

УДК 621.762 : 620.22-419.8 : 66.091.3

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ Mo–Si–B

Часть 1. Механизм и кинетика

© 2013 г. **Е. А. Левашов, Ю. С. Погожев, А. Ю. Потанин, Н. А. Кочетов,
Д. Ю. Ковалев, Н. В. Швындина, Т. А. Свиридова, А. Н. Тимофеев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

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

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

ОАО «Композит», г. Королев

Е. А. Левашов – докт. техн. наук, проф., акад. РАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, директор Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4).

Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Ю. С. Погожев – канд. техн. наук, доцент той же кафедры, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.

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.**Н. А. Кочетов** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.**Д. Ю. Ковалев** – канд. техн. наук, зав. лабораторией ИСМАН. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.**Н. В. Швындина** – вед. инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: natali19-03@list.ru.**Т. А. Свиридова** – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Центра композиционных материалов МИСиС.

Тел.: (495) 955-01-63. E-mail: tim-17@yandex.ru.

А. Н. Тимофеев – канд. техн. наук, 1-й зам. ген. директора ОАО «Композит»

(141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). Тел. (495) 513-22-80. E-mail: atimofeev@kompozit-mv.ru.

Работа посвящена исследованию кинетики и механизмов горения реакционных смесей, а также получению методом СВС керамических материалов в тройной системе Mo–Si–B. Показано, что для смесей, обогащенных кремнием, движущей силой СВС-реакции являются плавление кремния, растекание полученного расплава по поверхности твердых частиц молибдена и бора с растворением последнего в нем и образование пленки промежуточного силицида Mo_3Si . Последующая диффузия кремния в молибден приводит к появлению зерен MoSi_2 , при этом зерна борид молибдена формируются в результате диффузии молибдена в расплав. В составах с высоким содержанием бора и низкой долей кремния образование MoB может протекать посредством газофазного массопереноса субоксида MoO_3 к частицам бора. Проведены исследования стадийности химических превращений в волне горения. Полученные данные свидетельствуют о возможности параллельного и последовательного прохождения реакций образования силицида и борид молибдена, чем обусловлен переход горения из режима слияния в режим отрыва и наоборот. В режиме отрыва реакция образования силицида молибдена является ведущей, а формирование борид молибдена происходит с небольшим временным отрывом. По технологии силового СВС-компактирования получены мишени для магнетронного напыления.

Ключевые слова: СВС, энергия Гиббса, фазообразование, реакционная диффузия, борид молибдена (MoB).

The article describes the investigation of reaction mix combustion kinetics and mechanisms as well as to producing ceramic materials in the Mo–Si–B ternary system by SHS method. For mixes enriched by silicon, the driving force of the SHS-reaction is shown to be silicon fusion, produced melt spreading over the surface of molybdenum and boron solid particles with dissolution of the latter in it and formation of Mo_3Si intermediate silicide film. The subsequent silicon diffusion in molybdenum results in occurrence of MoSi_2 grains, thus molybdenum boride grains are formed as a result of molybdenum diffusion into the melt. In the compositions with high boron content and low silicon fraction, MoB formation can carry by means of gas-phase mass transfer of MoO_3 suboxide to boron particles. Investigations of chemical transformation succession have been carried out in combustion wave. The obtained data testify of the possibility of parallel and subsequent flowing of molybdenum silicide and boride formation reactions, this stipulates the combustion transfer from fusion mode to detachment mode and vice versa. In the detachment mode, molybdenum silicide formation reaction is leading one, and molybdenum boride formation occurs with short time detachment. Using the power SHS-compaction, targets for magnetron deposition are produced.

Key words: SHS, Gibbs energy, phase formation, reactionary diffusion, molybdenum boride (MoB).

ВВЕДЕНИЕ

Создание перспективных жаростойких материалов и покрытий для защиты от высокотемпературного окисления ответственных деталей из никелевых, титановых, хромистых, ниобиевых сплавов и молибдена остается важнейшей задачей современного материаловедения [1].

Широкое распространение получили материалы на основе силицидов молибдена и ниобия, имеющие

высокую температуру плавления, высокие значения прочности, сопротивления ползучести и стойкости к окислению при повышенных температурах [2]. В системе Mo–Si наиболее тугоплавким является химическое соединение Mo_5Si_3 ($T_{\text{пл}} = 2453 \text{ K}$), которое также характеризуется отличной высокотемпературной прочностью. Однако его стойкость к окислению несколько ниже, чем у соединения MoSi_2 [3].

Для обеспечения высокой жаростойкости материалов на основе Mo_5Si_3 при сохраняющемся

сопротивлении ползучести в диапазоне температур 800–1450 °C используется легирование бором (до 11 ат.%) [4]. В работах [5–7] изучены свойства сплавов в тройной системе Mo–Si–B при варьировании концентраций в интервалах 9–12 ат.% Si и 8–20 ат.% B. Данные материалы помимо высокотемпературной прочности и стойкости к окислению обладают высокой вязкостью разрушения. Значительная часть работ посвящена исследованию сплавов на основе T_2 -фазы (Mo_5SiB_2) [8–13], которая обладает высоким потенциалом в области ультравысокотемпературных применений. T_2 -фаза формируется по псевдодвойной перитектической реакции при температуре ниже 2130 °C и имеет довольно широкую область гомогенности около стехиометрического состава (рис. 1). Для получения различных сплавов на основе силицидов молибдена и бора, включая T_2 -фазу, традиционно используется технология электродугового переплава в атмосфере аргона [8–13]. Эта технология многостадийна, требует длительной изотермической выдержки при температурах свыше 1600 °C и является очень чувствительной к небольшим отклонениям технологических режимов, приводящим к изменению фазового состава [8].

Альтернативный способ получения керамики в системе Mo–Si–B – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать различные тугоплавкие соединения без высоких энергетических затрат, является производительным и обеспечивает химическую

чистоту конечных продуктов в результате эффекта «самоочистки» от примесей в волне горения [15, 16]. Метод основан на использовании тепла химических реакций между компонентами смеси. Осуществление синтеза из элементов в системе Mo–Si–B при начальной комнатной температуре может быть затруднено в связи с невысоким тепловым эффектом образования силицидов и боридов молибдена [15–17]. Однако предварительный подогрев шихтовой смеси позволяет реализовать стационарный режим горения. В отличие от двойных систем Mo–Si, Mo–B информации о получении методом СВС керамических материалов в тройной системе Mo–Si–B явно недостаточно.

Как бы не казалось странным сравнение, но с точки зрения механизма и кинетики горения тройные системы Mo–Si–B и Ti–Ta–C схожи. В обеих системах имеются две основные химические реакции, одна из которых протекает по механизму реакционной диффузии через расплав, а другая – при существенной роли газофазного переноса одного реагента к другому. Так, в работах [18, 19] в широком диапазоне значений параметра зашихтовки X смеси $(90\% - X)(Ti + 0,5C) + X(Ta + C)$ обнаружены температурные профили волны горения с двумя характерными максимумами тепловыделения, свидетельствующие о протекании горения в режиме отрыва в результате последовательных химических реакций. Напротив, с ростом параметра зашихтовки и начальной температуры T_0 происходит слияние двух максимумов и горение переходит из режима отрыва в режим слияния, когда последовательные реакции становятся параллельными.

Сходство систем Ti–C и Mo–Si состоит в том, что горение протекает по механизму реакционной диффузии после образования расплава: растворения углерода в расплаве титана [15, 20], а молибдена в расплаве кремния и кремния в молибдене [21, 22].

