

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МИХЕЕВ МАКСИМ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА
В УСЛОВИЯХ ДАВЛЕНИЯ СО СДВИГОМ**

01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Столин А.М.

Черноголовка – 2018

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| Глава 1. Аналитический обзор литературы | 13 |
| 1.1 Обзор системы Mo – Si | 13 |
| 1.2 Физические свойства силицидов молибдена..... | 16 |
| 1.3 Применение материалов на основе дисилицида молибдена | 20 |
| 1.4 Методы получения силицидов молибдена | 24 |
| 1.5 Преимущества получения силицидов молибдена в режиме СВС | 28 |
| 1.6 Кручение под высоким давлением, как метод интенсивной пластической деформации материалов | 37 |
| Глава 2. Оборудование, объекты, методы и методики исследований..... | 42 |
| 2.1 Оборудование, используемое в работе | 42 |
| 2.2 Характеристика объектов исследования. Выбор состава исходной шихты..... | 44 |
| 2.3 Методика приготовления шихты..... | 47 |
| 2.4 Методика приготовления шихтовых заготовок | 48 |
| 2.6 Методика измерения характеристик горения шихтовых заготовок | 52 |
| 2.7 Изучение формуемости методом свободного СВС – сжатия..... | 54 |
| 2.8 СВС – экструзия компактного материала..... | 56 |
| 2.9 Методика проведения СВС – измельчения | 57 |
| 2.10 Методика подготовки микрошлифов | 59 |
| 2.11 Методика исследования микроструктуры и фазового состава | 59 |
| 2.12 Измерение удельного электросопротивления..... | 60 |
| Глава 3. Изучение реологических свойств порошковых заготовок | 61 |
| 3.1 Теоретические основы экспериментов по изучению реологических свойств | 63 |
| 3.2 Экспериментальное определение оптимального давления прессования.... | 66 |
| Глава 4. Исследование формуемости материалов на основе MoSi₂..... | 76 |
| 4.1 Измерение характеристик горения шихтовых заготовок..... | 77 |
| 4.2 Исследование формуемости синтезируемого материала..... | 79 |
| 4.3 Влияние предварительного нагрева и добавок титана в исходную шихту на формуемость материала..... | 82 |

| | |
|--|------------|
| Глава 5. СВС - экструзия компактного материала на основе MoSi₂..... | 88 |
| 5.1 Особенности поведения материала на основе MoSi ₂ в ходе СВС – экструзии | 88 |
| 5.2 Прогнозирование процесса СВС – экструзии материалов на основе MoSi ₂ , при помощи математического моделирования | 92 |
| 5.3 Отработка технологических режимов СВС – экструзии материалов на основе MoSi ₂ | 97 |
| 5.4 Результаты микроструктурного и рентгенофазового анализов | 99 |
| Глава 6. Синтез порошковых материалов на основе MoSi₂ в условиях сочетания с деформацией сдвига и давления..... | 105 |
| 6.1 Влияние механических воздействий на фазообразование синтезированного материала на основе MoSi ₂ | 105 |
| 6.2 Влияние механических воздействий на гранулометрический состав синтезированного материала на основе MoSi ₂ | 113 |
| 6.3 Влияние механических воздействий на микроструктуру синтезированного материала на основе MoSi ₂ | 121 |
| Общие выводы по работе: | 125 |
| Приложение | 127 |
| Список литературы..... | 128 |

В настоящее время широко распространены силициды тугоплавких металлов, особенно материалы на основе дисилицида молибдена. Такие материалы имеют ряд уникальных свойств: высокая жаростойкость и термическая стойкость, сохранение механических характеристик в широком интервале температур, высокая электропроводность. Дисилицид молибдена нашел свое применение во многих областях. На его основе могут производиться различные материалы, которые могут применяться в качестве покрытий деталей газотурбинных двигателей, элементов двигателей внутреннего сгорания, а высокая электропроводность делают его одним из ключевых материалов в высокотемпературной технике, в частности служит материалом нагревательных элементов в печах электросопротивления, а также высокотемпературным припоем и др.

Актуальность работы

Широкие возможности создания новых материалов на основе дисилицида молибдена открывает использование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Быстрота и простота этого процесса делают его очень привлекательным для использования в производстве материалов и изделий. Возможность получения дисилицида молибдена в режиме СВС позволило основателям метода А.Г. Мержанову и И.П. Боровинской значительно упростить производство дисилицидов молибденовых высокотемпературных нагревателей в целом, и дало значительный экономический эффект. Проводились исследования закономерностей синтеза, литого дисилицида молибдена, полученного методами СВС–металлургии. В работах В.И. Юхвида, В.А. Горшкова и др. показано, что возможно получение практически однофазного $MoSi_2$, в котором содержание примесей составляют доли процента.

Однако в СВС - технологии, равно как и в порошковой металлургии, не нашли еще должное применение прогрессивные способы переработки, использующие полезным образом высокотемпературную сдвиговую пластическую деформацию материала. Во время такой пластической деформации

материал претерпевает сильные структурные изменения, измельчение зерен, что, соответственно, повышает твердость и прочность материала. Управление процессом деформирования позволит повысить эти характеристики. Осуществление данного процесса возможно путем использования комбинации деформации сдвига и высокого давления. Настоящая диссертационная работа посвящена сочетанию процесса СВС со сдвиговым деформированием и давлением для получения материалов на основе дисилицида молибдена. Подобный подход позволит получать порошковые материалы тугоплавких соединений в одну технологическую стадию, при этом нивелируется ряд трудностей, связанных с измельчением прочных, трудно деформируемых продуктов синтеза в остывшем до комнатной температуры состоянии и отпадает необходимость использования шаровых мельниц и атриторов. Такой процесс был назван СВС–измельчением. Создание установки и методики, которые сочетают синтез материала и дальнейшее измельчение спека до порошкового состояния, в одну технологическую стадию, является актуальной научно–технической задачей.

Практическое использование комбинации деформации сдвига и давления в СВС может происходить в двух направлениях. Первое – «синтетическое», связанное с получением порошков. Второе направление связано с получением после СВС полуфабрикатов или готовых компактных изделий. При развитии обеих технологий возникает необходимость в теоретическом и экспериментальном анализе тепловых и деформационных процессов в порошковых материалах, что является ключом к правильному пониманию закономерностей высокотемпературного уплотнения и формования изделий из продуктов горения.

Наиболее важным является изучение закономерностей и особенностей формирования структуры в условиях протекания процессов СВС в сочетании с деформацией сдвига и давлением и разработка различных технологических приемов и установок, реализующих эти условия в СВС – процессах.

Актуальность работы подтверждается выполнением в соответствии с техническим планами Института и выполнением проектов:

- программа «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) (2013-2015 гг.), номер договора 588ГУ1/2013 от 19.11.2013.

- грант РФФИ № 12-03-97552-р_центр_а «Фундаментальные основы получения наноструктурированных керамических и композиционных материалов и изделий с использованием процессов горения и пластического деформирования», 2012-2014 гг.

- грант Президента РФ № МК-3213.2017.8 «Разработка и получение жаростойких и твердосплавных материалов энергоэффективным методом СВС в условиях совместного действия давления со сдвигом», 2017-2018 гг.

Цель работы – проведение фундаментальных и прикладных исследований, связанных с установлением закономерностей фазообразования, структуры и свойств материалов на основе дисилицида молибдена, получаемых сочетанием процесса СВС со сдвиговым деформированием и давлением.

Для реализации поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1. Провести исследования реологических характеристик исследуемых порошковых смесей для установления оптимальных интервалов давления при предварительном прессовании шихтовых заготовок;

2. Провести измерения характеристик горения шихтовых заготовок. Изучить влияние состава исходной шихты на эти характеристики;

3. Экспериментально определить закономерности формуемости материалов на основе дисилицида молибдена. При помощи метода свободного СВС–сжатия найти интервалы времени живучести материалов разных составов для оптимизации процесса получения компактных стержней методом СВС–экструзии;

4. На основе математического моделирования процесса СВС – экструзии спрогнозировать оптимальные технологические параметры процесса при получении компактных стержней из материалов на основе дисилицида молибдена;

5. Определить технологические параметры, а также параметры пресс-оснастки процесса СВС–экструзии для получения компактных стержней из материалов на основе дисилицида молибдена. Исследовать физические (плотность, пористость) и электрофизические (электросопротивление) свойства получаемых образцов;

6. Разработать и создать установку и различные технологические приемы для реализации сдвиговой деформации в процессе СВС–измельчения. Изучить влияние технологических параметров на процесс синтеза порошка дисилицида молибдена, а также на микроструктуру, фазовый и гранулометрический состав;

7. Исследовать особенности микроструктуры материалов на основе дисилицида молибдена, полученного различными СВС–методами: свободного СВС–сжатия, СВС–экструзии и СВС–измельчения.

Научная новизна работы заключается в исследовании ранее не изученных закономерностей структурообразования и формования порошковых материалов и изделий на основе дисилицида молибдена, синтезируемых методом СВС в условиях комбинации давления и сдвига, в частности:

1. Исследовано реологическое поведение и установлены интервалы давлений при предварительном прессовании порошковых шихтовых материалов системы $\text{Mo} - \text{MoO}_3 - \text{Si} - \text{Al}$ и с добавками от 1 до 5 масс. % Ti . Получены численные характеристики исследуемых материалов: модуль сжимаемости G , конечное значение деформации линейного участка кривой "напряжение - деформация" ε^* , коэффициент сжимаемости $k_{\text{сж}}$, при постоянных скоростях нагружения 5, 10 и 20 мм/с. Установлены интервалы давлений обеспечивающие заданные значения плотности шихтовой заготовки, удовлетворяющей требованиям целостности и прочности;

2. Измерены характеристики горения шихтовых заготовок составов систем: Mo-Si и $\text{Mo} - \text{MoO}_3 - \text{Si} - \text{Al}$. Установлено, что меньшие показатели имеет материал состава MoSi_2 ($T_{\text{Г}} = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{Г}} = 1,7 \text{ мм/с}$). При синтезе композиции 95 масс.% $\text{MoSi}_2 + 5 \text{ масс.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ показатели растут ($T_{\text{Г}} = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{Г}} = 3,8 \text{ мм/с}$). С увеличением содержания алюминия в исходной шихте температура и скорость

горения увеличивается ($T_{\Gamma} = 1900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\Gamma} = 4,6 \text{ мм/с}$ и $T_{\Gamma} = 2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\Gamma} = 5,1 \text{ мм/с}$), соответственно для составов 90 масс.% MoSi_2 + 10 масс.% Al_2O_3 и 85 масс.% MoSi_2 + 15 масс.% Al_2O_3 ;

3. Для установления температурного интервала живучести материала, а также прогнозирования технологических параметров СВС–экструзии была исследована формуемость материалов на основе MoSi_2 при помощи метода свободного СВС–сжатия. Изучено влияние добавления металла связки Ti от 1 до 5 масс.% на формуемость синтезируемого материала. Установлено, что введение металла - связки до 2 масс.% ведет к увеличению формуемости синтезированного материала на 17 %, а при содержании более 2 масс. % снижает ее;

4. Используя математическое моделирование процесса СВС–экструзии, был проведен анализ температурных полей и зависимостей длины и полноты выдавливания от технологических, геометрических и физических условий процесса;

5. Экспериментально показана возможность получения компактных стержней из материалов на основе дисилицида молибдена методом СВС–экструзии. Образцы состава 95 масс.% MoSi_2 + 5 масс.% Al_2O_3 имели максимальную длину 48 мм и диаметр 6 мм. Полученные образцы состава 90 масс.% MoSi_2 + 10 масс.% Al_2O_3 имели максимальную длину 72 мм и диаметр 8мм;

6. Получены зависимости удельного электросопротивления от температуры. Сравнение со значениями промышленно получаемых нагревательных элементов (марка Moly-D) показало, что полученные образцы имеют более высокие показатели удельного электросопротивления, начиная с температуры $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

7. Разработана и создана установка для получения порошковых материалов в режиме СВС в сочетании со сдвиговой деформации и давлением. Установлено, что деформационные параметры, и прежде всего, интенсивность деформирования, оказывают сильное влияние на структурообразование материала: изменение размера зерна, его формы и морфологию.

Практическая значимость полученных результатов:

1. Разработана и создана установка реализующая синтез тугоплавких соединений и измельчение до порошкового состояния не успевших остыть до комнатной температуры продуктов реакции в одном технологическом цикле. Предложенную установку и метод можно использовать для исследования влияния сдвигового деформирования и давления на процессы горения и структурообразование материалов;

2. Разработан и применен лабораторный технологический регламент СВС–измельчения для получения порошкового материала дисилицида молибдена. Установлено, что технологические параметры процесса СВС–измельчения, в частности, время задержки и тип деформирующего устройства, сильно влияют на размер зерна, а также на структуру, дисперсность и морфологию частиц получаемого порошкового материала;

3. Результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса СВС–экструзии показали возможность получения компактных образцов на основе дисилицида молибдена и могут служить технологической основой для отработки химико–технологических и конструктивных параметров процесса СВС–экструзии при получении изделий заданного состава;

4. На основе реологического подхода определены оптимальные интервалы давлений при предварительном прессовании шихтовых заготовок, обеспечивающие заданные значения плотности, необходимые для проведения СВС–экструзии.

