

УДК 621.762 : 620.22-419.8 : 66.091.3

# ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ Mo-Si-B

## Часть 2. Влияние механического активирования\*

© 2014 г. **Е. И. Пацера, В. В. Курбаткина, Е. А. Левашов, Н. А. Кочетов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва  
 Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва  
 Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 17.07.2013 г., доработана 13.09.2013 г., подписана в печать 16.09.2013 г.

**Е. И. Пацера** – канд. техн. наук, инженер Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: patsera\_yevgeniy@mail.ru.

**Е. А. Левашов** – докт. техн. наук, проф., академик РАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**В. В. Курбаткина** – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП МИСиС, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: vvkurb@mail.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.

Работа посвящена исследованию влияния механического активирования (МА) на кинетику и механизм горения реакционных смесей в тройной системе Mo-Si-B, а также получению методом СВС керамических материалов. В качестве исходных компонентов использовали элементарные порошки молибдена, кремния и бора. Механическое активирование проводили в планетарной мельнице. Определены режимы МА, при которых количество выделяющегося тепла и скорость тепловыделения максимальны. В результате МА возрастают скорость тепловыделения и реакционная способность смеси за счет измельчения реагентов, уменьшения областей когерентного рассеяния, увеличения плотности дефектов структуры и дислокаций. В отличие от неактивированных смесей, для МА-смесей зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры линейны. Проведена количественная оценка вклада МА в эффективную энергию активации ( $E_{эфф}$ ) процесса горения.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическое активирование, механизм горения, Mo-Si-B.

The work is devoted to the investigation of the effect of mechanical activation (MA) on the kinetics and mechanism of reaction mixture combustion in the Mo-Si-B ternary system as well as ceramic material production by the SHS method. Elemental molybdenum, silicon, and boron powders were used as initial components. The mechanical activation was carried out in a planetary mill. MA regimes with maximum heat release amount and rate were determined. As a result, the MA increases heat release rate and the reactive capability of the mixture at the cost of reagent size reduction, reduction of coherent-scattering regions, and increase in the density of structural defects and dislocations. In contrast to inactivated mixtures, the initial temperature dependence of combustion temperature and rate are linear for MA mixtures. The quantitative estimate of MA contribution into the effective activation energy ( $E_{eff}$ ) of the combustion process is carried out.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis, mechanical activation, combustion mechanism, Mo-Si-B.

Разработка новых материалов с повышенной жаростойкостью и одновременно высоким уровнем физико-механических свойств является важнейшей и актуальной задачей современного материаловедения. Ее решение зачастую невозможно осуществить в рамках традиционных технологий. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) перспективен для производства материалов с высокими температурами плавления и широко применяется для синтеза керамики. Он основан на протекании экзотермических химических реакций, не требует большого потребления энергии, а синтез сопровождается выделением значительного количества тепла,

достаточного для реализации процесса горения в самоподдерживающемся режиме.

В работе [1] методом СВС получены перспективные керамические материалы в тройной системе Mo-Si-B, в том числе на основе химического соединения  $Mo_5SiB_2$  ( $T_2$ -фазы). Исследованы механизм и кинетика горения смесей системы Mo-Si-B. Показано, что движущей силой реакции горения смесей, обогащенных кремнием, являются образование расплава, растворение в нем молибдена и бора, реакционная диффузия через слой образовавшихся продуктов, ведущая к насыщению расплава и кристаллизации силицида и борида молибдена. В составах, богатых бором и бедных кремнием, образование MoB протекает посредством газофазного массопереноса субоксида

\* Часть 1 см. в [1].

молибдена к частицам бора. Изучена стадийность химических превращений в волне горения. Реакции образования силицида и бориды молибдена могут протекать параллельно и последовательно, чем обусловлен переход горения из режима слияния к режиму отрыва и наоборот. В режиме отрыва ведущей является реакция образования силицида молибдена, а с небольшим временным отставанием следует образование бориды молибдена. Показано, что синтез осложнен высокими температурами плавления продуктов реакции, невысокой теплотой образования и сравнительно низкой адиабатической температурой горения.