При горении смесей Ta–C и Mo–B лимитирующей стадией является твердофазная диффузия через слой образовавшегося продукта, но подвод реагента осуществляется через газовую фазу. В случае Ta–C перенос углерода к поверхности танталовых частиц происходит посредством циркуляции CO и CO₂ по циклу Будуара–Бэлла [23, 24]: взаимодействие молекулы CO₂ с углеродом с образованием двух молей CO; газотранспортный перенос 2CO к поверхности Ta-частицы; хемосорбция 2CO на поверхности; двухстадийное взаимодействие тан-

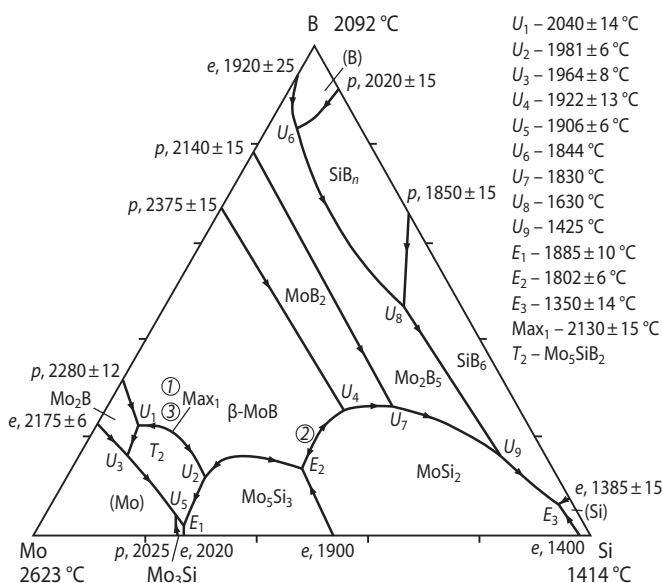


Рис. 1. Диаграмма плавления Mo–Si–B [14]

тала с углеродом с образованием сначала полукарбида, а затем карбида тантала по схеме $Ta + 2CO \rightarrow TaC + CO_2$; десорбция молекулы CO_2 с поверхности образовавшегося слоя карбида тантала; перенос CO_2 к поверхности углеродной частицы; взаимодействие CO_2 с углеродом с образованием $2CO$ и т. д. В случае Mo–B осуществляется газофазный перенос молибдена (в виде летучего субоксида молибдена MoO_3) к поверхности бора, где происходит хемосорбция с образованием бориды молибдена [15, 17].

Таким образом, в системе Mo–Si–B можно ожидать аналогичных проявлений – эффектов отрыва и/или слияния волн горения в зависимости от состава смеси, дисперсности порошков, масштаба гетерогенности смеси и начальной температуры T_0 .

Данная работа посвящена изучению кинетики и механизма синтеза из элементов в тройной системе Mo–Si–B, анализу стадийности химических превращений и структурообразования СВС-продуктов. Исследования проводились на трех составах (отмечены на рис. 1 цифрами 1–3), представляющих интерес не только с позиции горения, но и с практической точки зрения – получения композиционных мишеней для ионно-плазменного (магнетронного) напыления жаростойких покрытий с различным соотношением кремния, бора и молибдена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных реагентов в работе использовали следующие порошки: молибдена марки ПМ-99,95 дисперсностью 5 мкм; кремния, полученного размолом монокристаллов КЭФ-4.5 (ориентации 100), с размером частиц < 63 мкм; бора черного аморфного марки Б-99А с удельной поверхностью 13 м²/г и средним размером частиц 0,2 мкм. Порошки смешивали в шаровой вращающейся мельнице в течение 8 ч с применением твердосплавных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1/8. В табл. 1 приведены исследуемые составы шихтовых смесей; состав 3 рассчитан на образование соединения Mo_5SiB_2 (T_2 -фазы).

Расчет адиабатических температур горения ($T_{г}^{ад}$) данных смесей проводили с использованием специализированной компьютерной программы THERMO в предположении адиабатичности процесса [15]. Помимо этого был выполнен расчет изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиб-

Таблица 1. Составы шихтовых смесей

Состав	Mo		Si		B	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
1	90,49	60,0	4,41	10,0	5,10	30,0
2	74,12	40,0	21,7	40,0	4,18	20,0
3	90,61	62,5	5,31	12,5	4,08	25,0

бса) возможных химических реакций в интервале температур, не превышающих установленные экспериментальные значения температуры горения (T_g).

Процесс горения изучали в лабораторном реакторе по методикам, описанным в работах [17, 25]. Из шихты формовали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой ~17 мм, относительная плотность брикетов составляла 60 %. Величину T_g измеряли с помощью W–Re-термопар BP5/20, для установки которых в образце просверливали отверстие глубиной около 5 мм и диаметром 2 мм. Скорость горения (U_g) определяли методом скоростной видеосъемки с помощью камеры «Panasonic WV-BL600», обеспечивающей 15-кратное увеличение изображения. Из полученных экспериментальных зависимостей T_g и U_g от начальной температуры T_0 рассчитывали значения эффективной энергии активации процесса горения.

Стадийность структурно-фазовых превращений исследовали методом динамической дифрактографии рентгеновского излучения [26, 27] с использованием линейного детектора ЛКД-41 и методом закалки фронта горения в медном клине по методике [15, 20] с последующим проведением электронно-микроскопического и микрорентгеновского спектрального анализа (МРСА) характерных участков фронта горения. Это позволило представить динамику превращений в волне горения.

Компактную керамику получали по технологии силового СВС-компактирования [15]. Предварительно спрессованные до относительной плотности 55–60 % шихтовые брикеты диаметром 48 и 125 мм представляли собой трехслойную сборку, состоящую из двух слоев «химической печи» (смесь порошков Ti, B и C) и центрального слоя реакционной смеси основного состава. Для предотвращения контактного взаимодействия между продуктами «химической печи» и основной смеси слои разделяли перфорированной бумагой из терморасширенного графита. Синтез проводили в реакционных пресс-формах на гидравлическом прессе

ДА-1532Б с применением просушенного песка в качестве передающей давление среды. Время горения контролировали с помощью фотодиода, установленного непосредственно в реакционной пресс-форме с противоположной стороны от инициирующей вольфрамовой спирали. После окончания горения спустя определенное время задержки к горячим продуктам синтеза прикладывали давление прессования. Заготовки выдерживали под давлением в течение времени, также определяемого экспериментально, после чего охлаждали их на воздухе вместе с печкой. В результате оптимизации технологических параметров силового СВС-компактирования были установлены оптимальные параметры процесса – время задержки, время выдержки под давлением и значение давления прессования.

Фазовый состав продуктов синтеза исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов $2\theta = 10 \div 110^\circ$ [28]. Полученные спектры обрабатывали с помощью специального пакета программ.

Микроструктуру и элементный состав характерных участков остановленного фронта горения, а также компактных продуктов синтеза изучали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N», оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Для оценки структурной неоднородности и дефектности компактных заготовок измеряли скорость звука (C) с применением ультразвукового дефектоскопа УД2-70. Твердость определяли по Виккерсу на приборе HVS-50 при нагрузке 10 кг и времени выдержки индентора 10 с, плот-

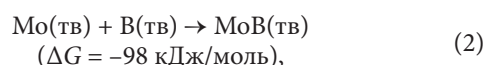
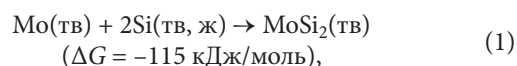
ность – методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AND1 GR-202, истинную плотность компактных образцов – на гелиевом пикнометре «AccuPyc 1340 Micromeritics». Остаточную пористость рассчитывали из значений относительной плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 для выбранных составов смесей приведены расчетные показатели адиабатической температуры горения ($T_{\text{г}}^{\text{ад}}$) и равновесные составы продуктов горения при различных значениях начальной температуры (T_0): комнатной; минимально возможной для каждого состава, при которой возможно инициирование СВС-реакции; верхнем пределе прогрева реакционной смеси, используемом в экспериментах.

Из табл. 2 видно, что равновесный состав продуктов синтеза не зависит от начальной температуры. Сравнение расчетных ($T_{\text{г}}^{\text{ад}}$) и экспериментальных ($T_{\text{г}}$) значений температур горения показано на рис. 2.