Реализация результатов

На основе разработанного лабораторного регламента СВС–измельчения наработана опытная партия порошковых материалов на основе MoSi_2 для их дальнейшего практического использования при создании жаростойких силицид – молибденовых композитов методом внутренней кристаллизации (совместно с ИФТТ РАН, г. Черноголовка). При использовании синтезированного порошка MoSi_2 были получены композиты с молибденовой матрицей. Полученные

композиты характеризуются высокими показателями сопротивления ползучести (крипостойкости) при температурах до 1400 °С.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Результаты исследований реологических свойств и определения оптимальных интервалов давления предварительного прессования порошковых шихтовых материалов заданных составов системы Mo – Si – MoO₃ – Al, а также влияние добавок от 1 до 5 масс.% Ti на эти характеристики;

2. Характеристики формуемости синтезируемых материалов в зависимости от времени задержки, давления прессования и предварительного нагрева шихтовой заготовки, определенные методом свободного СВС–сжатия. Закономерности влияния добавок от 1 до 5 масс.% Ti на эти характеристики;

3. Результаты математического моделирования процесса СВС–экструзии компактных стержней из материалов на основе MoSi₂, их оценка и сопоставление с экспериментальными данными;

4. Результаты исследований технологического процесса СВС–экструзии компактных стержней из материалов на основе MoSi₂ разных составов. Результаты исследования физических (плотность, пористость) и электрофизических (электросопротивление) свойств полученных образцов;

5. Методика СВС–измельчения и установка для получения порошковых материалов в режиме СВС при сочетании сдвиговой деформации и давления.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на следующих конференциях: X–XII Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетики для молодых ученых, г. Черноголовка, 2012–2016 гг.; Финал конкурса инновационных проектов «УМНИК», г. Серпухов, 2013 г.; XXVII Симпозиум по реологии, г. Тверь, 2014г.; XXVII Симпозиум «Современная химическая физика», г. Туапсе, 2015г.; IV Конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем», г. Москва, 2015г.; XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и

аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), г. Москва, 2015 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 статей в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, 15 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, подана одна заявка на патент РФ.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных, проведены все экспериментальные исследования и количественная обработка полученных данных. Автор активно участвовал в постановке задачи исследования, формулировке выводов и написании статей.

Обоснование и достоверность

Достоверность результатов диссертационной работы обусловлена наличием значительного количества экспериментальных данных, использованием современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при исследовании микроструктуры и свойств полученных материалов с использованием современного оборудования: универсальная испытательная машина «Инстрон», микроскоп LEO 1450 VP, Carl Zeiss, ДРОН-3 и др., а также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов в РФ и за рубежом.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, выводы, список литературы. Общий объем работы составляет 141 страницу, включая 96 рисунков, 23 таблицы, приложение и библиографию из 143 наименований.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю, профессору, д.ф.-м.н. Столину Александру Моисеевичу за постановку цели и задач, ценные наставления, тщательное обсуждение полученных результатов.

Автор выражает благодарность к.т.н. Бажину Павлу Михайловичу за ценные советы, помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов.

Автор выражает благодарность директору ИСМАН, профессору, член-корр. РАН Алымову Михаилу Ивановичу за внимание и поддержку настоящей работы.

Автор выражает благодарность Сачковой Н.В., Ковалеву И.Д., Бокову А.В., Стельмах Л.С., Козлову В.И., за помощь в исследовании микроструктуры, проведении рентгенофазового анализа, изучении реологических свойств, проведении математического моделирования и помощи в проведении экспериментов.

Автор выражает благодарность коллегам лаборатории пластического деформирования материалов, за помощь в проведении экспериментов.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Обзор системы Mo – Si

Система молибден-кремний всегда была научным интересом многих ученых, достаточная большая часть работ была посвящена построению диаграммы фазового равновесия [1–5].

Согласно диаграмме фазового равновесия, изображенной на рисунке 1, в системе Mo – Si присутствуют 3 соединения: MoSi_2 – дисилицид молибдена, Mo_5Si_3 и Mo_3Si – низшие силициды молибдена.

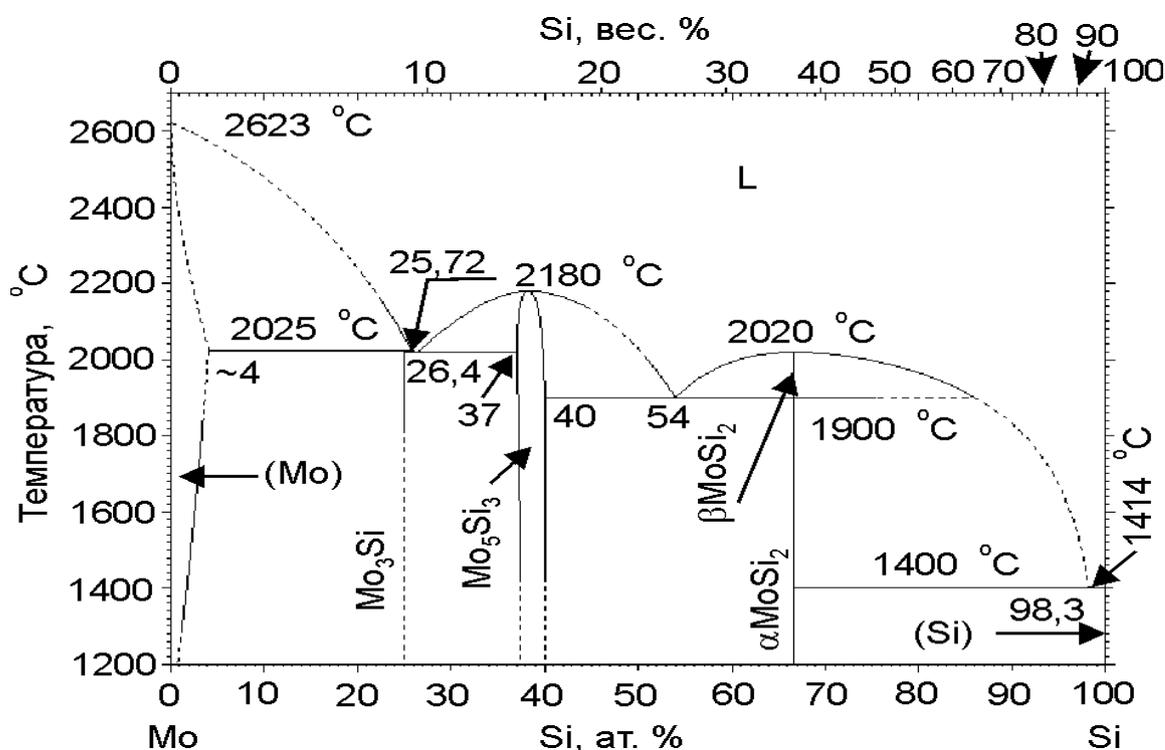


Рисунок 1 – Диаграмма фазового равновесия система Mo – Si

Растворимость кремния в твердом молибдене составляет 3,35 атомных долей, % при 2093 К и 9 атомных долей, % при 2298 К. Практически отсутствует область твердых растворов на основе соединения Mo_3Si .

В системе существует 3 эвтектики: Mo_3Si – Mo_5Si_3 при 26,4 атомных долей, % кремния и температуре 2293 К, Mo_5Si_3 – MoSi_2 при 54 атомных долей, % кремния и температуре 2173 К, MoSi_2 – Si при 98,5 атомных долей, % кремния и температуре 1673 К. Кроме того, при температуре 2123 К имеется эвтектоида:

$\beta\text{-MoSi}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \alpha\text{-MoSi}_2$, а при 2173 К перитектика: $\beta\text{-MoSi}_2 + \text{P} \leftrightarrow \alpha\text{-MoSi}_2$.

Силицид Mo_3Si образуется при 2298 ± 20 К по перитектической реакции. Температура плавления силицида Mo_5Si_3 равна 2453 ± 20 К, ширина области гомогенности при 1970 К: от 37 до 40,35 атомных долей, % кремния. Дисилицид молибдена плавится при 2293 ± 20 К, область гомогенности – от 65,8 до 66,7 атомных долей, % кремния.

По данным [6] область гомогенности MoSi_2 , полученного методом диффузионного насыщения в вакууме, может составлять несколько процентов и имеет тенденцию к увеличению с повышением температуры силицирования. Перепады концентрации элементов составляют: для Si = $2,52 \pm 0,5$ %; для Mo = $2 \pm 0,5$ %.

Силицид Mo_3Si имеет кубическую структуру типа A15 с периодом, $a = 0,4890 \pm 0,0002$ нм. Упаковка структуры – плотнейшая или близкая к ней. Большая компактность решетки подчеркивает металлический характер связи Mo – Si, однако в фазах существуют также и ковалентные связи между металлическими атомами [7].

Силицид Mo_5Si_3 принадлежит к пространственной группе D184h – I4/mcm и имеет объемно-центрированную тетрагональную решетку ($a = 0,9643$ нм, $c = 0,495$ нм, $c/a = 0,5087$), которая легко сдвигается к гексагональной структуре, особенно в присутствии примесей. В элементарной ячейке Mo_5Si_3 содержится 20 атомов молибдена и 12 атомов кремния. Атомы кремния в решетке образуют прямолинейные цепи. К структурным особенностям этого силицида молибдена можно отнести следующие [8]: параметр решетки, a существенно превосходит c ($c/a \sim 0,5$), что нетипично для других высокотемпературных интерметаллидов, включая дисилицид молибдена; решетка не имеет плотноупакованных плоскостей, которые, например, есть в дисилициде; цепочки Si – Mo – Si расположены по направлениям (100) и (010), а в дисилициде – (001); межатомные силы связи в цепочках Si – MoSi больше, чем в цепочках Mo – Mo и Si – Si.

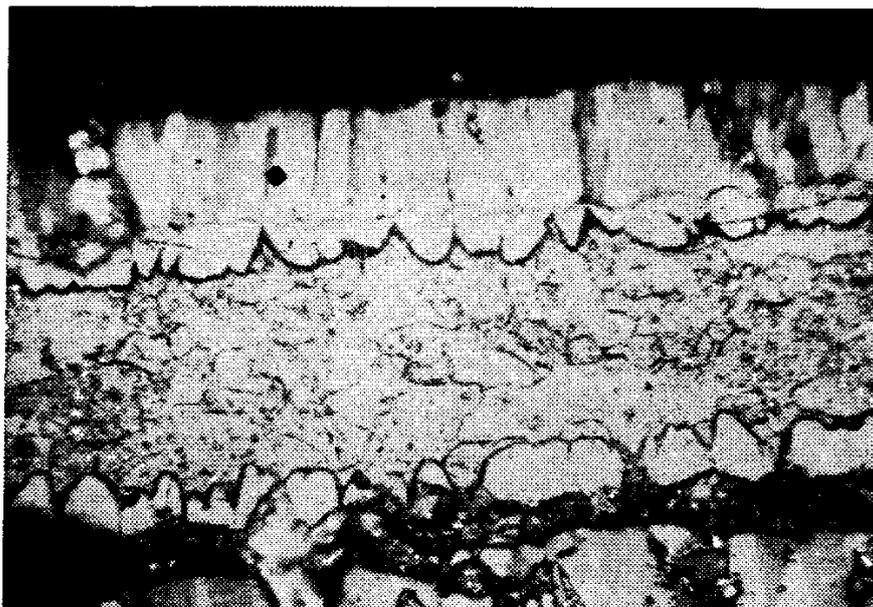


Рисунок 2 – Микроструктура слоя дисилицида молибдена
гексагональной структуры на молибдене X340
Сверху вниз: MoSi_2 , Mo_3Si , Mo

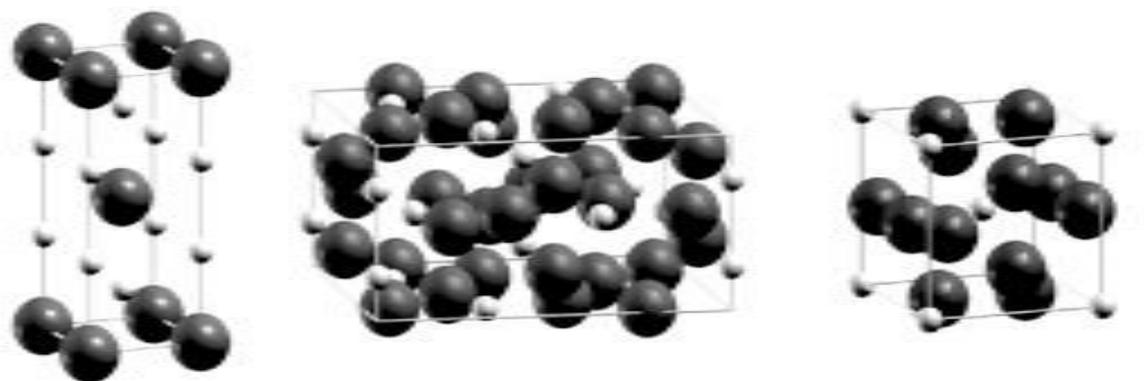
Дисилицид молибдена MoSi_2 претерпевает аллотропическое превращение в температурном интервале 1850 – 1900 °С [5] (по некоторым данным 1700 – 1850 °С [6]).

Низкотемпературная разновидность $\alpha\text{-MoSi}_2$ имеет объемно-центрированную тетрагональную структуру, структурный тип C11b, пространственная группа D174h – I4/mmm, параметры решетки $a = b = 0,3202$ нм, $c = 0,7852$ нм, $c/a = 2,452$. По данным [8] $a = b = 0,3198$ нм, $c = 0,7859$ нм, $c/a = 2,457$, а расстояние между внутренними слоями атомов кремния составляет 0,2618 нм.

Низкотемпературная форма $\alpha\text{-MoSi}_2$ в элементарной ячейке содержит 2 атома молибдена и 4 атома кремния. Атомы Si образуют каркас, в пустотах которого располагаются атомы Mo. Структуру можно также рассматривать состоящей из слоев, параллельных плоскости (010) с наиболее плотной гексагональной упаковкой. Слои чередуются в порядке АВАВ..., слой В смещен в направлении оси X на, $a/2$. Кратчайшее расстояние Mo – Si равно $c/3$. Цепочки атомов кремния образуют зигзаги, проходящие через призмы Mo параллельно

осям X и Y. Выступы цепей направлены навстречу, расстояния между атомами Si в выступах и в цепочках равны: создается трехмерный каркас из кремния.

Высокотемпературный β – MoSi₂ имеет гексагональную структуру с параметрами: $a = 0,4642 \pm 0,0005$ нм, $c = 0,6529 \pm 0,0005$ нм, $c/a = 1,406$, пространственная группа D46hP6222. Граница MoSi₂ со стороны Mo расположена при $67 \pm 1,0$ атомных долей, % [9]. В дисилициде связь между Mo и Si гораздо сильнее, чем между Si и Si. Структура силицидов изображена на рисунке 3.

а) α -MoSi₂,б) Mo₅Si₃,в) Mo₃Si;

светлые – атомы Si, темные – атомы Mo

Рисунок 3 – Структура силицидов молибдена

1.2 Физические свойства силицидов молибдена

Наиболее изучен и практически важен дисилицид молибдена. Дисилицид молибдена – металлоподобное соединение, обладающее металлической электропроводностью. Кристаллизуется в сложной структуре тетрагонального типа. Атомы Si образуют каркас, в пустотах которого расположены атомы молибдена. В направлении оси Z чередуются двойные плотноупакованные слои из атомов кремния со слоями из атомов молибдена. Некоторые физические свойства силицидов молибдена отражены в таблице 1 [10].