Механическое активирование (МА) широко используется для повышения реакционной способности шихтовых смесей за счет увеличения внутренней энергии, снятия кинетических затруднений, что позволяет осуществлять СВС даже в низкокэнтотермических системах [2–13]. Ранее [2, 5, 6, 8–10, 14] МА успешно применялось в качестве предварительной стадии подготовки реакционной смеси к последующему синтезу материалов в системах Mo–Si [2, 5, 8–10] и Mo–B [6, 8, 14]. Так, было показано, что МА в системе Mo–Si за счет структурных изменений, заключающихся в повышении как удельной поверхности исходной смеси, так и концентрации дефектов, приводит к снижению (на 400 К) температуры начала взаимодействия и росту скорости горения. В системе Mo–B предварительная обработка порошковой смеси способствует увеличению реакционной способности низкокэнтотермической смеси Mo–10%B. Скорость горения смеси после МА заметно выше, чем у исходной. Неожиданным эффектом, установленным в работе [7] и представляющим значительный интерес, является наличие ломаной кривой на зависимости  $U_r(T_0)$ , свидетельствующей о смене механизма массопереноса реагентов и процесса горения в целом. Для шихты после МА в оптимальном режиме кривая состоит из двух участков: на первом из них при  $T_0 < 600$  К энергия активации составляет  $E'_2 \approx 191 \pm 6$  кДж/моль, а на втором –  $E''_2 \approx 780 \pm 90$  кДж/моль. Рост скорости горения активированной смеси может быть объяснен, с одной стороны, значительным увеличением ее удельной поверхности в результате сильного измельчения частиц молибдена под воздействием размольных тел, а с другой – повышением концентрации связанного и адсорбированного кислорода на Мо-

частицах. Последний факт обусловлен проведением МА на воздухе. Массоперенос через газовую фазу дает вклад в увеличение скорости горения. Как было показано в [15], присутствие в шихтовой смеси некоторого количества  $MoO_3$  приводит к усилению в процессе горения роли экзотермической реакции



протекающей параллельно основной реакции (непосредственно между молибденом и бором), и способствует росту скорости процесса.

Однако в тройной системе Mo–Si–B подобные исследования не проводились. Поэтому целью данной работы являлось изучение влияния МА на кинетику и механизм СВС-процесса в системе Mo–Si–B на примере составов, отобранных в [1] (табл. 1).

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходными компонентами служили порошки: молибдена марки ПМ-99,95 дисперсностью 5 мкм; кремния, полученного размолотом монокристаллов КЭФ-4.5 (ориентации 100), с размером частиц < 63 мкм; бора черного аморфного марки Б-99А с удельной поверхностью 13 м<sup>2</sup>/г и средним размером частиц 0,2 мкм, из которых готовились смеси трех составов (табл. 1).

Механическое активирование проводили в планетарной мельнице АР-0,015 (объем барабана – 250 см<sup>3</sup>, центростремительное ускорение – 250 мс<sup>-2</sup>, соотношение шары : материал – 20 : 1). Тепловой эффект реакции определяли с помощью быстродействующего калориметра сжигания марки БКС-4 (производства ИСМАН) с точностью до 0,15 % в диапазоне значений  $5 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^4$  Дж.

По аналогии с [1] процесс горения изучали в лабораторном реакторе. Из шихты формовали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и вы-

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

сотой ~17 мм, относительная плотность брикетов составляла 60 %. Температуру горения ( $T_r$ ) измеряли с помощью W-Re-термопар ВР5/20, для установки которых в образце просверливали отверстие глубиной около 5 мм и диаметром 2 мм. Скорость горения ( $U_r$ ) определяли методом скоростной видеосъемки с помощью камеры «Panasonic WV-BL600», обеспечивающей 15-кратное увеличение изображения. Из полученных экспериментальных зависимостей  $T_r$  и  $U_r$  от начальной температуры  $T_0$  рассчитывали значения эффективной энергии активации процесса горения.

Компактную керамику получали по технологии силового СВС-компактирования. Синтез проводили в реакционных пресс-формах на гидравлическом прессе ДА-1532Б при использовании просушенного песка в качестве передающей давление среды. Время горения контролировали с помощью фотодиода, установленного непосредственно в реакционной пресс-форме с противоположной стороны от иницирующей вольфрамовой спирали. После окончания горения спустя определенное время задержки к горячим продуктам синтеза прикладывали давление прессования. Продукты выдерживали под давлением в течение времени, также определяемого экспериментально, после чего заготовки охлаждали на воздухе вместе с печкой.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) синтезированных продуктов проводили на установке ДРОН-3 (CuK $\alpha$ -излучение, длина волны  $\lambda = 15,4178$  нм, интервал съемки  $2\theta = 10 \div 120^\circ$ , шаг съемки  $0,1^\circ$ , экспозиция на точку съемки 6 с).