Расчет значений энергии Гиббса¹ возможных химических реакций в волне горения, выполненный для интервала температур 1500–2200 К, показал, что наиболее вероятными являются реакции



¹ Свободная энергия Гиббса в зависимости от температуры была рассчитана с помощью online-калькулятора FACT (разработан в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада) – см. <http://www.crct.polymtl.ca/FACT/>).

Таблица 2. Расчетные адиабатическая температура горения и равновесный состав продуктов горения при различных значениях начальной температуры

Состав смеси	T_0 , К	$T_{\text{г}}^{\text{ад}}$, К	Состав продуктов, мас.%		
			Mo_3Si (тв)	MoSi_2 (тв)	MoB (тв)
1	298	2111	49,6	–	50,4
	490	2238	49,6	–	50,4
	765	2298	49,6	–	50,4
2	298	2081	–	58,7	41,3
	540	2239	–	58,7	41,3
	765	2300	–	58,7	41,3
3	298	2063	59,7	–	40,3
	540	2229	59,7	–	40,3
	765	2298	59,7	–	40,3

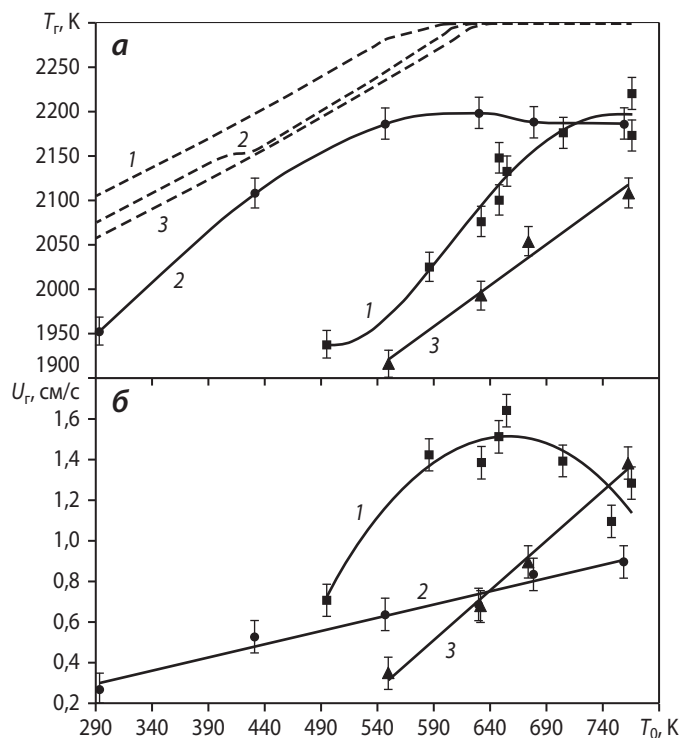
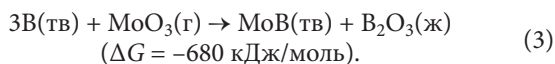


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные) и расчетные адиабатические (штриховые) зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры для исследуемых составов (1–3) смесей



В работе [29] изучались особенности процесса СВС в системе Мо–В. Были проведены кинетические оценки его возможных элементарных стадий. Высказано предположение о ведущей роли газификации молибдена через реакцию образования его летучего субоксида MoO_3 при взаимодействии Мо с примесным кислородом (на поверхности молибдена протекает реакция $\text{Mo} + 3/2\text{O}_2 = \text{MoO}_3$, $\Delta G = -244 \text{ кДж/моль}$). На поверхности частиц бора протекает реакция $\text{B(тв)} + \text{MoO}_3(\text{г}) \rightarrow \text{MoB(тв)} + 3/2\text{O}_2$, и процесс не лимитируется диффузией реагентов через слой МоВ, так как принимается, что продукт представляет собой пористое соединение. Десорбция кислорода происходит мгновенно, а бор не окисляется. Расчеты энергии Гиббса в интервале температур 1500–2200 К для вышеуказанной реакции с учетом бора дали значение около +130 кДж/моль. Это указывает на то, что реакция (3) с образованием оксида бора является более предпочтительной. Поэтому реакции (1)–(3) легли в основу описания механизмов горения в системах Мо–Si и Мо–В, и на основании данных ре-

акций будет построен механизм структурно-фазовых превращений в исследуемой системе Мо–Si–В.

Экспериментальные зависимости T_r и U_r от начальной температуры для рассматриваемых составов построены на рис. 2. При $T_0 = 293 \text{ К}$ инициировать горение удалось лишь в шихтовом брикете состава 2. Для брикетов 1 и 3 потребовался дополнительный нагрев до 490 и 540 К соответственно. В случае состава 3 зависимости $T_r(T_0)$ и $U_r(T_0)$ носят классический линейный характер, что характерно для твердофазных реакций, а также реакций, в ходе которых не происходит полного расплавления продуктов. Линейность зависимостей 3 свидетельствует о том, что при $T_0 = 540\div 760 \text{ К}$ стадийность химических превращений (в данном случае образования силицида и бориды молибдена) не меняется.

Особенностью состава 2 является выход температуры горения на насыщение при $T_r = 2160 \text{ К}$, что в соответствии с диаграммой плавления (см. рис. 1) связано с плавлением эвтектики. Аналогичный характер имеют зависимости $T_r^{\text{ад}}(T_0)$, но только плато насыщения на 100 К выше.

Определенный сюрприз преподнес состав 1, у которого наблюдается выраженный максимум скорости горения $U_r(T_0) = 1,6 \text{ см/с}$ при $T_0 = 665 \text{ К}$ (см. рис. 2). Дальнейший рост начальной температуры приводит к 1,5-кратному снижению линейной скорости. Для выявления возможных причин такого максимума был проведен анализ динамики структурно-фазовых превращений.

В интервале температур 1925–2100 К из всех исходных реагентов плавится только кремний ($T_{\text{пл}} = 1687 \text{ К}$). Движущей силой процесса горения в системе Мо–Si–В являются образование расплава кремния и взаимодействие его с молибденом по известному механизму [21, 22]: плавление кремния; растекание его по поверхности частиц молибдена с одновременным химическим взаимодействием, приводящим к появлению промежуточного продукта в виде пленки низшего силицида Mo_3Si ; взаимная реакционная диффузия кремния в молибден через слой образовавшегося силицида (при $T = 1673 \text{ К}$ коэффициент диффузии Si в силициде Mo_5Si_3 , а именно $7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, на два порядка больше, чем Мо в Mo_5Si_3 : $7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ [30]) до формирования на границе раздела Mo_3Si с расплавом зерен дисилицида MoSi_2 , а также молибдена в расплав [2].

Параллельно с этим, а возможно, и с небольшим временным интервалом, что свойственно многоком-

понентным микрогетерогенным системам, частицы молибдена реагируют с бором. Такое взаимодействие может протекать по трем возможным сценариям:

1) прямое твердофазное химическое взаимодействие контактирующих частиц Мо и В (при малой концентрации Si) путем реакционной диффузии бора в молибден;

2) взаимодействие молибдена и бора через расплав кремния (для смесей, богатых кремнием) по схеме: растекание расплава по частицам Мо и В; растворение Мо и В в расплаве кремния; химическое взаимодействие на поверхности Мо-частиц с образования пленки промежуточного продукта Mo_3Si ; взаимная диффузия кремния в молибден через слой полученного силицида до образования на границе раздела Mo_3Si с расплавом зерен MoSi_2 , а также молибдена в расплав до выделения из расплава кристаллитов борида молибдена. Возможность реакционного взаимодействия при растворении бора в расплаве кремния показана в работах [31, 32], а с учетом данных по коэффициенту диффузии бора в расплаве кремния $D = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1687 К [33] нетрудно оценить, что характерное время $\tau = r^2/D$ растворения частицы бора размером $r = 10^{-5} \text{ см}$ в расплаве предельно мало и составляет 10^{-6} с ;

3) взаимодействие по механизмам, описанным в работах [17, 29, 34–36], посредством газофазного массопереноса летучего субоксида MoO_3 к пространственно разделенным (или контактирующим точечно) частицам бора. На поверхности твердых частиц бора протекает химическая реакция (3) образования борида молибдена: $3\text{В(тв)} + \text{MoO}_3(\text{г}) \rightarrow \text{MoВ(тв)} + \text{В}_2\text{O}_3(\text{ж})$.