В работе [11] изучалось поведение MoSi₂ и Mo₅Si₃ в вакууме 10^{-4} Па при температурах вплоть до 2400 °С. MoSi₂ теряет в вакууме большое количество кремния и начинает разлагаться, в результате чего на поверхности образуется Mo₅Si₃. Внутри образца зерна Mo₅Si₃ выкристаллизовываются на поверхности

пор. С увеличением температуры, увеличивается размер пор и зерна растут до 1900 °С, когда появляется жидкая фаза в виде эвтектики Mo_5Si_3 – MoSi_2 .

Таблица 1

Свойства силицидов молибдена

| Свойство | Mo_5Si_3 | MoSi_2 |
|--|------------------------------------|-------------------------------------|
| Температура плавления, °С | 2180 | 2020 |
| ТКЛР, 1/К (температурный интервал °С) | $6,7 \cdot 10^{-6}$ (27 - 1070) | $8,25 \cdot 10^{-6}$ (20 - 1070) |
| Теплопроводность при 40 °С, Вт/(м·К) | 19,5 | 51,8 |
| Коэффициент ТЭДС, В/К | $2,0 \cdot 10^{-6}$ | $-3,0 \cdot 10^{-6}$ |
| Удельное сопротивление, Ом*м | $46,7 \cdot 10^{-8}$ | $21,6 \cdot 10^{-8}$ |
| Постоянная холла, м ³ /Кл | -4,2 | 127 |
| Микротвердость, Па | $11281 \cdot 10^{-6}$ | $11576 \cdot 10^{-6}$ |
| Модуль Сдвига, Па | 102,9890 | 13,7923 |

Силицид Mo_5Si_3 более стабилен чем MoSi_2 при очень низких давлениях и высоких температурах. При температурах выше 1900 °С жидкая фаза растворяет в себе MoSi_2 со скоростью меньшей чем скорость испарения кремния с поверхности образца. В результате этого на поверхности образуется твердый Mo_5Si_3 , а жидкая фаза находится по границе раздела MoSi_2 – Mo_5Si_3 . Жидкая фаза, при этом, достаточно хорошо смачивает и связывает тугоплавкие металлы, а материал может быть использован в качестве высокотемпературного припоя.

В работе [12] В.Е. Иванов и др. изучали поведение MoSi_2 в вакууме 10^{-4} Па в интервале температур 1400 – 1700 °С на образцов, полученных методом вакуумного силицирования при 1300 °С и затем отожженных в вакууме 10^{-5} – 10^{-6} Па при 2000 °С в течении 2 часов. Было замечено, что испарение кремния с поверхности MoSi_2 начинается уже при температуре 1400 °С и сопровождается образованием на поверхности образца слоя из Mo_5Si_3 с некоторым содержанием Mo_3Si . Повышение температуры до 1700 °С увеличивает скорость разложения MoSi_2 на Mo_5Si_3 и кремний. При полном разложении MoSi_2 рост фазы Mo_5Si_3

замедляется, а фаза Mo_3Si начинает быстро расти, что продолжается до полного разложения Mo_5Si_3 на Mo_3Si и кремний. Когда полностью исчезает фаза Mo_5Si_3 , начинается быстрое разложение фазы Mo_3Si на молибден и кремний с поверхности образца.

Проводились работы по исследованию электрофизических свойств силицидов молибдена [13, 14]. Температурная зависимость электросопротивления Mo_3Si , Mo_5Si_3 и MoSi_2 в области температур 250 – 1300 К, имеет металлический характер: удельное электросопротивление возрастает с ростом температуры. Силициды Mo_3Si и Mo_5Si_3 являются электронными проводниками, а силицид MoSi_2 обладает дырочной проводимостью. На металлический характер проводимости указывает тот факт, что термоэлектродвижущая сила (ТЭДС) всех трех силицидов растет с ростом температуры, наряду с положительным знаком температурного коэффициента сопротивления.

Силицид MoSi_2 обладает значительной стойкостью к высокотемпературному окислению, при нагревании на воздухе и в том числе в токе кислорода. Наибольшей жаростойкостью в этих условиях обладает материал, содержащий Mo_3Si и MoSi_2 , а наименьшей Mo_3Si до 1000 °С [15].

Кинетика окисления MoSi_2 , полученного различными методами изучалась в работе [16]. Мелкие частицы MoSi_2 сгорают на воздухе, в то время как более крупные образцы сопротивляются высокотемпературному окислению благодаря образованию при температуре 1300 °С на поверхности газонепроницаемой, стекловидной пленки, состоящей в основном из кремнезема. При повреждении поверхность пленки имеет возможность «самозалечивания».

Заметное окисление MoSi_2 начинается на его поверхности при температуре 300 °С, как показано в работе [17]. При температуре 400 °С MoSi_2 еще присутствует вблизи поверхности и регистрируется на электронограммах. Выше 400 °С основа MoSi_2 покрывается образующейся при окислении новой фазой MoO_3 . В температурном интервале 500 – 700 °С масса образца резко возрастает, при этом конечными продуктами являются оксиды MoO_3 и SiO_2 . При этом

зависимость скорости окисления имеет практически линейный вид и определяется скоростью испарения MoO_3 .

Наибольшую опасность для MoSi_2 представляет температурный интервал 400 – 600 °С. В этом интервале, когда еще не образуется защитная пленка, даже плотные образцы MoSi_2 легко окисляются на воздухе, а спустя несколько часов превращаются в порошок. Этому явлению дали название «чума MoSi_2 » по аналогии с «оловянной чумой». Если учесть сильную зависимость кинетики окисления от состава и фактической структуры (наличие пор, трещин, примесей), то интервал возможного проявления вышеописанного эффекта расширяется и составляет 200 – 1000 °С.

Выше температуры 750 °С при окислении MoSi_2 на воздухе MoO_3 перестает быть основным продуктом окисления. При высоких температурах сублимация MoO_3 становится незначительной, при этом наблюдается прирост массы образца [17]. Потеря массы исходным MoSi_2 возможна при более высоких температурах, при условии относительно небольшой скорости нагрева. При высоких температурах реакция $5\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 7\text{SiO}_2$ преобладает над реакцией $2\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MoO}_3 + 4\text{SiO}_2$. Вторая реакция имеет решающее значение во время формирования пленки SiO_2 через жидкую фазу, вследствие низкой точки плавления MoO_3 . Следом наступает диффузионный рост окисной пленки, который характеризуется параболическим законом [18].

В работе [19] показано, что при слабом парциальном давлении кислорода под защитным покрытием образование Mo_5Si_3 термодинамически более выгодно при высоких температурах. Силицид Mo_5Si_3 образуется после появления сплошной окисной пленки из SiO_2 . По истечении достаточно длительного периода времени, высокотемпературное окисление происходит на поверхности Mo_5Si_3 , покрывающего основной слой MoSi_2 . Кинетика и механизмы окисления силицидов молибдена также были рассмотрены в работе [20].

Детальное исследование окисления дисилицида молибдена позволило обнаружить интересное свойство защитной окисной пленки, состоящей в основном из двуокиси кремния: находясь на поверхности дисилицида, она

остается в стеклообразном состоянии при многократном нагревании и охлаждении. Будучи отделенной от дисилицида молибдена, пленка уже после кратковременного нагревания при 1200°С переходит из стеклообразного в кристаллическое состояние.

Толщина стекловидной защитной пленки на спеченных образцах MoSi₂ после выдержки в течение 2000 ч при 1400°С составляет 0,02 – 0,03 мм, а после 3000 ч при 1700°С 0,05 – 0,1 мм.

По данным работы [21], изменение массы спеченных образцов MoSi₂ после выдержки при 1200°С в течение 4 ч составляло +0,3 мг/см². Окисление MoSi₂ в интервале температур 900 – 1300°С подчиняется временному закону вида:

$$W = K \cdot T^n, \quad (1)$$

где W — изменение массы;

K — константа скорости;

показатель n = 0,72 (900° C); 0,42 (1200° C)

Дисилицид молибдена практически не растворяется в минеральных кислотах (H₂SO₄, HF, HCl, HNO₃) и в царской водке, однако легко растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот. Предварительное окисление MoSi₂ с образованием защитного слоя приводит к полной устойчивости силицида в азотной и соляной кислотах любой концентрации.

При температуре 1000°С MoSi₂ устойчив против действия SO₂, CO₂, NO₂. После защиты предварительным окислением он устойчив в хлористом водороде. Однако хлор быстро реагирует с MoSi₂ даже после предварительной защиты окислением. Дисилицид устойчив в расплавленных натрии, свинце, висмуте, олове, ртути и других металлах, не образующих силицидов. К недостаткам MoSi₂ как жаростойкого материала относится низкая теплостойкость (т.е. устойчивость в условиях частых смен температуры) [22, 23].

1.3 Применение материалов на основе дисилицида молибдена

Дисилицид молибдена, как высокотемпературный материал, нашёл свое применение во многих отраслях промышленности. В частности, данный материал

применяется в двигателях внутреннего сгорания. В Японии были разработаны свечи зажигания для дизельного двигателя из композита $\text{MoSi}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$. Они содержали 30 – 40 объемных долей, % дисилицида молибдена в матрице из Si_3N_4 . Полученные свечи зажигания имели 2 ощутимых преимущества над их металлическими аналогами. Во – первых, они имели высокое сопротивление к среде сгорания дизельного топлива, и, следовательно, имели большую продолжительность службы, которая составила примерно 13 лет. Во-вторых, они могли нагреваться при больших скоростях нагрева, в результате, чего двигатель запускался гораздо быстрее. Внутренний композитный цилиндр, состоящий из фазы MoSi_2 предоставлял необходимую электрическую проводимость. А внешний, непроводящий слой из $\text{MoSi}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ композита использовался, как оболочка для внутреннего проводящего слоя, имея при этом, одинаковый коэффициент термического расширения и термопроводимости. Это микроструктура является оптимальной для производства свечей зажигания [24].

Еще одно применение дисилицид молибдена нашел в производстве промышленных газовых горелок. При разработке газовых горелок, уделяют внимание выбросу CO_2 в атмосферу, поэтому стараются перейти от газовых горелок, работающих на смеси воздуха и природного газа к горелкам, потребляющих в ходе работы кислород и природный газ [25]. Так, как при работе горелки на смеси кислорода и природного газа, температура работы горелки значительно увеличивается, требуются новые жаропрочные материалы, способные сопротивляться атмосфере сгорания кислорода и природного газа, для их создания, которыми являются материалы на основе дисилицида молибдена. Исследования показали, что дисилицид молибдена имеет высокое сопротивления к атмосфере такого типа при высоких температурах. После начального периода, сопротивление достигается путем образования стабильного слоя из Mo_5Si_3 . Прототип такой горелки был разработан, и создан с помощью плазменной технологии [26].

Сегодня в металлургических процессах требуется ввод различных газов во внутрь расплавленного металла. Дисилицид молибдена может использоваться для

создание специальных трубок для ввода этих газов. Был разработан композитный материал, состоящий из микротрубок $\text{MoSi}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, полученный с помощью плазменных технологий [27]. Этот композитный материал был протестирован на расплаве алюминия при 725°C и расплаве меди при 1200°C . Материал проявил себя в обоих расплавах достаточно эффективно. Микротрубка из данного материала может находиться в расплаве до 4 часов в расплаве меди, в отличие от этого, графитовая трубка выдерживает лишь 15 минут. Трубка из композиционного материала из $\text{MoSi}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ имеет сопротивление к химической среде расплавленной меди, благодаря корундовой фазе в ней, а сопротивление к термическим напряжениям обеспечивает фаза дисилицида молибдена.

В настоящее время металлы, огнеупорные керамические материалы используются в стекольной промышленности, где требуется контакт с расплавленным стеклом. Чистый молибден имеет слабую сопротивляемость к окислению, и не может использоваться в данной отрасли. Также решение возможно при использовании платины, но этот металл является очень дорогим. Также используются оксид алюминия, кремния, циркония, но материалы на их основе страдают пониженными механическими свойствами. Изучение свойств дисилицида молибдена привело к обнаружению его устойчивости в среде расплавленных стекол [28]. Дисилицид молибдена показывает превосходную коррозионостойкость ниже линии стекла благодаря фазе Mo_5Si_3 , и также высокую стойкость к окислению выше уровня стекла благодаря образованию слоя диоксида кремния. Скорость коррозии дисилицида молибдена в несколько раз выше над уровнем стекла, чем под ним, производится его анодная защита от коррозии, что значительно снижает его корродирование. Благодаря этому был получен новый материал для создания инструментов работы с расплавами стекол [29].

Дисилицид молибдена нашел свое применение в деталях газовых турбин аэрокосмических двигателей. Было обнаружено, что композитные материалы на основе $\text{MoSi}_2 - \text{SiC}$ и $\text{MoSi}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ имеют высокое сопротивление к термическим напряжениям в атмосфере сгорания ракетного топлива. Были проведены

циклические испытания, которые показали способность материалов сохранять свои свойства в течении 250 циклов в диапазоне температур от 0 до 1500 °С [30].

Отдельно следует упомянуть о применении дисилицида молибдена в качестве материала для изготовления высокотемпературных нагревательных элементов. Такие нагреватели широко применяются в высокотемпературных электропечах сопротивления при различных атмосферах.

Печи с нагревателями из дисилицида молибдена могут обеспечить температуру до 1650 – 1700°С при определенных условиях их эксплуатации. По сравнению с нагревателями из SiC, дисилицид молибденовые нагреватели обладают высокой электропроводностью, менее прочны и термостойки, имеют большую ползучесть. Нагреватели устойчиво работают в окислительных и нейтральных газовых средах при температуре до 1700°С. В восстановительных средах температура снижается: в среде водорода до 1350°С, в среде СО – до 1500°С. При температурах более 1300°С нагреватели из MoSi₂ деформируются даже под действием собственной массы. Поэтому нагреватели из MoSi₂ устанавливают только в вертикальном положении. По конструкции их выполняют в U – образной форме. Это определенным образом сказывается на конструкции печи. В нашей стране выпускают нагреватели длиной до 1500 мм и длиной рабочей части 180 – 800 мм. Принципиальное преимущество нагревателей из дисилицида молибдена состоит в том, что они могут нагреваться в атмосфере воздуха вплоть до температуры работы молибденовых нагревательных элементов. Вместе с тем все еще не решена проблема создания удовлетворяющих условиям эксплуатации опорных устройств, для нагревателей из дисилицида молибдена.

