых электродных материалов, прежде всего анодных, представляет значительный теоретический и практический интерес. Силициды переходных металлов отличаются высокой химической стойкостью в кислых и нейтральных средах. Анализ результатов поляризации при электролизе ряда электролитов с использованием в качестве электродов, полученных в компактном виде, ряда силицидов и боридов показал, что все исследованные соединения могут служить в качестве электродов при катодном процессе; при анодных процессах наиболее стойкими являются ZrSi_2 , TiSi_2 .

Результаты исследования жаростойкости (900, 1000, 1100 °С) в статических условиях показали, что все композиции из тугоплавких соединений достаточно стойки против окисления. Наиболее высокой стойкостью обладают композиции: 80 TiSi_2 + 20 TiB_2 ; 80 TiSi_2 + 20 CrB_2 ; 80 TiSi_2 + 20 SiB_4 ; 80 MoSi_2 + 20 SiB_4 ; 50 CrB_2 + 50 MoSi_2 ; 80 MoSi_2 + 20 CrB_2 ; 80 ZrSi_2 + 20 CrB_2 , увеличение массы которых за 30 ч испытания при 1100 °С составило 6–20 мг/см².

Ряд композиций использовались в качестве образцов для защиты графита от газовой коррозии и показали высокие защитные свойства в интервале температуры испытания 900–1100 °С.

Увеличение массы образцов графита МПГ-6 с обмазками (t – 1100 °С, τ = 30 ч): 80 TiSi_2 + 20 SiB_4 ; 80 VSi_2 + 20 TiSi_2 ; VSi_2 ; 80 ZrSi_2 + 20 CrB_2 составило 4–11 мг/см².

ЛИТЕРАТУРА

1. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Окисление силицидов металлов IV–VI групп. – В кн.: Тугоплавкие бориды и силициды. Киев: Наук. думка, 1977, с. 97–107.
2. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. – Л.: Химия, 1976. – 296 с.
3. Дворина Л.А., Головки Э.И. Взаимодействие диборида титана с дисилицидом титана и кремнием при высоких температурах. – В кн.: Тугоплавкие бориды и силициды. Киев: Наук. думка, 1977, с. 133–137.
4. Тугоплавкие материалы в машиностроении: Справочник /Под ред. А.Т. Туманова и К.И. Портнова. – М.: Машиностроение, 1967. – 392 с.