В зависимости от масштаба гетерогенности шихты (соотношения концентраций кремния и бора, размера частиц молибдена, степени перемешивания или механического активирования реагентов, степени их окисленности) предпочтительными могут быть сценарии 2 или 3. Также нельзя исключать возможности реализации нескольких сценариев одновременно в различных элементарных ячейках реагирующей гетерогенной системы.

Рассмотрим температурные профили волны горения при различных значениях T_0 для смеси с наибольшим содержанием кремния (состав 2) (рис. 3).

Видно, что имеется аналогия с системой Ti–Ta–C. Примечательно наличие двух максимумов тепловыделения, что, вероятно, свидетельствует о стадийности химических превращений и протека-

нии горения в режиме отрыва. При этом, предположительно, ведущей является реакция образования силицида молибдена, а затем, спустя 1,2 с, что соответствует 3,6 мм линейного размера при скорости 0,3 см/с, наблюдается второй максимум тепловыделения от реакции образования борида молибдена.

В связи с методическими ограничениями применяемой в работе установки динамической дифрактографии (не предусмотрено устройство предварительного подогрева шихты перед иницированием горения) исследования проводили на составе 2 при $T_0 = T_{\text{комн}}$. На рис. 4 приведены результаты динамической дифрактографии, из которых следует, что в подтверждение высказанного предположения первой образуется фаза дисилицида молибдена MoSi_2 . Только спустя 1,25 с (что соответствует профилю волны горения на рис. 3) появляется фаза борида молибдена.

Таким образом, с помощью двух независимых методов установлена стадийность химических реакций, которая определяет механизм горения. Из рис. 3 видно, что с ростом начальной температуры происходит слияние двух максимумов и горение переходит из режима отрыва в режим слияния. Из-за значительной концентрации кремния взаимодействие молибдена с кремнием и бором в большей массе элементарных ячеек протекает через расплав кремния по вероятному сценарию 2, контролируемому реакционной диффузией через слой промежуточных продуктов. Пространственно-временное разделение химических реакций молибдена с кремнием и молибдена с бором обусловлено первоочередным образованием на поверхности частиц молибдена слоя промежуточного продукта Mo_3Si , тормозящего растворение кремния в молибдене и молибдена в расплаве. Увеличе-

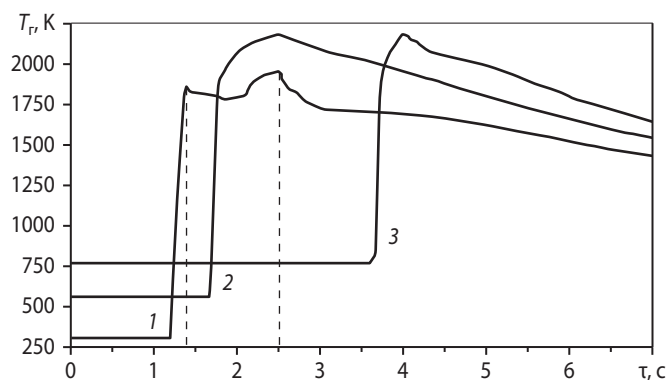


Рис. 3. Температурные профили волны горения состава 2 при $T_0 = 293$ (1), 547 (2) и 759 (3) К

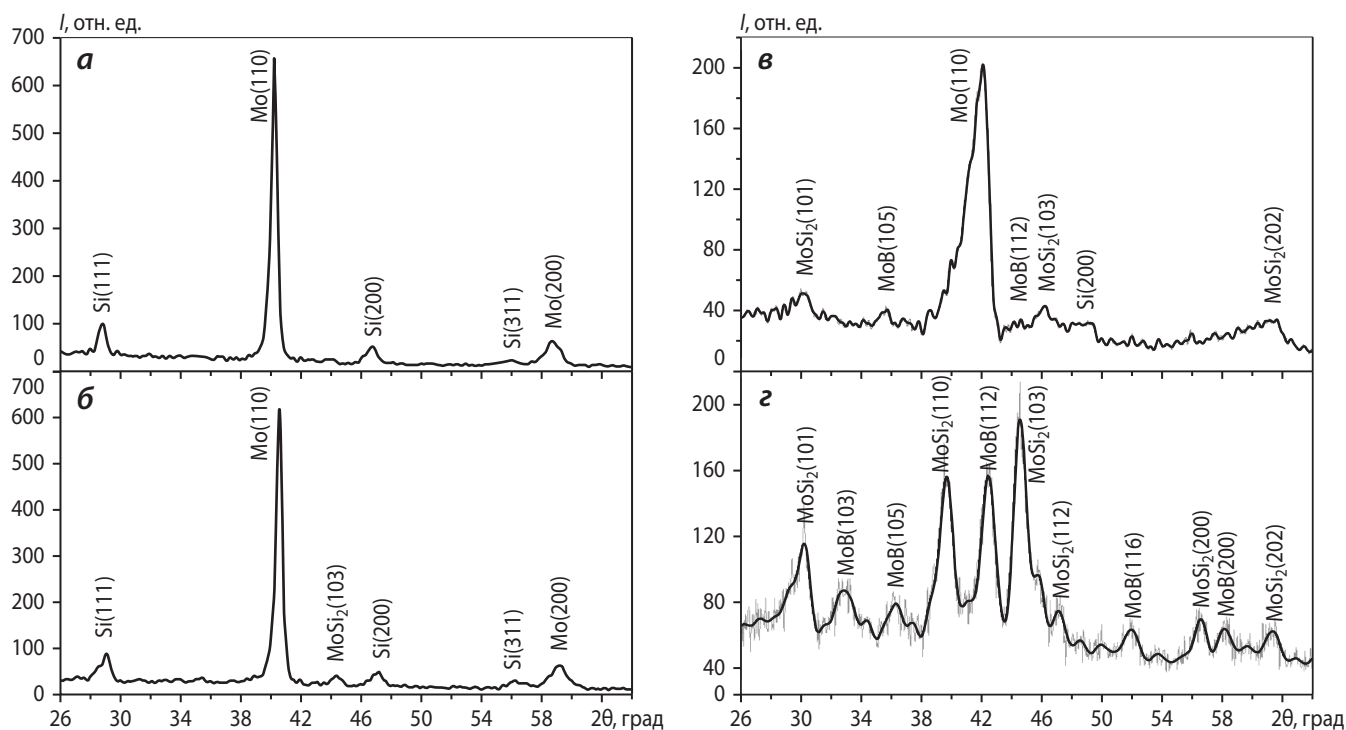


Рис. 4. Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования процесса горения состава 2
 t, c : 0 (**а**), 0,25 (**б**), 1,5 (**в**), 2,5 (**г**)

ние T_0 до 547 K и выше влечет рост температуры горения и коэффициентов диффузии молибдена и кремния через слой промежуточного продукта, что снимает диффузионные затруднения и сокращает время между активными стадиями химического взаимодействия молибдена с кремнием и молибдена с бором. Это приводит к пространственному слиянию пиков тепловыделения (см. рис. 3).

Установленный переход горения в режим слияния не сказывается на линейном характере зависимости скорости горения от T_0 (см. рис. 2). Объясняется это тем, что в составе 2 из-за малой концентрации бора (4,18 %) по сравнению с кремнием (21,7 %) и сравнительно невысокого теплового эффекта реакции (2) в сопоставлении с реакцией (1) вклад тепловыделения от образования бориды молибдена в общее тепловыделение не является настолько значимым (в отличие от системы Ti-Ta-C [18, 19]), чтобы появился перегиб на зависимости $U_r(T_0)$.