Отличительной особенностью нагревателей на основе дисилицида молибдена является способность выдерживать большую энергетическую нагрузку при высоких температурах. Это позволяет концентрировать большое количество энергии в малом объеме печи. К недостаткам нагревателей на основе дисилицида молибдена относятся: низкая механическая прочность; низкая термостойкость; низкое начальное электрическое сопротивление, обуславливающее

необходимость использования мощного силового оборудования; высокая начальная пластичность в интервале температур 1400 – 1650 °С.

1.4 Методы получения силицидов молибдена

Традиционными методами получения силицидов являются методы дуговой плавки или силицирование порошков молибдена [31]. Эти процессы достаточно энергоемки и требуют длительного времени для получения желаемых продуктов. Высокая температура плавления MoSi_2 делает невозможным традиционные подходы плавления и потери кремния при дуговой плавке может приводить к образованию нежелательных промежуточных фаз. Кроме того, порошки силицидов, полученные этими методами имеют высокое содержание кислорода и других примесей, что недопустимо для дальнейшего использования в качестве высокотемпературных конструкционных элементов, а также высокотемпературного припоя. Значительный интерес связан с получением дисилицида молибдена с низким содержанием кислорода.

Спекание из элементов. Наиболее распространенный способ получения чистого MoSi_2 – нагревание смеси порошков молибдена и кремния. Смесь порошков кремния и молибдена прессуют в брикеты и выдерживают при температурах 1000 – 1100 °С в атмосфере инертного газа в течение 0,5 – 1 ч [32]. Так же можно получать MoSi_2 горячим прессованием (спекание под давлением) смесей порошков молибдена и кремния в графитовых пресс – формах [33]. Горячее прессование проводится при 1400 – 1450 °С под давлением 150 Мпа с выдержкой в течение 3 – 5 мин. Размеры образцов 50 x 25 мм. Следует отметить, что получению плотных образцов с хорошими характеристиками окалиностойкости благоприятствует избыток кремния в шихте до 5 масс. % по отношению к стехиометрическому количеству.

Ударный синтез. В основу процесса синтеза ударной волной легло применение высокоэнергетической ударной волны, приводящей к инициированию реакции в смеси порошков [34]. Ударное сжатие элементарных порошковых смесей приводит к возникновению химических реакций. В

результате чего происходит образование равновесных и неравновесных соединений. Воздействие ударной волны к порошковым смесям приводит к обширной пластической деформации, образованию жидкостных турбулентных потоков, измельчению и перемешиванию частиц. Кроме того, в результате ударного сжатия происходят необратимые изменения начального состава, в объемном распределении составляющих, а также изменение формы пор. Ударные процессы лучше всего использовать для получения неравновесных состояний. Такой метод получения разделяется на два вида ударно – нагружаемые и ударно – взрывные реакции. Ударный синтез используется для получения силицидов молибдена. Эксперименты по восстановлению в системе молибден – кремний показали полностью и частично прореагировавшие области, а также часть непрореагировавших зон. Не полностью прореагировавшие зоны характеризуются наличием больших пор. Для полностью прореагировавших областей характерно расплавление и повторная кристаллизация частиц.

Основываясь на результатах электронно – микроскопических анализов, был предложен самоподдерживающийся механизм образования силицидов молибдена. Реакция инициируется на поверхности раздела между частицами молибдена и расплавом кремния. После первоначальной кристаллизации, продукты реакции сфероидизируются благодаря силам поверхностного натяжения и в итоге выступал по границе раздела, таким образом, происходит постоянное обновление реакционной поверхности, между частицами молибдена и расплавленным кремнием.

Алюмо – и силикотермические способы. Дисилицид молибдена может быть получен восстановлением алюминием смеси $\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2$ в присутствии серы для образования легкоплавкого сульфидного шлака. Продукт восстановления попеременно обрабатывают растворами NaOH , HCl и HNO_3 для удаления окиси алюминия [35].

В промышленных масштабах, технический силицид молибдена получают алюмотермическим восстановлением триоксида молибдена в присутствии ферросилиция. Процесс проводят аналогично получению ферромolibдена.

Шихту, засыпают в стальной цилиндр, футерованный огнеупорным кирпичом, установленный в небольшом углублении на влажном песке. Шихту поджигают смесью порошка алюминия и перекиси натрия («запал»), после чего реакция протекает самопроизвольно. В нижней части цилиндра собирается слиток силицида молибдена.

Медно – силицидный метод. Метод основан на взаимодействии молибдена с кремнием в расплаве меди [36]. В расплаве образуются кристаллики силицида молибдена, состав которых зависит от концентрации кремния в ванне. Этим способом могут быть получены все силициды молибдена. После измельчения сплав обрабатывают попеременно растворами кислот и щелочей для отделения меди и избытка кремния от силицидов молибдена. Медно – силицидный способ используют для нанесения защитного покрытия MoSi_2 на изделия из молибдена. Молибден погружают в расплавленную медь, содержащую 10 – 30 масс. % Si при температуре выше 1200 – 1300 °С. Максимальная скорость наращивания наблюдается, когда ванна содержит 16,5 масс. % Si при 1300 °С. За 20 мин толщина покрытия составляет – 100 мкм, за 60 мин – 200 мкм [36, 37].

Осаждение из газовой фазы. Для получения дисилицида молибдена также применяется реактивная парофазная инфильтрация [38]. Через молибден, при температуре намного ниже температуры плавления кремния, в виде тонкой пористой порошковой прессовки, пропускаются пары кремния. Способ состоит в восстановлении четыреххлористого кремния водородом на нагретой до 1100 - 1800 °С поверхности молибдена (ленте, проволоке) [38, 39]. На поверхности молибдена постепенно наращивается слой MoSi_2 . Этот метод преимущественно применяют для получения защитных покрытий на молибдене. В случае покрытия молибденовой проволоки ее нагревают прямым пропусканием электрического тока. При покрытии массивных изделий из молибдена целесообразно применять индукционный нагрев. Для полного использования SiCl_4 предложено осуществлять процесс в замкнутой системе с циркулированием парогазовой смеси $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ [40]. При температурах покрытия ниже 1420 °С под наружным слоем, содержащим $\text{MoSi}_2 + \text{Si}$, находится слой низшего силицида Mo_3Si ,

непосредственно примыкающий к молибдену. При температурах выше 1420 °С промежуточный слой отсутствует.

Механоактивация порошковой смеси. Механоактивация или механосплавление это процесс высоко – энергетического перемешивания порошковых смесей [41]. Процесс включает в себя повторяющееся перемалывание и сваривание металлических и неметаллических порошков в высокоэнергетической шаровой мельнице. Интенсивный размол и перемешивание порошков приводят, сначала к увеличению границ соприкосновения, а затем и сплавлению частиц. Перемешивание порошков вследствие, многократного дробления и сваривания приводит к сплавлению на атомном уровне. Существенным недостатком является необходимость проведения процесса в перчаточном ящике, заполненном аргоном, и с использованием порошков кремния, и молибдена высокой чистоты, в таком случае содержание кислорода в конечном продукте может быть снижено до 310 ppm [42]. Образование дисилицида молибдена, и соответствующая скорость реакции при механическом сплавлении молибден – кремниевых порошковых смесей сильно зависят от состава порошков. Скачкообразное образование дисилицида молибдена, и высокая скорость протекания реакции смеси стехиометрического состава показывают, что инициированная механо – самораспространяющаяся реакция главным образом влияет на образование дисилицида молибдена. В случае, когда смесь либо обеднена или наоборот пересыщена кремнием, происходит постепенное образование обоих видов дисилицида молибдена, α – MoSi_2 и β – MoSi_2 . Учитывая, что механическое сплавление оказалось универсальным при обработке аморфных и кристаллических силицидов, крупномасштабное производство механо – сплавленных материалов не было реализовано. Существенной проблемой данного метода является загрязнение продуктов газами, такими как кислород и азот, а также загрязнение материалами контейнера и размольных шаров. Такие загрязняющие вещества могут образовывать стекловидные фазы и вступать по границам зерен, что приводит к ухудшению механических свойств. Другим недостатком метода является долговременность.

Для большинства систем механическое сплавление требует десятки часов, чтобы достичь равновесных и стабильных фаз.

1.5 Преимущества получения силицидов молибдена в режиме СВС

В современном толковании, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – это разновидность горения, в котором образуются ценные в практическом отношении твердые вещества (материалы). Развитие работ основано на научном открытии советских ученых А.Г. Мержанова, В.М. Шкиро и И.П. Боровинской «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций» (популярное название «Явление твердого пламени»), сделанном в 1967 году [43]. Процесс возможен в системах с различным агрегатным состоянием (смеси порошков, гибридные системы твердое – газ, твердое – жидкость и др.), имеет тепловую природу. Характерный признак - образование твердого продукта (полностью или преимущественно). Главное предназначение СВС – синтез веществ и материалов, создание новых технологических процессов и организация новых производств.

Понятие «самораспространяющийся высокотемпературный синтез» шире, чем понятие «твердопламенное горение», т. к. с горением связана только первая стадия СВС – распространение волны химической реакции. За волной протекают вторичные, объемные пост процессы (догорание, фазо – и структурообразование), определяющие характеристики конечного продукта и не относящиеся к компетенции науки о горении.

В настоящее время СВС это научно– техническая область, которая, несмотря на 30-летнюю историю, продолжает прогрессивно развиваться [44]. Подводя итог сделанному, можно сказать, что к настоящему моменту времени:

– созданы оригинальные методы диагностики СВС-процессов (видеорегистрация параметров и структуры фронта горения с компьютерной обработкой данных, оптическое и термоэлектрическое измерение профиля температур в волне горения, рентгеновская регистрация динамики фазовых превращений в продуктах горения и др.);

– развиты представления о механизме и закономерностях без– газового и фильтрационного горения; обнаружены новые, важные в теории горения явления и эффекты (не единственность стационарных режимов, автоколебания фронта и спиновые волны;

– созданы одномерные и двумерные модели горения СВС-систем, адекватно описывающие экспериментально наблюдаемые процессы;

– развита идеология и методология структурной макрокинетики твердопламенного горения: синтезировано свыше 500 химических соединений разных классов (тугоплавкие бескислородные соединения, простые и сложные оксиды, интерметаллиды, халькогениды, гидриды, фосфиды и др.); созданы новые материалы – однородные, функционально-градиентные, композиционные; разработан комплекс СВС – технологий: шесть типов (синтез порошков, СВС – спекание, силовое СВС – компактирование, технология высокотемпературных СВС – расплавов, СВС – сварка, газотранспортная СВС – технология) и свыше 30 разновидностей; апробировано и обосновано использование СВС-материалов в машиностроении (абразивы, твердые сплавы, износостойкие наплавки), металлургии (огнеупоры, ферросплавы), электротехнике и электронике (нагревательные элементы, ферриты, высокотеплопроводные электроизоляторы, сверхпроводники), медицине материалы с памятью формы) и т. д.; организованы малотоннажные производства ряда СВС – порошков и изделий.

Технологические достоинства СВС заложены в самом принципе – использовании быстро выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника [45]. Благодаря этому многие СВС – процессы даже в простейшем (опытном) варианте успешно конкурируют с традиционными энергоемкими технологиями.

Много интересных задач стоит перед создателями специализированного оборудования. Это СВС – реакторы с внешними воздействиями на горящую шихту (энергетическими, механическими). Большой интерес вызывает создание механохимического СВС – реактора, в котором процессы смешения реагентов,

горения (синтеза) и измельчения продукта совмещены. Для слабоэкзотермических СВС – процессов необходимы реакторы с дополнительным нагревом.

СВС хорошо зарекомендовал себя в проблеме создания традиционных материалов – однородных и гетерогенных (в том числе композиционных) [46]. Есть успехи и в создании функционально – градиентных материалов. Получение материалов с заданной неоднородностью в одну стадию – это сложная, но интересная макрокинетическая задача. Можно ожидать ее успешного решения, если удастся овладеть способами управления движением (течением) флюидных фаз в многокомпонентной реагирующей среде. В настоящее время в области СВС ведутся перспективные работы по синтезу нанопорошков и наноматериалов, прямому синтезу монокристаллов, получению керамических и металлокерамических пеноматериалов, созданию композиционных материалов типа полимер – керамика, синтезу сверхтвердых материалов. Множество исследований были посвящены получению силицидных материалов при помощи метода СВС. Высокая отрицательная энтальпия образования дисилицида молибдена позволяет провести синтез горением предварительно спрессованных молибден – кремниевых порошковых заготовок. Самораспространяющаяся реакция возникает при инициализации ее локально в компакте и распространяется в виде волнового фронта.

Исследование синтеза дисилицида молибдена в режиме горения, впервые проводилось Саркисяном А.Р., Боровинской И.П., Мержановым А.Г. [47]. Изучалась зависимость скорости горения от стехиометрического состава исходной шихты. На полученной зависимости отчетливо выражен максимум, приходящийся на состав $Mo + 2Si$. На рисунке 4 приведены экспериментально полученные данные по максимальной температуре горения в данной системе с различным соотношением исходных компонентов от диаметра образцов.