Микроструктуру и элементный состав характерных участков исследовали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N», оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для установления оптимального времени МА были проведены исследования выделяющегося при сгорании смесей на установке БКС-4 тепла. Влияние продолжительности МА на количество выделившегося тепла показано на рис. 1.

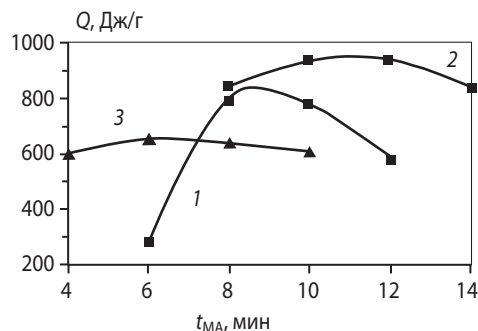


Рис. 1. Зависимость удельного тепловыделения от продолжительности МА

Цифры у кривых – номера составов

Наибольший эффект от МА приходится на состав 1, содержащий наибольшее количество бора и наименьшее кремния. Поэтому вероятной причиной такого эффекта является повышение активности аморфного бора, рост реакционной поверхности смеси Mo-B-Si, а также увеличение концентрации примесного кислорода. Вклад последнего в горение смесей Mo-B изучался ранее в работах [1, 6, 12]. Даже небольшое (на несколько процентов) повышение концентрации кислорода интенсифицирует одну из наиболее значимых для данного состава реакций – реакцию (1).

Как видно из представленных на рис. 2 результатов анализа влияния МА на микроструктуру исходных порошков, после 6 мин активирования в смеси сохраняются достаточно крупные частицы кремния размером 10 мкм, и только при

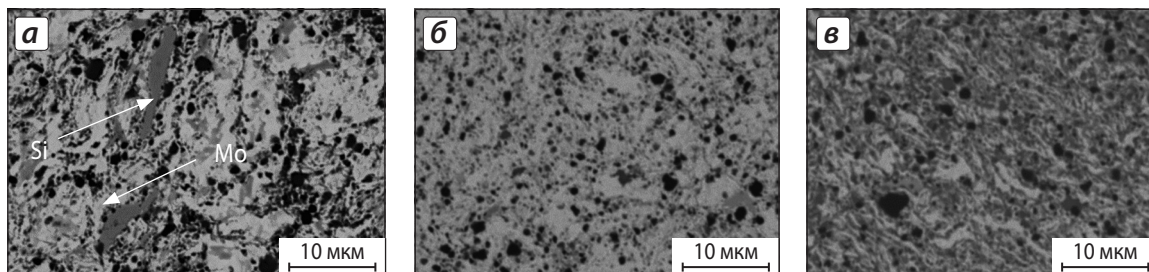
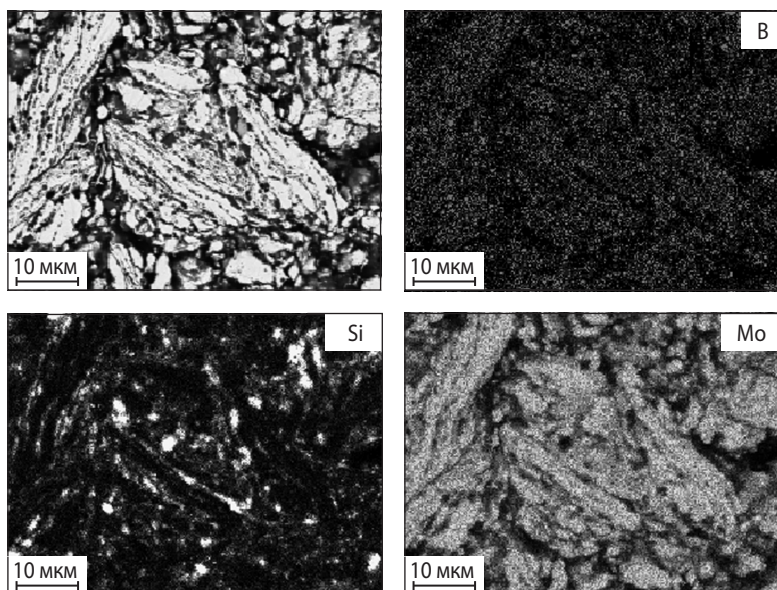