В случае состава 1, обедненного кремнием и относительно богатого бором, также следовало ожидать проявления смены стадийности химических реакций на характере зависимости $U_r(T_0)$. Это наблюдается на рис. 2. Выраженный максимум скорости горения, вероятно, обусловлен переходом горения из режима слияния в режим отрыва. При уве-

личении начальной температуры выше 665 K и малой доле расплава реакция образования силицида молибдена, протекающая по сильно активированному механизму реакционной диффузии, начинает опережать контролируемую переносом через газовую фазу (сценарий 3) реакцию образования бориды молибдена. Суммарное тепловыделение становится более распределенным в пространстве, происходит уширение зоны горения, при котором замедляется рост температуры горения $T_1(T_0)$ (см. рис. 2, а) и снижается линейная скорость волны горения.

На рис. 5 приведены термограммы горения при $T_0 = 539$ и 757 K для состава 3 с небольшим

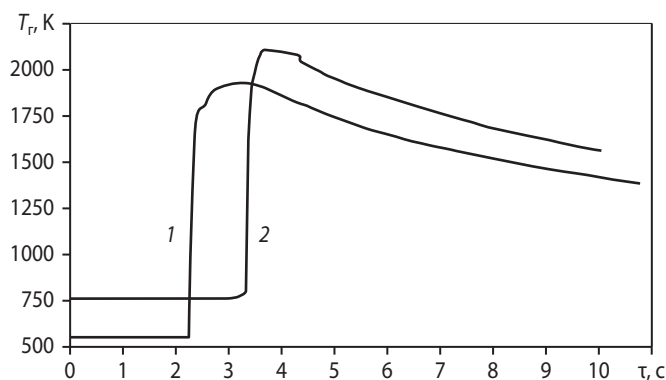


Рис. 5. Температурные профили волны горения смеси состава 3 при $T_0 = 539$ (**1**) и 757 (**2**) K

преобладанием концентрации кремния. Профили волны горения в обоих случаях имеют схожий характер, наблюдается только один температурный максимум, что косвенно свидетельствует о протекании параллельных химических реакций молибдена с кремнием и бором.

На основании полученных экспериментальных зависимостей T_r и U_r от T_0 для трех составов были рассчитаны значения эффективной энергии активации ($E_{эфф}$) самоподдерживающейся реакции. Абсолютные значения $E_{эфф}$ позволяют предположить лимитирующую стадию процесса горения. В упрощенном расчете использовали формулу $E_{эфф} = 2Rt\alpha$, где R – универсальная газовая постоянная, $t\alpha$ определяется графически путем спрямления в полулогарифмических координатах зависимости $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$ (рис. 6). Уравнения прямых, описывающих полученные экспериментальные зависимости, и значения $E_{эфф}$ для изучаемых составов представлены в табл. 3.

Исходя из линейного приближения эффективная энергия активации процесса горения состава 3 составляет 434 кДж/моль, что характерно для процесса, контролируемого реакционной диффузией типа твердое–жидкость [16], в данном случае Mo–Si, в которой лимитирующей стадией является диффузия

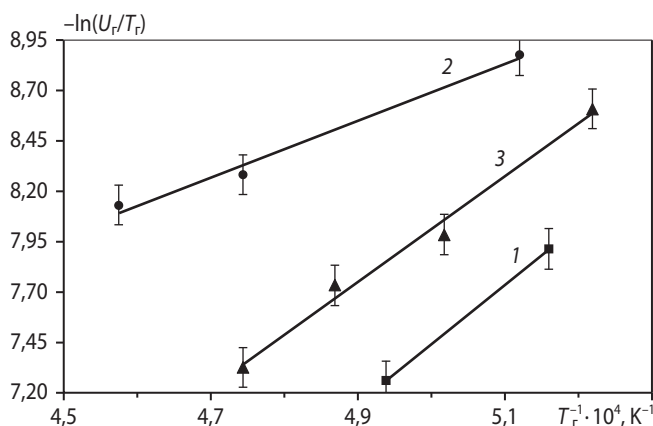


Рис. 6. Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения смесей составов 1–3

Таблица 3. Эффективная энергия активации процесса горения

Состав	Уравнение	$E_{эфф}$, кДж/моль
1	$y = 2,9603x - 7,3629$	492
2	$y = 1,3992x + 1,6952$	233
3	$y = 2,6112x - 5,0456$	434

кремния в молибден и молибдена в расплав кремния через слой промежуточного продукта Mo_3Si . Для состава 1 в интервале температур $T_0 = 490 \div 590$ К энергия активации фактически совпадает с составом 3 и равна 492 кДж/моль. Для состава 2, обогащенного кремнием, при $T_0 = 290 \div 550$ К получили

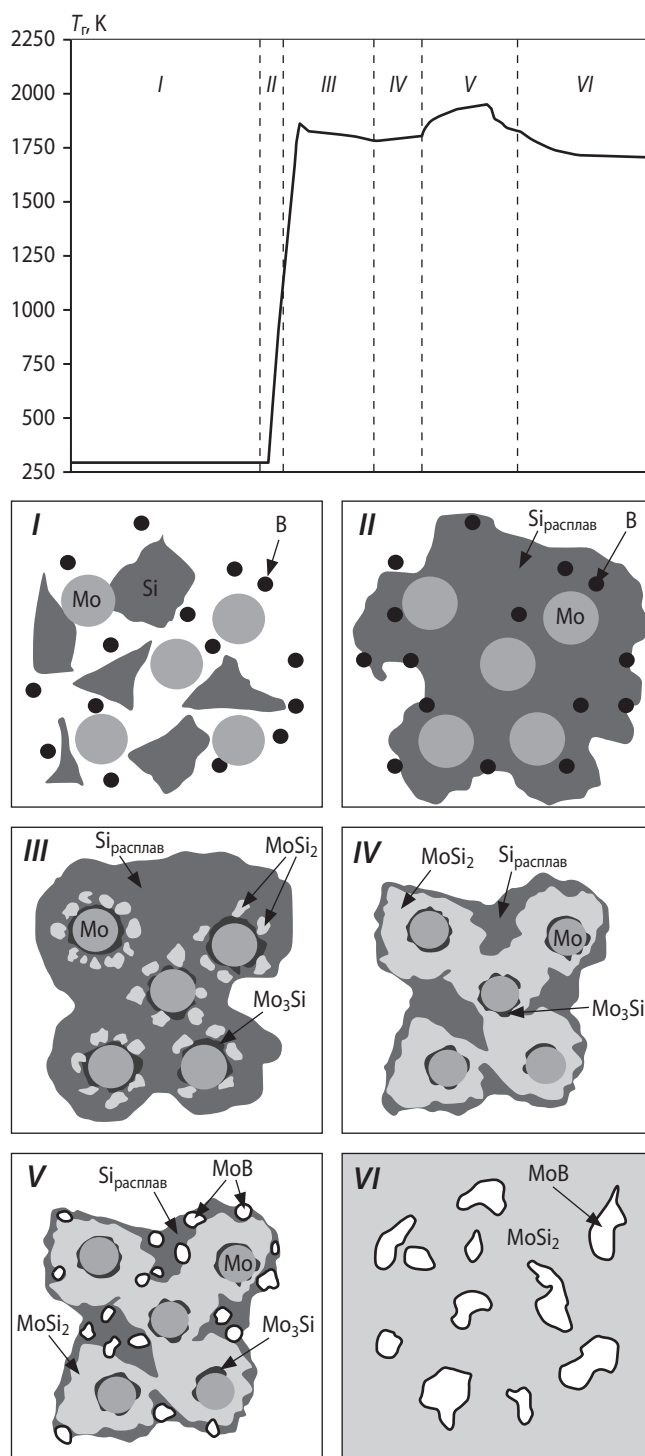


Рис. 7. Схема структурообразования в характерных зонах I–VI волны горения смеси Mo–Si–B состава 2