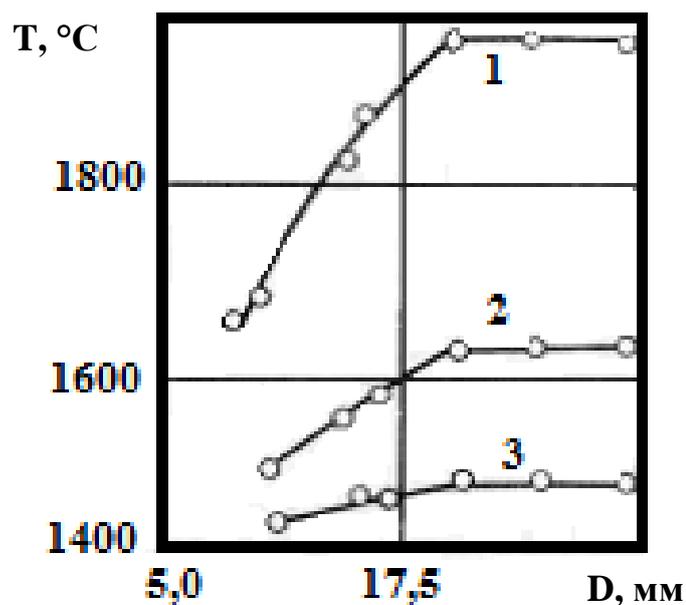


Рисунок 4 – Зависимость температуры горения системы Mo – Si от диаметра образца: 1 – Mo+2Si; 2 – Mo+1,4Si; 3 – Mo+2,4Si

Исследование закономерностей горения смесей переходных металлов с кремнием и синтез силицидов показало, что система молибден – кремний относится к типу систем «безгазового горения», для которых характерны следующие особенности: скорость горения не зависит от давления инертного газа; исходные вещества и конечные продукты не образуют газовой фазы. В таблице 2 приведены результаты расчетов адиабатических температур горения силицидных продуктов синтеза различного фазового состава, а также показаны некоторые характеристики изучаемых силицидов.

Таблица 2

Адиабатические температуры горения и некоторые характеристики силицидных фаз

| Соединение | Кристалл. структура | Q, ккал/моль | Тпл, °C | Тг, °C |
|---------------------------------|---------------------|--------------|---------|--------|
| Mo ₃ Si | кубическая | 23,3 | 2030 | 1470 |
| Mo ₅ Si ₃ | тетрагональная | 65,2 | 2190 | 1880 |
| MoSi ₂ | тетрагональная | 31,4 | 2050 | 2160 |

В работе [48] В.А. Горшков, В.И. Юхвид и др. изучали высокотемпературный жидкофазный синтез и спекание порошков MoSi_2 . Самораспространяющийся высокотемпературный синтез проводился с использованием высокоэкзотермических смесей оксида молибдена с алюминием и кремнием. Затем литой продукт синтеза измельчали с последующим спеканием. Было выявлено, что основными параметрами, влияющими на процесс синтеза и его закономерности, являются размер частиц кремния и давление газа в реакционном сосуде. Процессом спекания, микроструктурой и характеристиками спеченных образцов можно управлять, варьируя температуру спекания и содержание добавок ZrO_2 и Y_2O_3 .

Zhang S. с соавторами изучали влияние стехиометрии смеси и температуры подогрева на химический состав конечных продуктов в работе [49]. Показано, что методом СВС возможно получить следующие соединения: Mo_3Si , Mo_5Si_3 и MoSi_2 . Наиболее стабильным в получении оказался MoSi_2 , синтез этого соединения возможен без применения внешнего нагрева. Конечный продукт был полностью однофазным. Остальные соединения в конечном продукте содержали несколько фаз, а синтез был возможен только при внешнем нагреве исходной смеси. Благодаря полученным зависимостям температуры и скорости горения от начальной температуры, для состава MoSi_2 , была рассчитана энергия активации, равная 139,4 КДж/моль. В работе [50] Блощенко с соавт. также получили значение энергии активации равной 167,4 кДж/моль. Оба эти значения ниже чем энергия активации, полученная при изучении диффузии кремния в молибдене [51], то есть при получении MoSi_2 спеканием.

В работе [52], S.C. Deevi с соавт. изучали механизм реакции, протекающий в волне горения при синтезе MoSi_2 . Суть метода была в следующем: проводилось сопоставления результатов термического анализа с различным временным разрешением в процессе горения. Сделаны следующие выводы: первоначально протекает твердофазная реакция в зоне предварительного нагрева перед фронтом горения, на этом этапе формируется Mo_5Si_3 . Затем, когда температура превышает температуру плавления кремния, расплавленный Si диффундирует через Mo_5Si_3 и

формирует внешний слой MoSi_2 . Кремний продолжает диффундировать к внутренней твердой границе $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Mo}$, тем самым поддерживая образование Mo_5Si_3 . В конечной структуре продукта оставалось ядро непрореагированного молибдена. Эти выводы подтвердили в работах [53, 54].

Методом закалки фронта горения в жидком азоте и медном блоке исследовался механизм образования MoSi_2 [55]. Механизм образования MoSi_2 протекает через растворение молибдена в расплаве кремния с последующим выделением MoSi_2 . Также было установлено, что образование MoSi_2 в процессе СВС проходит в одну стадию. При помощи дифференциально термического анализа было установлено два механизма реакции для образования MoSi_2 [56]. При низких скоростях нагрева отмечается следующее, после твердофазной реакции с образованием Mo_5Si_3 следует реакция между расплавленным кремнием и Mo_5Si_3 , в результате которой появляется фаза MoSi_2 . При высоких скоростях нагрева происходит реакция между жидким кремнием и твердыми частицами молибдена, что приводит к образованию MoSi_2 .

В работе [57] применялся синтез горением, активируемый полем в сочетании с воздействием механического давления для получения плотного MoSi_2 . Процесс СВС проводился при совместном воздействии электрического поля и приложением механического давления. В реакторе создавался вакуум, прикладывался импульс электрического тока, который затем сменялся постоянным током до достижения максимальной температуры образца и последующего охлаждения продукта с постоянной скоростью. Еще при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ никакой реакции между порошками Mo и Si не наблюдалось, а при температуре $1700\text{ }^\circ\text{C}$ образовывался продукт высокой плотности в основном из MoSi_2 . В образцах встречались включения из Mo_5Si_3 , что смогли нивелировать избыточным содержанием кремния, до 2,5 моль %.

В 1996 году Jo и др. [58] предложили механизм образования MoSi_2 . К тому же, синтез горением активированных порошковых смесей $\text{Mo} + 2\text{Si}$ был исследован Grason и др. [59]. Все они подтвердили образование чистых зерен MoSi_2 посредством образования жидкой фазы (жидкий кремний) при температуре

реакции. Кроме того, влияние добавок меди на механизм формирования MoSi_2 в режимах теплового взрыва и самораспространяющегося синтеза, изучалось авторами в предыдущих исследованиях [60, 61]. Согласно механизму образования MoSi_2 , размер частиц кремния не оказывает существенного влияния на конечную микроструктуру. Однако, поскольку существует очень интенсивное взаимодействие между жидким кремнием и молибденом, очень трудно изучать и контролировать механизм реакции температурного процесса.

М. Samadi и др. в работе [62] изучали влияние размера частиц молибдена на протекание СВС в системе $\text{Mo} - 2\text{Si}$, при помощи закалки фронта горения и сканирующей электронной микроскопии. Было замечено, что механизм образования MoSi_2 зависит от размера частиц молибдена. В случае малых частиц, конечная структура состоит из равноосных зерен MoSi_2 . Большие же частицы во время прохождения фронта горения не могут полностью раствориться в расплавленном кремнии и остаются непрореагированными в окружении тонких твердофазных диффузионных слоев низших силицидов Mo_5Si_3 и Mo_3Si .

На рисунке 5 приведено схематичное изображение изменения структуры в ходе проведения синтеза.

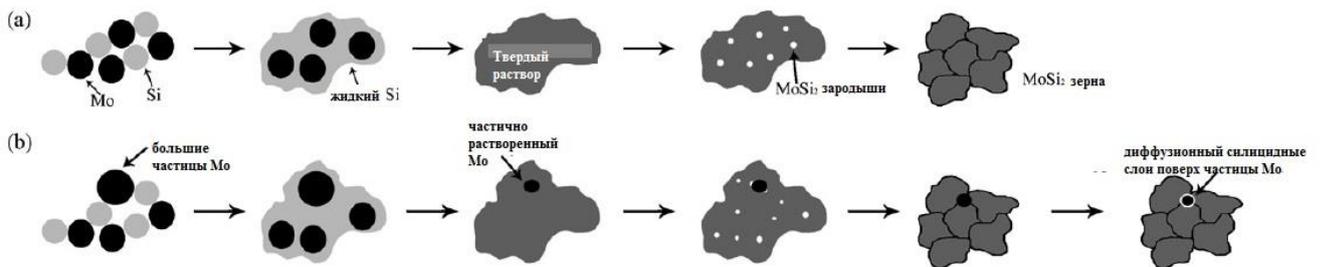


Рисунок 5 – Изменения структуры в ходе прохождения синтеза в случае:

(а) – малых частиц Mo; (б) – больших частиц Mo

В работе [63] S. Nasani и др. исследовали влияние алюминия на образование MoSi_2 в ходе процесса СВС. Проводился дифференциальный термический анализ образцов, также определялись температурные профили процесса СВС в атмосфере воздуха. Исследование проводилось на образцах с содержанием компонентов $(\text{Mo}+2\text{Si})$ и $(\text{Mo}+2\text{Si}) + 5\text{масс. \% Al}$. На рисунке 6 приведены температурные профили горения заготовок. Полученные температурные

профили, приведенные для двух образцов показывают максимальное увеличение температуры горения на 400 °С для образцов содержащих Al.

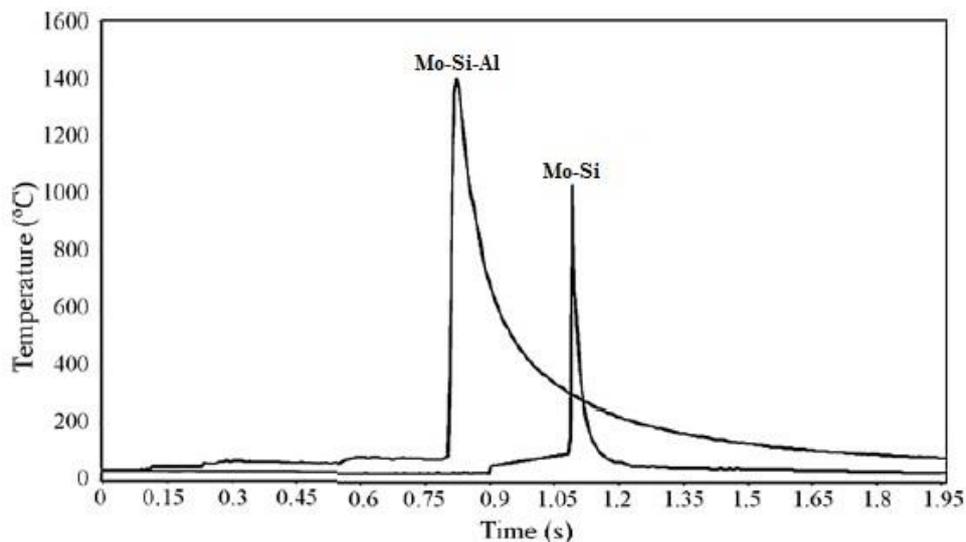


Рисунок 6 – Температурные профили горения образцов

Результаты РФА показали образование фаз MoSi_2 и Al_2O_3 и в том числе оставались непрореагировавшие частицы Mo и Si. Рентгенограммы образцов показаны на рисунке 7. Как видно из рисунка для составов, содержащих Al характерно более полное протекание синтеза и образование фазы MoSi_2 , чем без. Это подтверждает отсутствие свободного Mo и Si на рисунке 7(б).

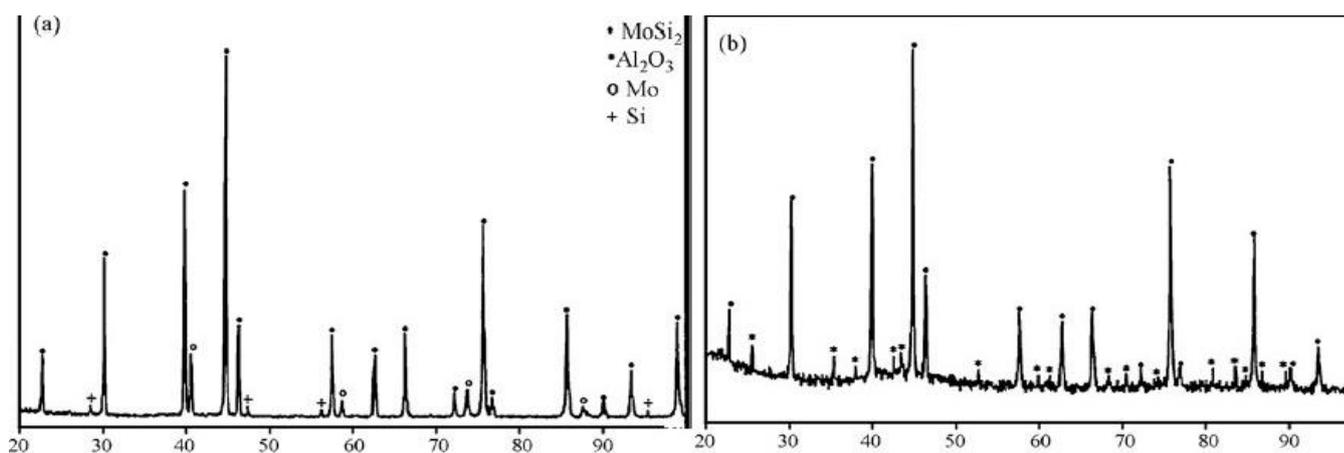


Рисунок 7 – РФА образцов составов:

(а) – Mo – Si; (б) – Mo – Si – Al

Для этих же образцов проводился ДТА, результаты которого показаны на рисунке 8.

Как видно из рисунка 8(а) на кривой имеется три области. На первой наблюдается экзотермический пик, который связан с протеканием твердофазной реакции между контактируемыми частицами Mo и Si. На второй области имеется эндотермический пик, связанный с расплавлением частиц кремния. Третья область снова характеризуется экзотермическим пиком показывающим, что частицы молибдена начали расплавляться в жидком кремнии с дальнейшим образованием фазы MoSi₂.

На рисунке 8(б) кривую термического анализа можно условно разделить на 2 области. В первой области имеется экзотермический пик, свидетельствующий о прохождении твердофазной реакции между частицами Mo и Si, а также окисление частиц Al. Вторая область имеет экзотермический пик, связанный с растворением частиц Mo в жидком Si, с последующим выделением фазы MoSi₂ [64].