Рис. 2. Микроструктуры исходных порошков состава 1 в зависимости от времени МА (x5000)  
 $t_{МА}$ , мин – (а), 8 (б), 12 (в)



**Рис. 3.** Микроструктура и карты распределения элементов смеси состава 1 после  $t_{MA} = 8$  мин

$t_{MA} = 8$  мин их размер уменьшается до 3 мкм и достигается однородность шихты.

Установлено, что с увеличением времени МА смесь становится более однородной как по размерам структурных составляющих, так и по распределению компонентов. После  $t_{MA} = 8$  мин шихта наиболее однородна, каждая гранула в ней представляет собой агломерат, состоящий из слоев молибдена, кремния и равномерно распределенного бора (рис. 3). Кроме того, РФА показал, что с ростом продолжительности МА происходит накопление дефектов структуры в порошке молибдена и снижается размер ОКР (табл. 2). Длительность МА, равная 8 мин, является оптимальной, так как при этом отсутствует химическое взаимодействие между компонентами непосредственно в барабане мельницы.

Исходя из зависимостей удельного тепловыделения от продолжительности МА (см. рис. 1), анализа степени трансформации микроструктуры в процессе МА и данных рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов установлено оптимальное время МА, которое для состава 1 равно 8 мин, а для состава 3 – 6 мин. Наибольшее время

активации необходимо для состава 2 – 12 мин, что связано с большим количеством кремния.

В табл. 3 приведен состав продуктов горения после сжигания МА-смеси состава 1 в быстродействующем калориметре. Если сравнить его с составом компактных образцов из неактивированной (НА) шихты [1], то можно видеть, что по содержанию фаз  $Mo_5SiB_2$  и  $Mo_2B$  они практически идентичны, разница не превышает 1,5 %, несмотря на то что условия горения, фазо- и структурообразования различаются существенно. В образцах, полученных из МА-шихты, присутствует небольшое количество Мо.

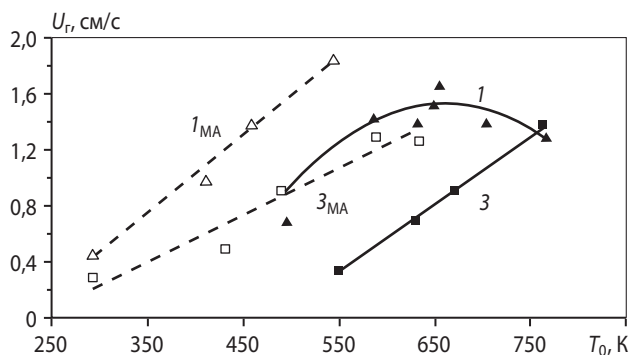
Исследования влияния начальной температуры на скорость и температуру горения НА-смесей [1] показали, что в составе 1 наблюдается выраженный максимум скорости горения  $U_r(T_0) = 1,6$  см/с при  $T_0 = 665$  К (рис. 4). Дальнейший рост начальной температуры приводит к 1,5-кратному снижению линейной скорости. Выполненные эксперименты по изучению стадийности химических превращений в волне горения [1] позволили объяснить этот феномен тем, что реакции образования силицида и бориды молибдена

**Таблица 2.** Влияние времени МА на размер ОКР и величину микродеформации в молибдене для состава 1

Время активации, мин	Размер ОКР, нм	Микродеформация, %
0	80	0,05
6	25	0,24
8	24	0,28
10	22	0,30

**Таблица 3.** Состав продуктов синтеза после сжигания в БК смеси состава 1 после МА в течение 8 мин

Фаза	Структурный тип	Содержание фазы, %	Параметр, Å	
			a	c
$Mo_5SiB_2$	D8I	$50,1 \pm 0,0$	5,970	11,022
$Mo_2B$	C16	$48,6 \pm 0,0$	5,550	4,733
Mo	A2	$1,3 \pm 0,0$	3,132	–