$E_{эф} = 233$ кДж/моль, что примерно в 2 раза ниже, чем у составов 1 и 3. Такое заметное снижение энергии активации свидетельствует о значительном влиянии на кинетику горения процессов, происходящих в жидкой фазе. С ростом доли расплава химическое взаимодействие молибдена с кремнием и бором протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

Результаты экспериментов по закалке волны горения с последующим МРСА характерных зон остановленного фронта горения (ОФГ) позволили подтвердить вышепредложенный механизм структурных превращений в волне горения. На рис. 7 схематично представлена феноменология структурообразования в характерных зонах I–VI волны горения. На рис. 8 приведены микроструктуры ОФГ состава 2: исходная шихта (а), фронт горения (б), зона горения (в, г), зона догорания (д) и конечный продукт (е). Стрелками указаны фазы, рассчитанные исходя из данных МРСА. Исходная смесь (см. рис. 8, а) представляет собой светлые частицы молибдена (размером менее 10 мкм), светло-серые частицы кремния осколочной формы (2–30 мкм), высокодисперсные частицы бора, находящиеся в темно-серой матрице.

Во фронте горения видны плавящаяся частица кремния (показана стрелкой на рис. 8, б) и реагирующие частицы молибдена (см. рис. 8, в, г),

на которых первоначально образуется подслои, близкий по составу к силициду Mo_3Si , а затем во внешнем слое – зерна дисилицида молибдена MoSi_2 . На рис. 8, д показана следующая по времени стадия – формирование зерен борида молибдена MoB . При этом боридная фаза появляется после того, как образовался MoSi_2 . Такая последовательность структурно-фазовых превращений подтверждает сценарий 2. Двухфазная микроструктура конечных продуктов синтеза приведена на рис. 8, е. Продукты состоят из светлых зерен и прослоек борида MoB размером 1–5 мкм и светло-серой матрицы дисилицида молибдена.

Результаты РФА продуктов синтеза трех изученных составов, полученных в лабораторном реакторе, приведены в табл. 4.

С повышением начальной температуры в продуктах синтеза возрастает содержание T_2 -фазы (Mo_5SiB_2), снижается доля промежуточных фаз MoB , Mo_2B , Mo_5Si_3 и непрореагировавшего Mo . Последнее позволяет предположить, что T_2 -фаза формируется на стадии вторичного структурообразования (в зоне догорания) путем взаимодействия полученных в зоне горения боридов и силицидов молибдена, а увеличение T_0 способствует наиболее полному протеканию химических превращений при возросшем времени дореагирования. Продукты синтеза из смеси состава 2 состоят только из двух фаз – MoSi_2 и MoB .

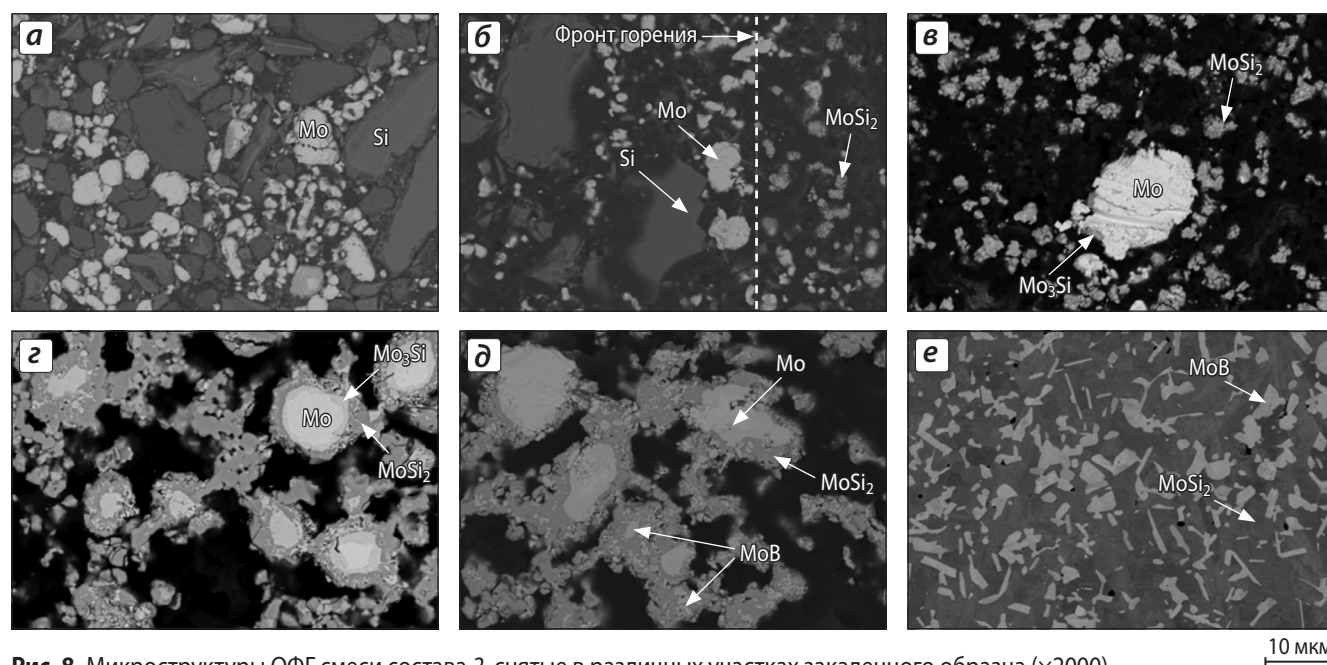


Рис. 8. Микроструктуры ОФГ смеси состава 2, снятые в различных участках закаленного образца ($\times 2000$)

а – исходная шихта; б – фронт горения; в, г – зона горения; д – зона догорания; е – конечный продукт
Участки б и в находятся друг от друга на расстоянии ~ 130 мкм

Таблица 4. Фазовый состав продуктов горения, полученных в лабораторном реакторе при различной начальной температуре

Состав	Параметры горения			Mo ₅ SiB ₂ (type D81)		Mo (type A2)		Mo ₅ Si ₃		MoB ₂ (type C32)		MoSi ₂ (type C11b)		MoB (type Bf)		Mo ₂ B (type C16)	
	T ₀ , K	T _r , K	U _r , см/с	Доля, мас. %	Период решетки, нм	Доля, мас. %	Период решетки, нм	Доля, мас. %	Период решетки, нм	Доля, мас. %	Период решетки, нм	Доля, мас. %	Период решетки, нм	Доля, мас. %	Период решетки, нм	Доля, мас. %	Период решетки, нм
1	495	1938	0,71	35	a = 0,3109 c = 1,6953	43	a = 0,6024 c = 1,1063	8	a = 0,3144	14	a = 0,9636 c = 0,4913	-	-	-	-	-	-
	655	2098	1,65	25	a = 0,3104 c = 1,6957	68	a = 0,6019 c = 1,1059	4	a = 0,3142	3	a = 0,9658 c = 0,4909	-	-	-	-	-	-
	766	2173	1,29	21	a = 0,3103 c = 1,6958	71	a = 0,6017 c = 1,1056	5	a = 0,3143	3	a = 0,9682 c = 0,4910	-	-	-	-	-	-
2	293	1953	0,27	12	a = 0,3116 c = 1,6924	-	-	2	a = 0,3142	4	a = 0,9633 c = 0,4903	60	a = 0,3203 c = 0,7844	10	a = 0,3154 b = 0,8479 c = 0,3080	4	a = 0,5540 c = 0,4731
	431	2108	0,53	31	a = 0,3113 c = 1,6929	-	-	-	-	-	-	60	a = 0,3202 c = 0,7840	9	a = 0,3154 b = 0,8471 c = 0,3077	-	-
	759	2186	0,90	40	a = 0,3114 c = 1,6940	-	-	-	-	-	-	58	a = 0,3203 c = 0,7845	2	a = 0,3225 b = 0,8412 c = 0,3089	-	-
3	539	1916	0,35	29	a = 0,3105 c = 1,6942	26	a = 0,6016 c = 1,1052	16	a = 0,3143	25	a = 0,9625 c = 0,4906	-	-	-	-	4	a = 0,5540 c = 0,4728
	757	2108	1,39	18	a = 0,3106 c = 1,6953	56	a = 0,6023 c = 1,1062	9	a = 0,3144	15	a = 0,9634 c = 0,4910	-	-	-	-	2	a = 0,5541 c = 0,4736