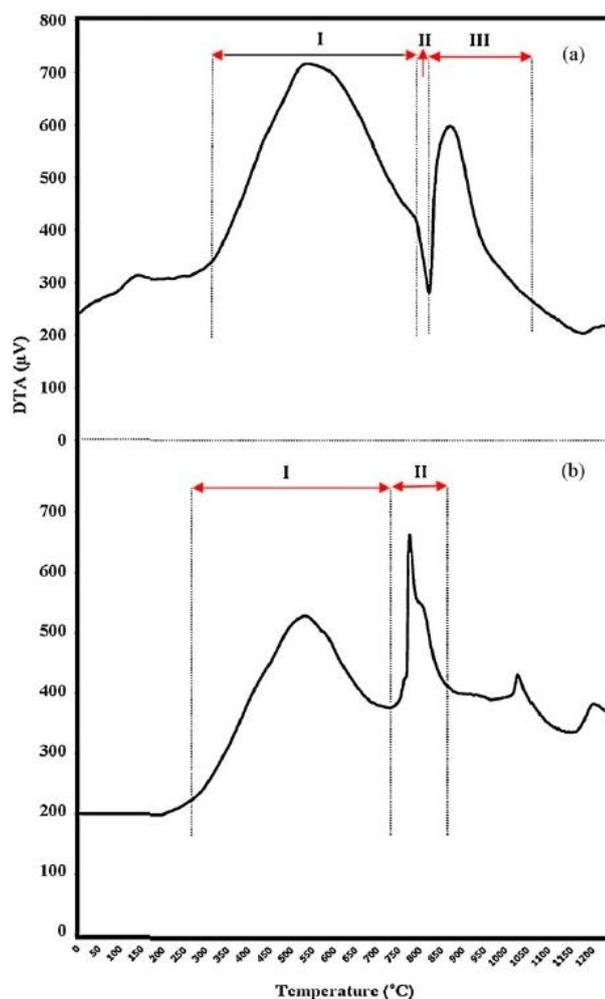


Рисунок 8 – Термограммы образцов составов:

(а) – Mo – Si; (б) – Mo – Si – Al

Таким образом, основываясь на результатах ДТА были выделены следующие отличия в процессе синтеза:

1) Кривая ДТА для состава Mo – Si разделяется на три области, в то время как кривая для состава с добавками Al состоит из двух областей. Область, связанная с расплавлением кремния отсутствует на рисунке 8(б) из – за перекрытия с пиком окисления частиц алюминия.

2) На первой области рисунка 8(б) кривая начинается при более низкой температуре, чем на рисунке 8(а). Причиной этому является окисление алюминия и как следствие повышение температуры горения, что в свою очередь приводит к улучшению реакционной способности между твердыми частицами молибдена и кремния.

3) Пик связанный с образованием MoSi_2 для кривой 8(б) начинается при более низкой температуре, чем для 8(а). Это связано также с повышением температуры горения вследствие вклада в тепловыделение окисления алюминия. Другими словами, выделяющаяся теплота от окисления алюминия создает более благоприятные условия для образования MoSi_2 .

1.6 Кручение под высоким давлением, как метод интенсивной пластической деформации материалов

Процесс кручения под высоким давлением (КВД), схематично показанный на рисунке 9, является разновидностью интенсивной пластической деформации материалов, в котором образцы подвергаются скручиванию под высоким гидростатическим давлением [65 – 67]. Идея использования комбинации высокого гидростатического давления и большой сдвиговой деформации с использованием вращающейся наковальни была впервые предложена Бриджменом [65].

В настоящее время процесс КВД становится все более популярным как мощный инструмент для изучения структурных и мультифункциональных свойств объёмных наноструктурированных материалов [68].

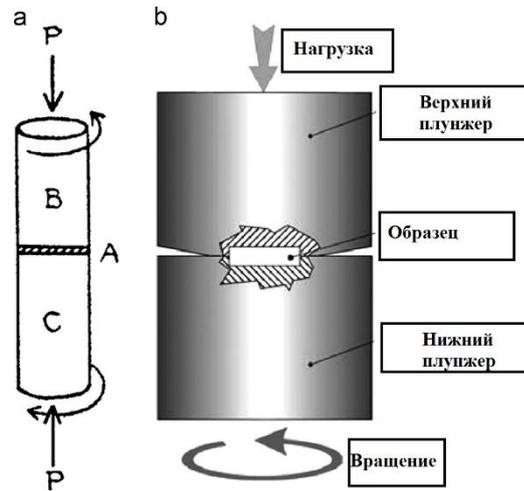


Рисунок 9 – Принцип КВД описанный Бриджменом

В 1988 г. Валиев и др. писали о большой значимости измельчения зерна до субмикронных значений при обработке алюминиевого сплава с помощью КВД [69]. В своем исследовании Валиев хотел найти четкие доказательства того, что КВД обработка материала приводит к образованию ультрамелкозернистых структур, преимущественно с высокоугловыми границами зерен, рисунок 10.

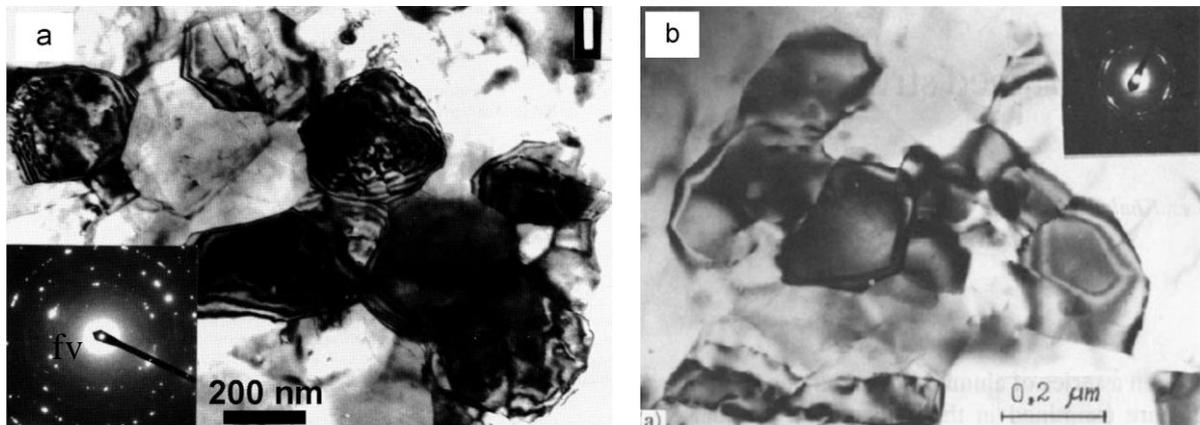


Рисунок 10 - Ультрамелкозернистая структура полученная в результате КВД – процесса;
(а) – Fe сплав; (б) – Al – Cu – Zr сплав.

Кузнецов проводил эксперимент по КВД материалов, изучением которых, в дальнейшем, занималась группа Валиева в Уфе. Ими было подтверждено образование ультрамелкозернистой структуры материала с преобладавшими высокоугловыми границами зерен. Позднее они обнаружили, что образование

ультрамелкозернистой структуры может усиливать функциональные свойства материала, например, магнитные [69]. Подробности работ Валиева по уменьшению размеров зерна с помощью КВД были опубликованы во многих Российских и Английских журналах в 1988 [68], 1990[70,71], 1991[72] и 1993[73] годах.

В 2008 году Жилиев и Ленгдон описывали значительный прогресс в достижении субмикронных размеров и даже наноразмерных зерен во многих металлических материалах с использованием метода КВД.

За последние два десятилетия в области обработки материалов уделялся значительный интерес процессу КВД не только для измельчения зерна [74, 75], но и для достижения других результатов. Так в работах [76 – 82] наблюдались повышение атомной диффузии, достижение высокой плотности дефектов решетки таких, как вакансии, дислокации, двойники и свободные дефекты объемного типа.

В других работах было показано, что для материалов, обработанных в процессе КВД наблюдаются аллотропные фазовые превращения [83].

Другим полезным явлением, наблюдаемым в материалах, получаемых в процессе КВД является улучшение физико – механических свойств, таких как прочность и твердость, вязкость, термостабильность, усталостная прочность, износостойкость [84 – 90].

Помимо этого, в данных материалах заметно выросли следующие показатели электро – магнитных свойств: электропроводность, сверхпроводимость, термоэлектрические свойства, а также многих других свойств, ожидаемых от нанокристаллических материалов [91 – 96].

До сих пор, метод Бриджмена использовался не только как процесс интенсивной пластической деформации в металлургии [97], но и как научный инструмент во многих областях науки и техники, включая физику, химию, геологию, биологию, материаловедение, трибологию и др. [98]. Данный метод применялся ко многим типам материалов, таких как металлические и интерметаллические материалы [99], композиты на металлической, полимерной и

керамической основе [100, 101], минералы и горные породы, керамические, оксидные и неорганические соединения, полупроводники, стекла [102 – 105] и др.

Деформационное упрочнение (т.е. укрепление материала при пластической деформации) было хорошо известным феноменом в течение тысяч лет. Бриджмен наблюдал, что прочность при сдвиге увеличивается с увеличением деформации на ранней стадии деформирования, но насыщается до устойчивого состояния при больших сдвиговых деформациях. Он также обнаружил, что и "упрочнение", и "разупрочнение" может произойти во время обработки КВД [106], хотя он не упомянул в деталях, какие материалы показывают деформацию разупрочнения.

Stuwe и др. в 1965 обнаружили возникновение рекристаллизации в Cu, Al, Ni и нержавеющей стали во время деформации кручения при высоких температурах [107]. Abeu в 1970 г. сообщал о возникновении рекристаллизации в Cu во время проведения КВД процесса при комнатной температуре (для наблюдений использовался оптический микроскоп) [108]. С 1963 по 1978 было несколько сообщений о возникновении динамической рекристаллизации при комнатной температуре в течении интенсивной пластической деформации (см обзор в работе. [109]). Пожалуй, наиболее поразительные результаты, которые были подтверждены при наблюдении на точном просвечивающем электронном микроскопе, были представлены в 1971 году Nutting [110]. Его результаты показали, формирование зерен размером с субмикронные зерна, большие углы разориентации, резкие границы и низкую плотность дислокаций в сильно деформированной меди. Было отмечено, что "из этих результатов следует вывод, что во время тяжелой деформации произошло динамическое восстановление и рекристаллизация". Он также предположил, что при очень больших деформациях "рост зерен может возникать в результате напряжения границ миграции".

Подводя выводы по данным литературного обзора, представленного в первой главе, стоит отметить, что процесс КВД является важным научным направлением для исследования структурных и мультифункциональных свойств объемных материалов во многих областях науки и техники. Однако влияние давления со сдвигом при синтезе неорганических материалов является

малоизученной, но актуальной проблемой в области СВС. Изучение влияния на процесс технологических параметров таких как давление и интенсивность деформации позволит создавать новые передовые технологии получения порошков тугоплавких соединений, в частности дисилицида молибдена, в одну технологическую стадию, избегая трудностей, связанных с измельчением остывших продуктов синтеза. Новый технологический процесс требует разработки специального экспериментального оборудования и методики проведения экспериментов, чему и посвящена настоящая работа.

Глава 2. Оборудование, объекты, методы и методики исследований

2.1 Оборудование, используемое в работе

Для подготовки и проведения экспериментов применялось следующее оборудование:

- шкаф сушильный СНОЛ -3,5;
- печь СНОЛ – 1.6.2, 5.1/9-ИЗ;
- печь СНОЛ 12/16;
- установка шаровых мельниц, шаровые мельницы (барабаны);
- универсальная испытательная машина «Инстрон»;
- блок управления установки СВС-экструзии;
- весы технические CAS MWP-300, точность 0,1г;
- пресс гидравлический мод. ПК/2732, 160 тс;
- пресс гидравлический мод. PУE 10S1M, 15 тс;
- точильно – шлифовальный станок мод. 832А.

В таблице 3 приведены некоторые характеристики оборудования, используемого в работе.

Таблица 3

Оборудование для СВС-экструзии

| Наименование оборудования | Основные характеристики (П – производительность, М – мощность) | Сроки ремонта К – капитального, ПП – планово-предупредительного |
|------------------------------|--|--|
| 1. Шкаф сушильный СНОЛ-3,5 | Т – 0-100 °С П – 100 т/год М – 7 кВт | К – раз в 3 года, ПП – раз в год |
| 2. Печь СНОЛ 1.6.2, 5.1/9-ИЗ | Т – 0-900 °С П – 40 т/год М – 7 кВт | К – раз в 3 года, ПП – раз в год |
| 3. Печь СНОЛ 12/16 | Т – 0-1600 °С П – 50 т/год М – 7 кВт | К – раз в 3 года, ПП – раз в год |
| Наименование оборудования | Основные характеристики (П – производительность, | Сроки ремонта К – капитального, ПП – |

| | М – мощность) | планово-предупредительного |
|---|--|---|
| 4. Установка шаровых мельниц | Габариты 1490×900×1100 мм, П – на 6 барабанов, М – 3 кВт | К – раз в 5 лет Либо по мере износа приводных ремней |
| 5. Шаровые мельницы (барабаны) из нержавеющей стали 12X18H10T | Объем – 0,2-1,5 л П – разовая загрузка шихты до 1,5 кг | ПП – по мере износа прокладок |
| 6. Пресс гидравлический мод. PUE 10S1M | Усилие 160 тс М – 1 кВт | К – раз в 5 лет ПП – по мере износа |
| 7. Пресс гидравлический мод. ПК/2732 | Усилие – 160 тс М – 4 кВт | К – раз в 5 лет ПП – по мере износа |
| 8. Блок управления установки | | ПП – раз в год |
| 9. Весы технические CAS MWP-300 | Предел взвешивания – 3 кг | ПП – раз в год |
| 10. Точильно-шлифовальный станок мод. 832А | М – 1,7 кВт | К – раз в 5 лет ПП – по мере износа кругов |

Также в таблице 4 приведены характеристики вспомогательных материалов, необходимых для проведения СВС-экструзии.