**Рис. 4.** Экспериментальные зависимости скорости горения от начальной температуры

Цифры у кривых – номер состава

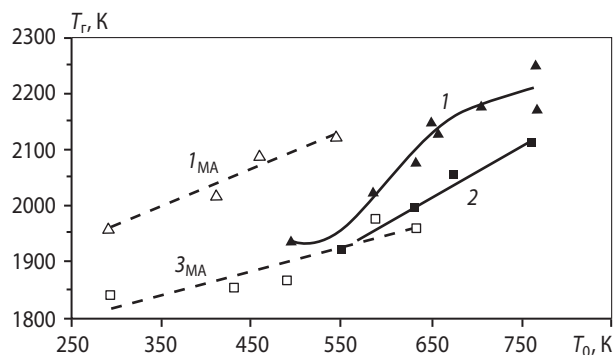
Сплошные кривые – неактивированные смеси [1], штриховые – МА

могут протекать параллельно и последовательно, чем обусловлен переход горения из режима слияния к режиму отрыва и наоборот. В режиме отрыва ведущей является реакция образования силицида молибдена, а с небольшим временным отставанием следует реакция образования бориды молибдена. При этом скорость горения падает, а температура горения продолжает расти.

В МА-смесьях, в отличие от неактивированных, зависимость температуры и скорости горения от начальной температуры носит линейный характер для всех трех изученных составов. МА-обработка приводит к тому, что взаимодействие начинается при комнатной температуре (рис. 4 и 5). Скорость горения МА-смесей при одинаковой начальной температуре выше, чем у неактивированных. Более того, в результате МА горение переходит из послойного режима в режим теплового взрыва при  $T_0 = 600$  К в случае состава 1 и при  $T_0 = 700$  К – для состава 3.

По данным рис. 4, 5 были проведены расчеты эффективной энергии активации горения МА-смесей 1 и 3. Использовали упрощенную формулу  $E_{эфф} = 2Rt\alpha$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $t\alpha$  определялся графически путем спрямления в полулогарифмических координатах  $\ln(U_T/T_T)$  от  $1/T_T$ . Результаты графической обработки представлены на рис. 6:  $E_{эфф} = 542$  кДж/моль для состава 1 и 249 кДж/моль для состава 3.

При сопоставлении полученных значений  $E_{эфф}$  с данными [1] видно, что для состава 1 значения  $E_{эфф} = 492$  кДж/моль (в случае НА-шихты) и  $E_{эфф} = 542$  кДж/моль (в случае МА) близки, что характерно для процесса, контролируемого реакционной диффузией типа твердое–жидкость, в



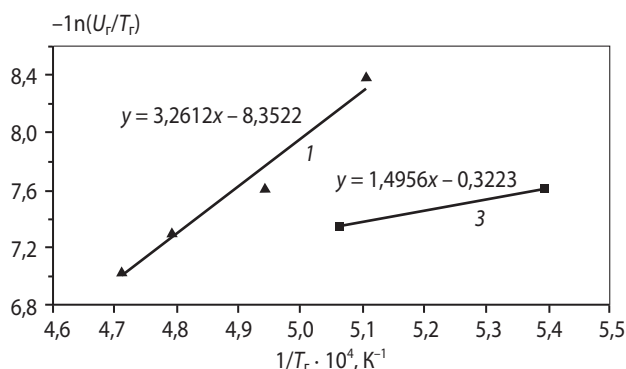
**Рис. 5.** Экспериментальные зависимости температуры горения от начальной температуры

Цифры у кривых – номер состава

Сплошные кривые – неактивированные смеси [1], штриховые – МА

данном случае Mo–Si, в которой лимитирующей стадией является диффузия кремния в молибден и молибдена в расплав кремния через слой промежуточного продукта  $Mo_3Si$ . Однако для состава 3 получено  $E_{эфф} = 434$  (НА) и 249 (МА) кДж/моль, т. е. отмечается заметный вклад МА в кинетику процесса горения. Такое снижение энергии активации свидетельствует о том, что химическое взаимодействие молибдена с кремнием и бором протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

Благодаря МА компактные продукты синтеза, полученные по технологии силового СВС-компактирования, имеют более мелкозернистую и однородную структуру. Фазовый состав продуктов в образце 3 включает до 100 % искомым фаз, в том числе 97 % соединения  $Mo_5SiB_2$  с размером зерна от 2 до 5 мкм. Образец 2 состоит из 40 % MoB и 60 %  $MoSi_2$ . При этом в образце 1 присутствует до 50 %  $Mo_2B$  с размером зерна 0,5–1,0 мкм.