Таблица 5. Фазовый состав компактной керамики составов 1–3

Состав смеси	Mo ₂ V		MoV		Mo ₅ SiB ₂		MoSi ₂		Mo ₃ Si		Mo	
	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм
1	51	$a = 0,5551$ $b = 0,4738$	2	–	47	$a = 0,5995$ $c = 1,1030$	–	–	–	–	–	–
2	–	–	41	$a = 0,3116$ $c = 1,6946$	–	–	59	$a = 0,3204$ $c = 0,7848$	–	–	–	–
3	–	–	–	–	96	$a = 0,6021$ $c = 1,1051$	–	–	2	$c = 1,1051$	2	$a = 0,3138$

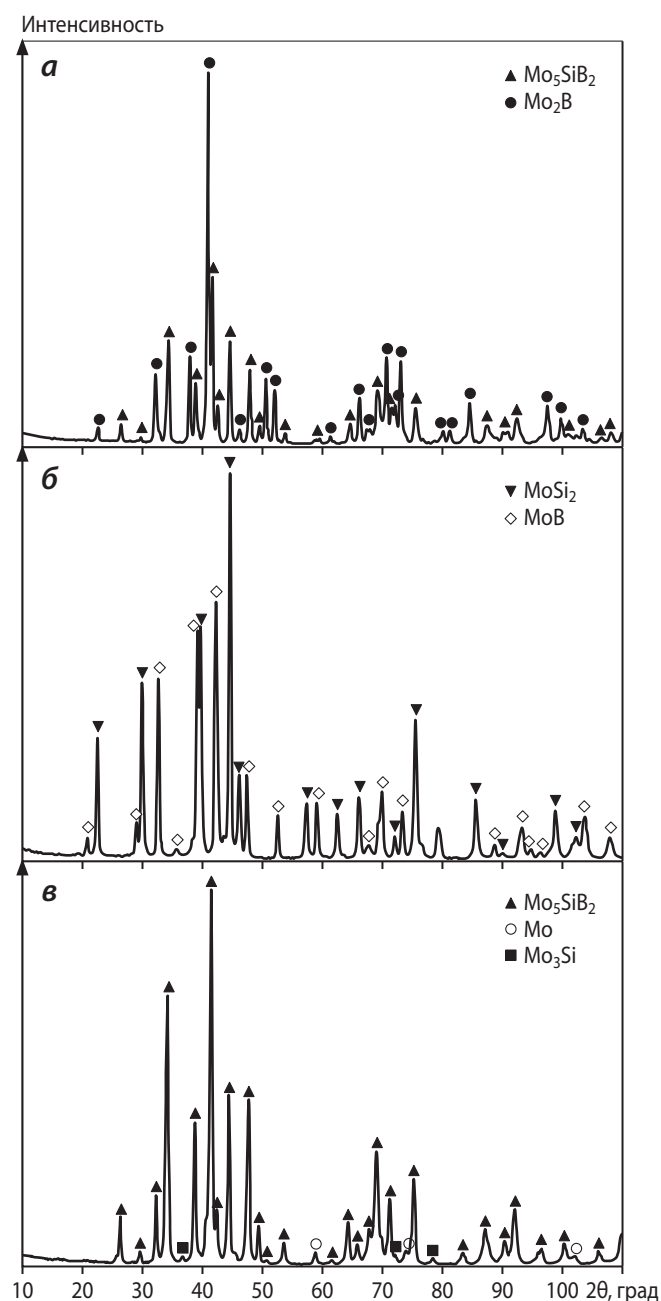


Рис. 9. Дифрактограммы компактной керамики составов 1 (а), 2 (б), 3 (в)

Фазовый состав продуктов, полученных по технологии силового СВС-компактирования, приведен в табл. 5, дифрактограммы компактной керамики составов 1–3 – на рис. 9.

В отличие от продукта, полученного в лабораторном реакторе, компактные образцы имеют более высокую глубину превращения, содержат до 100 % искомым фаз, включая 96 % соединения Mo₅SiB₂. Во-первых, это связано с применением «химической печки», а во-вторых – с большей массой реакционной смеси, что снижает тепловые потери и увеличивает время тепловой реакции продуктов. В то же время имеются промежуточные фазы Mo₃Si и следы непрореагировавшего Mo с периодом решетки $a = 0,3138$ нм, который несколько меньше табличного значения ($a = 0,3147$ нм) [28]. Подобное снижение параметра решетки молибдена может быть связано с частичным растворением кремния, который обладает меньшим атомным радиусом и образует твердый раствор замещения [13]. При этом максимальная растворимость кремния в молибдене составляет около 4 ат.% при температуре перитектики 2025 °С, а при снижении температуры до 1200 °С растворимость падает до 1,5 ат.% [2].

Микроструктура компактной керамики показана на рис. 10.

Основной структурной составляющей керамики состава 3 являются крупные зерна Т₂-фазы со средним размером 10–20 мкм, что хорошо коррелирует с данными РФА. Самостоятельных зерен Mo и Mo₃Si обнаружить не удалось даже при больших увеличениях. В структуре наблюдаются мелкие поры размером 1–2 мкм. Энергодисперсионная спектроскопия подтвердила высокую структурную однородность продуктов синтеза. Высокодисперсную структуру имеет двухфазная

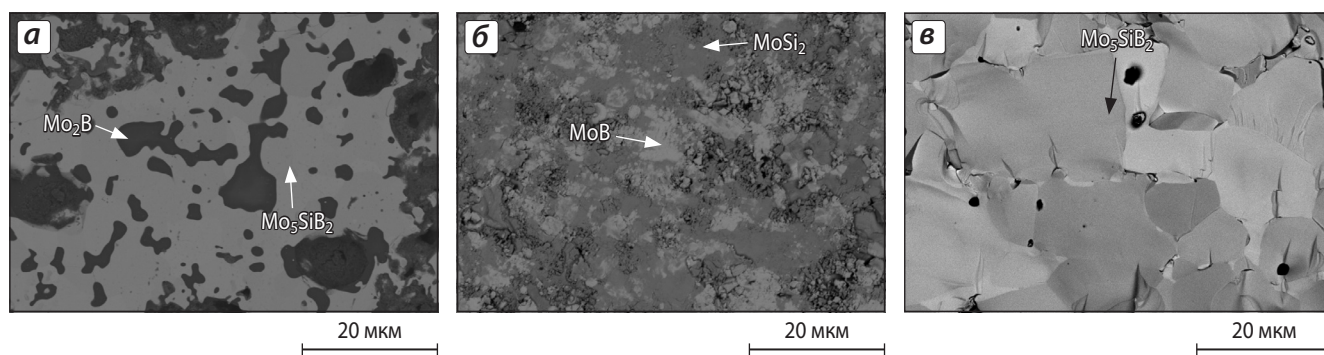


Рис. 10. Микроструктуры компактной керамики составов 1 (а), 2 (б), 3 (в)

Таблица 6. Свойства СВС-керамики

Состав	$\rho_{\text{гидр}}$ г/см ³	$\rho_{\text{пикл}}$ г/см ³	$P_{\text{остр}}$ %	C м/с	HV , ГПа
1	6,2	7,1	12,7	3480	9,1
2	7,7	9,0	14,4	3170	14,9
3	8,0	8,8	9,1	4010	13,1

композиция состава 2, состоящая из конгломератов мелких зерен MoSi_2 и MoB (см. рис. 10).