Таблица 4

Используемые вспомогательные материалы при СВС-экструзии.

| Наименование сырья и вспомогательных материалов | Номер ГОСТ, ТУ | Показатели обязательные для проверки перед использованием |
|---|----------------|---|
| Вольфрамовая проволока | ГОСТ 18903-83 | Диаметр 1 мм |
| Асбестовая ткань | ГОСТ 6102-78 | Толщина 2,5 мм |
| Асбестовая бумага БТ 0,65 х 950 | ГОСТ 23779-79 | Толщина 1 мм |
| Соломка алундовая двухканальная | - | Диаметр 7 мм |
| Наименование сырья и вспомогательных материалов | Номер ГОСТ, ТУ | Показатели обязательные для проверки перед использованием |
| Кварцевая трубка | ОСТ 21-42-90 | Размеры 12 X 2-1000 мм, 14 X 2-1000 мм |

| | | |
|---|---------------|-------------------|
| Вата хлопчатобумажная одежная и мебельная | ГОСТ 5679-85 | - |
| Нитки хлопчатобумажные | ГОСТ 6309-87 | № 40...80 |
| Спирт этиловый технический | ГОСТ 11547-80 | - |
| Смешивающие тела (размольные): шары из нержавеющей стали 12X18H10T | ГОСТ 5632-72 | Диаметр 5...30 мм |
| Цилиндры из нержавеющей стали 12X18H10T | ГОСТ 5632-72 | Диаметр 8...30 мм |

2.2 Характеристика объектов исследования. Выбор состава исходной шихты

Дисилицид молибдена в режиме горения может быть получен как синтезом из элементов – кремния и молибдена, так и с участием соответствующих окислов [111, 112]. Среди реакций, дающих необходимые конденсированные продукты и протекающих с достаточным тепловым эффектом, можно выделить следующие:

- $\text{Mo} + 2\text{Si} = \text{MoSi}_2 + Q_1$
- $\text{MoO}_3 + 2\text{Al} + 2\text{Si} = \text{MoSi}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + Q_2$

Первая из этих реакций слабоэкзотермична ($Q_1 = 131,37$ кДж/моль), горение осуществляется в пульсирующем режиме, но она дает основной вклад в получении дисилицида молибдена. Вторая реакция дает очень малое относительное содержание MoSi_2 , но она протекает со значительным тепловым эффектом ($Q_2 = 520,49$ кДж/моль), горение устойчиво.

Таким образом, выбирая в качестве исходной шихты смесь порошков Mo , MoO_3 , Al , Si можно ожидать получение в результате комбинации обеих реакций композиции $\text{MoSi}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, причем горение этой шихты должно быть устойчивым и сопровождаться достаточным суммарным тепловым эффектом.

Проведем количественный расчет исходной шихты для получения конечного продукта, содержащего 5, 10 и 15 масс. % оксида алюминия. Обозначим через A массовую долю Al_2O_3 в конечных продуктах.

$$A = \frac{M_2}{M_1 + M_2}, \quad (2)$$

где M_1 - масса дисилицида молибдена, г;

M_2 - масса оксида алюминия, г.

Величина M_2 известна заранее: она определяется общей массой шихты, которую необходимо получить:

$$M_2 = M - M_1, \quad (3)$$

и заданным содержанием оксида алюминия в конечном продукте:

$$A : M_2 = A \cdot M, \quad (4)$$

Зная эту величину по второй реакции можно определить необходимые количества алюминия и трехоксида молибдена

$$m_{MoO_3} = M_2 \cdot \frac{M_{MoO_3}}{M_{Al_2O_3}} = 1,412 \cdot A \cdot M, \quad (5)$$

$$m_{Al} = \frac{2M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} \cdot M_2 = 0,529 \cdot A \cdot M, \quad (6)$$

Общее количество молибдена и кремния, требуемого для протекания обеих реакций, можно определить из следующих формул:

$$M_3 = (1 - A) \cdot M - \frac{M_{MoO_3}}{M_{Al_2O_3}} \cdot A \cdot M = (1 - 2,492 \cdot A) \cdot M, \quad (7)$$

$$m_{Mo} = \frac{M_{Mo}}{M_{MoSi_2}} \cdot M_3 = 0,631 \cdot (1 - 2,492 \cdot A) \cdot M, \quad (8)$$

$$m_{Si} = \frac{2M_{Si}}{M_{MoSi_2}} \cdot M_3 + \frac{2M_{Si}}{M_{Al_2O_3}} \cdot M_2 = 0,369 \cdot (1 - A) \cdot M, \quad (9)$$

Исходный состав шихты выбирался для получения в конечном продукте дисилицида молибдена или его композиции с содержанием оксида алюминия 5, 10 и 15 масс. %. Выбор окиси алюминия в качестве второго компонента

объясняется тем, что она значительно повышает удельное электросопротивление дисилицида молибдена и практически с ним не взаимодействует. Как добавка, Al_2O_3 входит в состав промышленных нагревателей. Титан использовался при изучении его влияния на формуемость материала при СВС – сжатии.

Содержание каждого компонента в составе исходной шихты приведено в таблице 5.

Таблица 5

Содержание компонентов в исходной шихте

| Компонент | Содержание компонента в зависимости от состава конечного продукта, масс. доли % | | | |
|------------------|---|--|---|---|
| | MoSi ₂ | 95% MoSi ₂ +5% Al ₂ O ₃ | 90% MoSi ₂ +10% Al ₂ O ₃ | 85% MoSi ₂ +15% Al ₂ O ₃ |
| Mo | 63,14 | 55,3 | 47,4 | 39,5 |
| Si | 38,86 | 35 | 33,2 | 31,3 |
| MoO ₃ | - | 7 | 14,1 | 21,2 |
| Al | - | 2,7 | 5,3 | 8 |

Характеристики используемых порошков показаны в таблице 6

Таблица 6

Характеристики исходных порошков

| Компонент | Марка порошка | ГОСТ, ТУ | Содержание основного вещества не менее, %масс | Размер частиц основной фракции, мкм |
|---|---------------|-----------------|---|-------------------------------------|
| Mo (молибден) | МПЧ | ТУ-48-19-69-80 | 99,5-99,77 | 5 |
| Si (кремний) | КР0 | 17-113-10002 | 98,0 | <500 |
| MoO ₃ (трехокись молибдена) | ЧДА | ТУ 6-09-4471-77 | 99,0 | 30 – 50 |
| Al (алюминий) | АСД-4 | ТУ 48-5-226-87 | 99,2 | 5 – 15 |
| Ti (титан) | ПТМ | ТУ-14-1-3086-80 | 99,1 | 45 |

2.3 Методика приготовления шихты

Были проведены подготовительные операции (сушка, дозировка, смешение) по традиционной схеме. Порошки загружались в контейнеры высотой слоя 3 – 4 см и предварительно просушивались в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течении 8 часов.

Взвешивание и дозирование порошков проводилось в соответствии с данными таблицы 4 и производилось на весах CAS MWP-300, показанных на рисунке 11, обеспечивающих точность взвешивания не ниже 0,1 %.



Рисунок 11 – Весы CAS MWP-300

Выгрузку шихты с целью отсева шаров проводили в корзину из сетки № 2,5, рисунок 13, которая устанавливалась на контейнер. Далее порошки помещались в сушильный шкаф для удаления остатка влаги и просушивались в течение 4 часов.

Смешение шихты осуществлялось в шаровых мельницах, рисунок 12(а) при соотношении массы шихты и массы шаров 1:3,5. Применялись шары из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, рисунок 12(б). Смешивание проводилось при атмосферном давлении и комнатной температуре в течении 24 часов. Частота вращения барабана составляла 0,56 об/с.



(а)



(б)

Рисунок 12 – Оборудование для предварительного смешения шихты:

(а) – шаровая мельница; (б) – барабаны смешения



Рисунок 13 – Просеивающие сетки и готовая шихта

2.4 Методика приготовления шихтовых заготовок

Подготовленную порошковую смесь дозировали на электронных весах и засыпали в металлическую пресс – форму нужных размеров, диаметр загрузочной камеры, а равно и диаметр шихтовых заготовок варьировался между 12, 20 и 30 мм. Масса подбиралась в зависимости от высоты получаемой таблетки и плотности. Схема и внешний вид пресс – формы представлена на рисунке 14.

Собранная пресс – форма устанавливалась под плунжер гидравлического пресса. На блоке автоматического управления прессом выставлялось необходимое давление, скорость прессования и время выдержки.

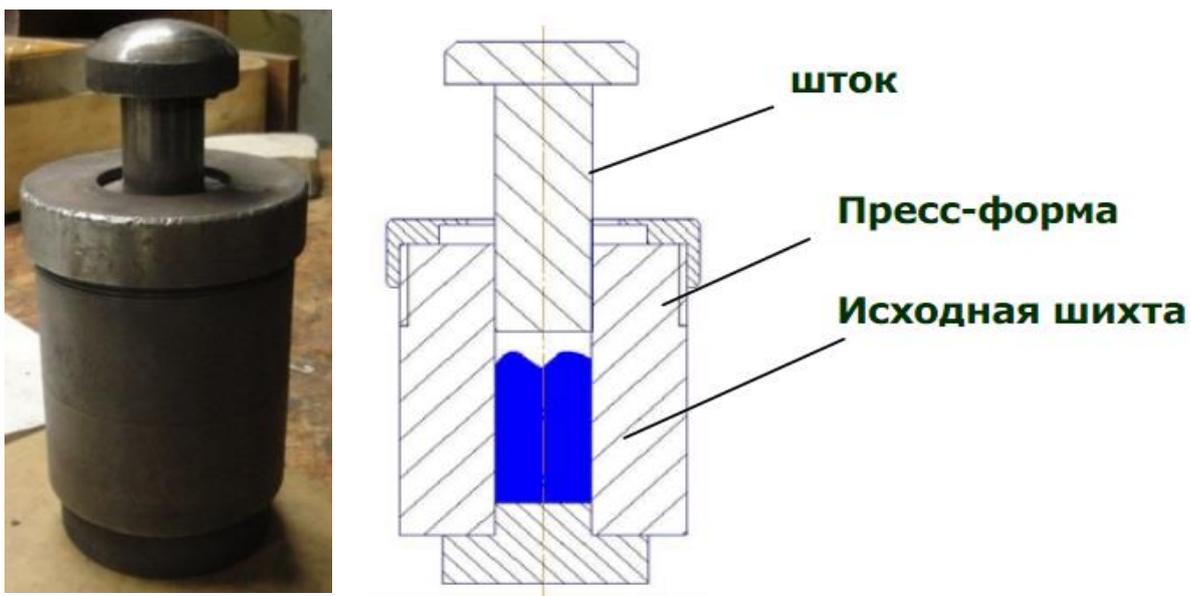


Рисунок 14 – Схема и фотография пресс – формы

Шихтовая заготовка представляет из себя цилиндрическую таблетку, внешне не имеющая трещин, расслоений, непропрессованных участков. Для увеличения теплоизоляции, заготовки обматываются слоем асбестовой ткани толщиной 2 – 2,5 мм. На рисунке 15 приведены фото шихтовых заготовок. Готовые шихтовые заготовки помещались в сушильный шкаф при температуре 70 °С до дальнейшего использования.

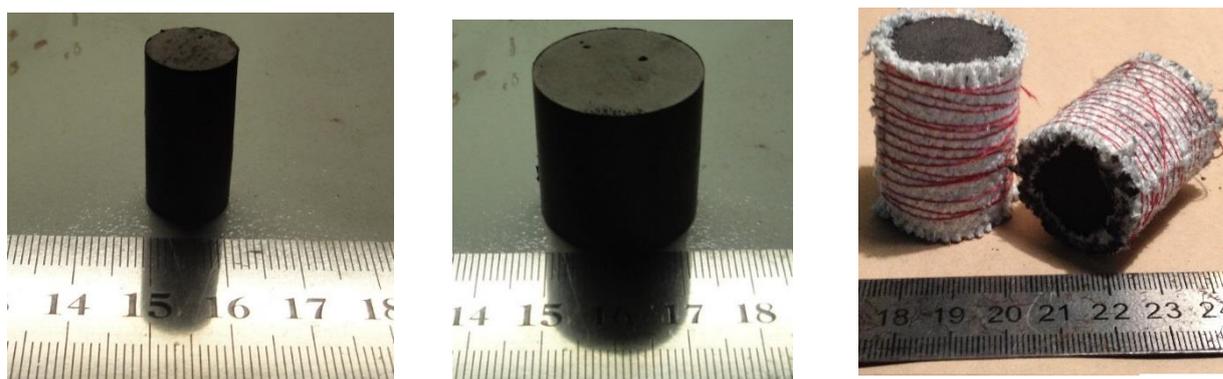


Рисунок 15 – Внешний вид используемых шихтовых заготовок

2.5 Методика изучения реологических свойств порошковых заготовок

Эксперимент по деформированию порошковых смесей проводился на испытательной машине «ИНСТРОН». Максимальное усилие, вызываемое при нагружении, составляет 2 тонны. Опыты проводились при трех постоянных

скоростях 5 мм/с, 10 мм/с и 20 мм/с на всех диапазонах нагрузки. Обеспечиваемая гарантированная точность составляет 1%. Эксперименты проводились при температуре 295 К в специально изготовленной пресс – форме.

Таблица 7

Содержание компонентов в исходной шихте

| Исходные компоненты | Доля исходных компонентов для соответствующих смесей, % масс в зависимости от содержания Al ₂ O ₃ и Ti в конечном продукте | | | | | | | |
|---------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|---|---|---|---|---|
| | А | Б | В | Г | Д | Ж | И | К |
| | 5% Al ₂ O ₃ | 10% Al ₂ O ₃ | 15% Al ₂ O ₃ | 5% Al ₂ O ₃ + 1% Ti | 5% Al ₂ O ₃ + 2% Ti | 5% Al ₂ O ₃ + 3% Ti | 5% Al ₂ O ₃ + 4% Ti | 5% Al ₂ O ₃ + 5% Ti |
| Mo | 55,3 | 47,4 | 39,5 | 54,75 | 54,2 | 53,64 | 53,09 | 52,535 |
| MoO ₃ | 7 | 14,1 | 21,2 | 6,93 | 6,86 | 6,79 | 6,72 | 6,65 |
| Si | 35 | 33,2 | 31,3 | 34,65 | 34,3 | 33,95 | 33,6 | 33,25 |
| Al | 2,7 | 5,3 | 8 | 2,67 | 2,64 | 2,62 | 2,59 | 2,565 |
| Ti | - | - | - | 1,00 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | 5,00 |

Смесь соответствующего состава засыпали в пресс-форму. Высота насыпного слоя составляла 85±2 мм, для каждой смеси. Затем измеряли массу для каждого состава и рассчитывали насыпную плотность по формуле:

$$\rho_{\text{нас}} = \frac{m}{S \cdot h_{\text{нс}}},$$

где m – масса насыпки;

S – площадь сечения получаемой таблетки;

$h_{\text{нс}}$ – высота насыпного слоя.