**Рис. 6.** Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения смесей 1 и 3

$E_{эфф} = 542$  (1) и 249 (3) кДж/моль

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние механического активирования на структуру и свойства порошковых смесей Mo–Si–B. В результате МА возрастают скорость тепловыделения и реакционная способность смеси за счет измельчения реагентов, уменьшения областей когерентного рассеяния, увеличения плотности дефектов структуры и дислокаций. Определены режимы МА, при которых количество выделяющегося тепла и скорость тепловыделения максимальны.

2. В МА-смесьях, в отличие от неактивированных, зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры линейны. Механическое активирование приводит к уменьшению  $T_0$  с 500–550 К до комнатной температуры.

3. Проведена количественная оценка вклада МА в эффективную энергию активации процесса горения. Заметный вклад МА в кинетику процесса горения отмечается у состава 3 – величина  $E_{эфф}$  снижается с 434 до 249 кДж/моль. Такое уменьшение энергии активации свидетельствует о том, что химическое взаимодействие молибдена с кремнием и бором протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы создания и развития НИТУ «МИСиС».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Леваиов Е. А., Погожев Ю. С., Потанин А. Ю. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2013. № 4. С. 19.
2. Gras Ch., Vrel D., Gaffet E., Bernard F. // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 314. P. 240.
3. Bernard F., Souha H., Gaffet E. et al. // Int. J. SHS. 2000. Vol. 9, № 1. P. 1.
4. Gaffet E., Bernard F., Niepce J-C. et al. // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. P. 305.
5. Cabouro G., Chevalier S., Gaffet E. et al. // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 465. P. 344.
6. Filimonov V. Yu. // Combust. Flame. 2013. Vol. 160. P. 539.
7. Еремина Е. Н., Курбаткина В. В., Леваиов Е. А. и др. // Химия в интересах уст. развития. 2005. Т. 13, № 2. С. 197.
8. Kurbatkina V. V., Levashov E. A. // 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.
9. Xue H., Vandersall K., Carrillo-Heian E. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. P. 1441.
10. Курбаткина В. В., Егорычев К. Н., Нестерова Е. Ю. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1996. № 1. С. 71.
11. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС. 2007.
12. Gras C., Gaffet E., Bernard F. // Intermetallics. 2006. Vol. 14. P. 521.
13. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012.
14. Бабкин С. Б., Блошенко В. И., Боровинская И. П. // Физика горения и взрыва. 1991. № 3. С. 74.
15. Манукян Х. В., Егшиян А. В., Арутюнян А. Б., Харатян С. Л. // Тез. докл. V Междунар. форума по тепло- и массообмену (Минск, 24–28 мая 2004 г.). P. 315.

УДК 621.793.6 : 669.35

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДЕТАЛЕЙ, ПОВЕРХНОСТНО УПРОЧНЕННЫХ ЛЕГИРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2014 г. С. Н. Ткаченко

Запорожская государственная инженерная академия

Статья поступила в редакцию 02.04.2013 г., доработана 20.06.2013 г., подписана в печать 21.06.2013 г.

С. Н. Ткаченко – мл. науч. сотр. кафедры материаловедения и обработки металлов Запорожской государственной инженерной академии (69006, Украина, г. Запорожье, пр-т Ленина, 226). Тел.: (+10-380-612) 272-33-44. E-mail: space7770@rambler.ru.

Исследованы процессы структурообразования и формирования диффузионных СВС-слоев на высокоуглеродистых материалах. Для изучения были выбраны высокоуглеродистые материалы марок АСЧ-1 (ГОСТ 1585-85), СЧ-20, СЧ-25 (ГОСТ 805-95), ВЧ 45-5, ВЧ 38-17, ВЧ 42-12 (ДСТУ 3925-99), композиционные материалы марки УУКМ на основе углеродной ткани «Урал НШ-215» и электродный графит ЭГ. Микроструктуру упрочненного слоя исследовали на световом микроскопе «Neophot-21». Фазовый анализ проводили с помощью рентгеноспектрального микроанализатора MS-46, оснащенного приставкой электронного микроскопа ME 76. Испытания на жаростойкость осуществляли в соответствии с