Некоторые физические свойства синтезированной керамики представлены в табл. 6.

Образцы состава 3 на основе T_2 -фазы обладают высокой удельной плотностью ($\rho_{\text{гидр}}$) и твердостью (HV).

В результате оптимизации технологических режимов силового СВС-компактирования были получены экспериментальные образцы мишеней диаметром 125 мм и толщиной 8–10 мм, предназначенные для магнетронного напыления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС получены перспективные керамические материалы в тройной системе Mo-Si-B , в том числе на основе Mo_5SiB_2 (T_2 -фазы). Исследованы механизм и кинетика горения смесей данной системы.

Показано, что движущей силой реакции СВС смесей, обогащенных кремнием, являются образование кремниевого расплава и растекание его по поверхности частиц Mo и B с растворением бора и химическим взаимодействием с появлением пленки промежуточного силицида Mo_3Si . В результате диффузии кремния в молибден на границе раздела пленки с расплавом формируются зерна MoSi_2 , а в результате диффузии молибдена

в расплав – зерна борида молибдена. В составах, богатых бором и бедных кремнием, образование MoB может протекать посредством газофазного массопереноса субоксида MoO_3 к частицам бора.

Изучена стадийность химических превращений в волне горения. Реакции образования силицида и борида молибдена могут протекать параллельно и последовательно, чем обусловлен переход горения из режима слияния в режим отрыва и наоборот. В режиме отрыва ведущей является реакция образования силицида молибдена, через небольшой временной промежуток следует образование борида молибдена.

По технологии силового СВС-компактирования получены мишени для магнетронного напыления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы создания и развития НИТУ «МИСиС», а также в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и частично госконтракта № 14.513.11.0051 от 20 марта 2013 г. по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Голубовский Е. Р. Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение, 1998.
2. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. М.: Металлургия, 1979.
3. Bartlett R. W., McComant J. W., Gage P. R. // J. Am. Ceram. Soc. 1965. Vol. 48, № 11. P. 551.
4. Meyer M. K., Kramer M. J., Akinca M. // Ibid. 1996. Vol. 79, № 4. P. 938.
5. Schneibel J. H., Kramer M. J., Ünal Ö., Wright R. N. // Intermetallics. 2001. Vol. 9, iss. 1. P. 25.
6. Sakidja R., Perepezko J. H., Kim S., Sekido N. // Acta Mater. 2008. Vol. 56, iss. 18. P. 5223.

7. Krüger M., Franz S., Saage H. et al. // *Intermetallics*. 2008. Vol. 16, iss. 7. P. 933.
8. Sekido N., Sakidja R., Perepezko J. H. // *Ibid.* 2007. Vol. 15, iss. 9. P. 1268.
9. Hayashi T., Ito K., Ihara K. et al. // *Ibid.* 2004. Vol. 12, iss. 7–9. P. 699.
10. Ihara K., Ito K., Tanaka K., Yamaguchi M. // *Mater. Sci. Eng.* 2002. Vol. 329–331. P. 222.
11. Yoshimi K., Nakatani S., Suda T. et al. // *Intermetallics*. 2002. Vol. 10, iss. 5. P. 407.
12. Ito K., Ihara K., Tanaka K. et al. // *Ibid.* 2001. Vol. 9, iss. 7. P. 591.
13. Abbasi A. R., Shamanian M. // *Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 528, iss. 9. P. 3295.
14. Katrych S., Grytsiv A., Bondar A. et al. // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 347, iss. 1–2. P. 94.
15. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011.
16. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000.
17. Еремина Е. Н., Курбаткина В. В., Левашов Е. А. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13, № 2. С. 197.
18. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Епишко Ю. К., Кочетов Н. А. // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2007. № 1 С. 14.
19. Levashov E. A., Kurbatkina V. V., Rogachev A. S. et al. // *Russ. J. Non-Ferr. Metals*. 2008. Vol. 49, № 5. P. 404.
20. Рогачев А. С., Мукасян А. С., Мержанов А. Г. // *ДАН*. 1987. Т. 297, № 6. С. 1425.
21. Kharatyan S. L., Chatilyan H. A., Galstyan G. S. // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516, iss. 15. P. 4876.
22. Baras F., Kondepudi D. K., Bernard F. // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 505, iss. 1. P. 43.
23. Mossino P. // *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30, № 3. P. 311.
24. Харатян С. Л. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Под ред. А. Е. Сычева. Черноголовка: Территория, 2001. С. 157.
25. Pogozhev Yu. S., Potanin A. Yu., Levashov E. A. et al. // *Int. J. SHS*. 2012. Vol. 21, № 4. P. 202.
26. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Пономарев В. И. и др. // *ДАН*. 1993. Т. 328, № 1. С. 72.
27. Пономарев В. И., Хоменко И. О., Мержанов А. Г. // *Кристаллография*. 1995. Т. 40, № 1, С. 14.
28. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002.
29. Бабкин С. Б., Блошенко В. Н., Боровинская И. П. // *Физика горения и взрыва*. 1991. Т. 27, № 3. С. 74.
30. Prasad S., Paul A. // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, iss. 8. P. 1191.
31. Arnas B., Male G., Salanoubat D. et al. // *J. Less-Common Metals*. 1981. Vol. 82, № 11–12. P. 245.
32. Stratiichuk D. A. // *Repts Nat. Acad. Sci. Ukraine*. 2011. № 3. P. 94.
33. Kazuo Nakajima, Noritaku Usami // *Adv. Mater. Res.* 2009. Vol. 14. P. 269.
34. Yuranov I. A., Fomin A. A., Shiryaev A. A., Kashireninov O. E. // *J. Mater. Synth. and Proces.* 1994. Vol. 2, № 4. P. 239.
35. Kurbatkina V. V., Levashov E. A. // *Mechanoactivation of SHS in book combustion of heterogeneous systems: Fundamentals and applications for materials synthesis* / Eds. A. S. Mukasyan, K. S. Martirosyan. Kerala (India): Transworld Research Network, 2007. P. 131–141.
36. Egishyan A. V., Manukyan Kh. V., Harutyunyan A. B., Kharatyan S. L. // *Int. J. SHS*. 2006. Vol. 15, № 1. P. 33.

УДК 621.762.2 + 536.46

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА КАРБИДА ТИТАНА ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ

© 2013 г. **А. П. Амосов, А. Р. Самборук, А. А. Самборук,
А. А. Ермошкин, Д. В. Закамов, К. С. Криволицкий**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

А. П. Амосов – докт. физ.-мат. наук, зав. кафедрой металлургии, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). Тел.: (846) 242-28-89. E-mail: mvm@samgtu.ru.

А. Р. Самборук – докт. техн. наук, профессор этой кафедры. E-mail: samboruk55@mail.ru.

А. А. Самборук – аспирант этой кафедры. E-mail: samborukaa@mail.ru.

А. А. Ермошкин – ассистент этой кафедры. E-mail: ermandr@ya.ru.

Д. В. Закамов – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и товарной экспертизы СамГТУ. E-mail: zeus65@mail.ru.

К. С. Криволицкий – аспирант кафедры металлургии, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ. E-mail: bedapechal@gmail.com.

Исследованы параметры и продукты горения пористой гранулированной шихты Ti + C + нитрат целлюлозы с добавленными в нее солями KCl, NaCl или K₂CO₃ или/и перхлорвиниловой смолой C₆H₈Cl₁₄ при учете фильтрации выделяющихся примесных газов. Показано влияние этих добавок и найдены условия образования наноструктурированного порошка карбида титана.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), карбид титана, нанопорошок, гранулирование шихты, горение, примесные газы, фильтрация, пористая среда.