Диаметр загрузочной камеры пресс-формы равен 10,5 мм. Результаты расчетов представлены в таблице 8.

Исходные параметры при проведении эксперимента

| Смесь | Масса смеси в пресс-форме, г | Насыпная плотность, г/см ³ |
|------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| 5% Al ₂ O ₃ | 6,86 | 2,27 |
| 10% Al ₂ O ₃ | 6,02 | 1,99 |
| 15% Al ₂ O ₃ | 5,74 | 1,90 |

Подготовленную пресс-форму с исследуемой системой компонентов устанавливали под плунжер универсальной испытательной машины «ИНСТРОН», приведенной на рисунке 16.



Рисунок 16 – Универсальная испытательная машина «ИНСТРОН»

Машина «ИНСТРОН» снабжена 2-х координатным самописцем, и в процессе нагружения самописец отображал диаграмму «давление – время», показанную на рисунке 17.

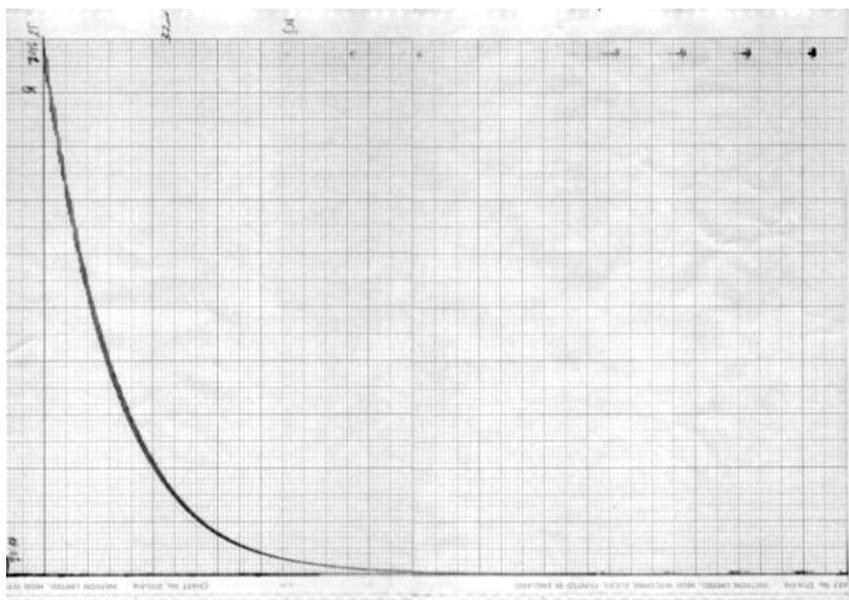


Рисунок 17 – Диаграмма «давление – время» полученная с самописца

2.6 Методика измерения характеристик горения шихтовых заготовок

Используемая установка, показанная на рисунке 18, моделирует условия, в которых находится исследуемый образец при синтезе в экструзионной пресс-форме, а именно:

- геометрические размеры исследуемой таблетки и камеры установки по горению такие же, как и в экструзионной пресс-форме;
- опыты проводятся в той же среде, где и сам процесс СВС-экструзии;
- реальные условия теплообмена.



Рисунок 18 – Внешний вид установки термодатных измерений

Для проведения экспериментов были спрессованы шихтовые заготовки высотой 35 мм и диаметром 25 мм. Заготовки обертывались асбестовой тканью

толщиной 2,5 мм. Далее в таблетках высверливались отверстия на глубину 12 мм и на расстоянии 20 мм друг от друга.

Установка термодатных измерений представляет собой металлическую платформу, на которой установлены: блок инициирования с токоотводами, цилиндрическая камера, с размерами, аналогичным размерам контейнера установки для СВС-экструзии, крепления термодатных выводов и подвижные крепления керамических соломок с термодатными.

Схема расположения таблетки и термодат в камере установки представлена на рисунке 19.

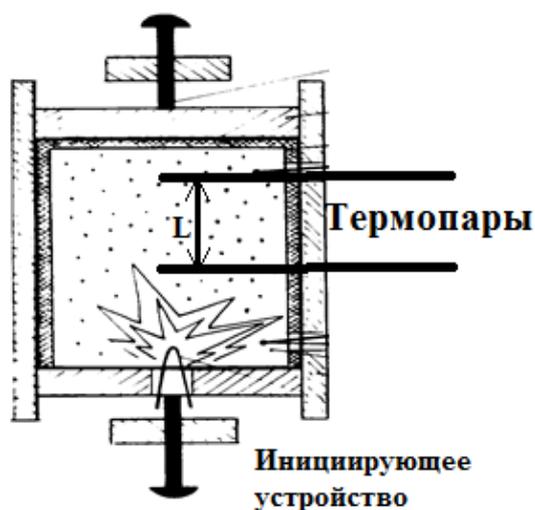


Рисунок 19 – Схема расположения таблетки и термодат в камере установки

Методика изучения тепловых процессов проводилась по следующей схеме: таблетка заворачивалась в теплоизоляционный материал так, чтобы оболочка отсутствовала с одного торца, предназначенного для инициирования реакции. В асбестовой оболочке с боковой стороны образца имеются прорезы для подвода термодат. Образец в оболочке помещается в цилиндрическую камеру и закрепляется прижимными дисками. Затем через прямоугольные окошки в камере модельной установки подводятся и внедряются на глубину 3 – 4 мм в исследуемый образец вольфрам – ренийевые термодатные ВР5 – ВР20 диаметром 200 мкм. Для изоляции электровыводов термодат применялись керамические соломки. Инициирование осуществлялось с неизолированного торца таблетки вольфрамовой спиралью. Сигнал с термодат идет на 16 канальную АЦП LTR-U1,

затем поступает на ЭВМ, где программа AC Test выдает результаты в виде графиков, температурных профилей горения.

2.7 Изучение формуемости методом свободного СВС – сжатия

Оценка формуемости (способности к переработке) является основной проблемой в области технологии СВС – экструзии. Формуемость порошкового материала показывает его способностью сохранять приданную ему в результате обработки давлением форму в заданном интервале пористости. При получении изделий из СВС – материалов объектами деформирования являются уже не порошки в холодном состоянии, а горячий продукт горения, который подвергается высокотемпературному сдвиговому деформированию. При формовании материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на его способности к макроскопическому течению. Сама способность к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов и условий деформирования.

Разработанный ранее метод свободного СВС – сжатия позволяет изучить способность к формованию продуктов СВС [113 – 115]. Сущность этого метода заключается в уплотнении и формовании материала под действием постоянного невысокого давления (10 – 100 Мпа). К его преимуществам можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, что способствует “залечиванию” макротрещин и пор в деформированном материале.

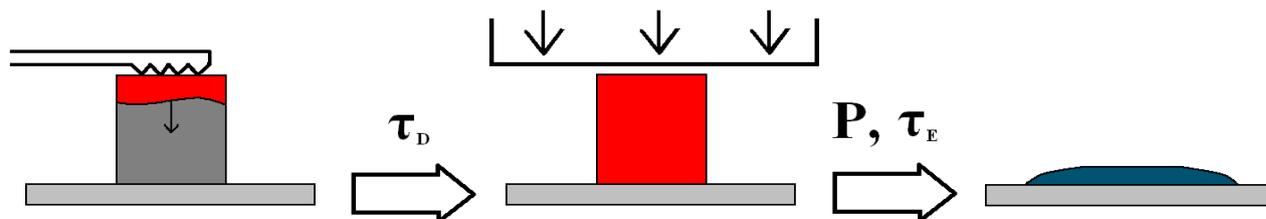


Рисунок 20 – Схема стадийности СВС – сжатия

Метод СВС – сжатия предусматривает возможность уплотнения без применения специальных пресс – форм. Эксперимент проводился следующим образом. В верхней части таблетки инициировалась волна горения в режиме СВС при помощи вольфрамовой спирали. Далее осуществлялось прессование под давлением от 5 до 100 Мпа с предварительным временем задержки τ_3 от 0 до 12 с и последующей выдержкой под давлением в течение 30 с. На рисунке 20 изображена схема стадийности проведения эксперимента. На рисунке 21 показан внешний вид установки и конечный результат эксперимента.



Рисунок 21 – Внешний вид установки и деформированного синтезированного материала

2.8 СВС – экструзия компактного материала

СВС – экструзия позволяет получать длинномерные компактные изделия из дисилицида молибдена, в одну технологическую стадию, на гидравлическом прессе.

Эксперименты проводятся на установке для СВС-экструзии с использованием экструзионной пресс – формы схематично изображенной на рисунке 22.

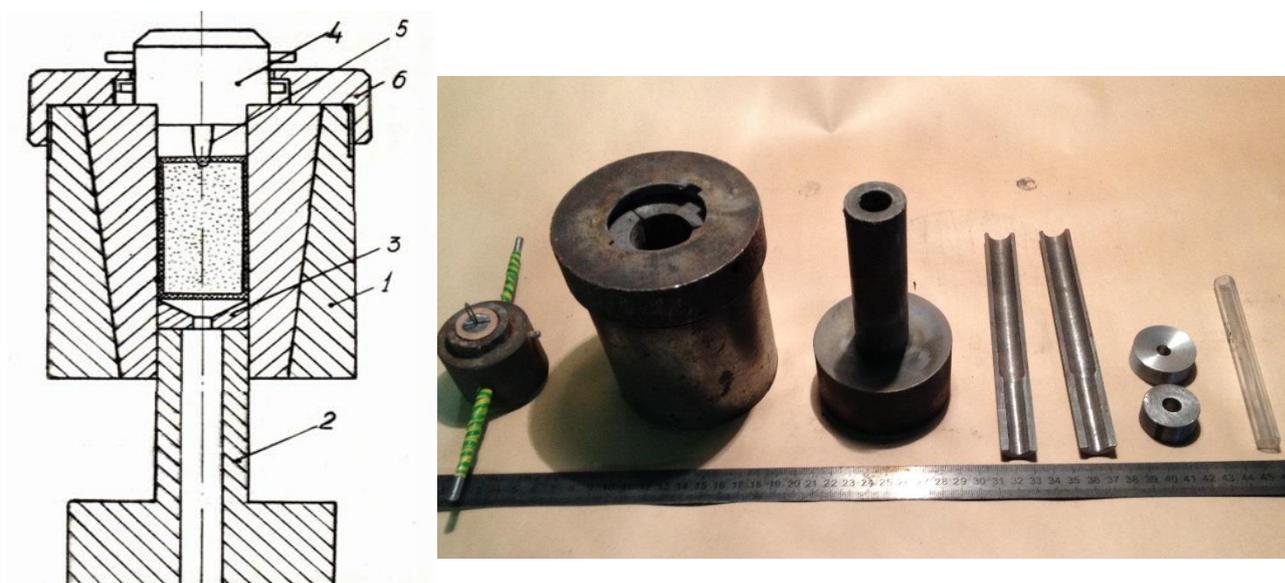


Рисунок 22 – Схема установки и составные части экструзионной пресс – формы

Она состоит из следующих основных элементов: контейнера 1, штока с внутренним направляющим калибром 2, матрицы 3, крышки 6 и устройства иницирования 5. В контейнер помещают сектора, а с нижнего торца матрицу, скрепляется гайкой. Далее помещается теплоизолированная со всех сторон таблетка (заготовка), сверху помещается устройство иницирования, убирается «бабочка». Конструкция помещается под плунжер гидравлического пресса. Через блок автоматического управления задаются времена иницирования и задержки, спустя которое, подается давление.

Процесс получения изделий методом СВС-экструзии разбивается на ряд стадий: горение исходной шихты, выдержка продуктов в течение времени

задержки до подачи давления, прессование и выдавливание. При этом происходит синтез материала, его остывание, уплотнение и вязкое течение. На рисунке 23 изображена 3d модель пресс – формы в сборе до и после проведения СВС – экструзии.

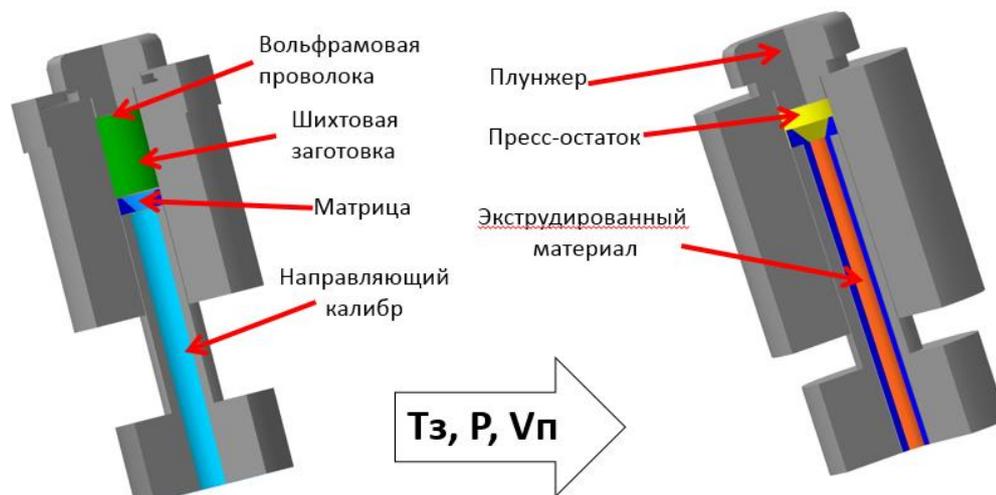


Рисунок 23 – Пресс форма до и после СВС – экструзии

2.9 Методика проведения СВС – измельчения

Сущность метода состоит в измельчении материала, полученного в волне горения в условиях сдвигового деформирования и приложенного внешнего давления. Реализация метода базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопической деформации. Эксперимент проводился на специально спроектированной и изготовленной установке закрытого типа, представленной на рисунке 24.



Рисунок 24 – Установка СВС – измельчения закрытого типа

Полученная шихта изучалась как в порошкообразном состоянии, так и в виде таблеток. Но не зависимо от состояния шихты методика эксперимента одинакова. В графитовый стакан насыпается предварительно смешенная шихта высотой 30 мм и затем предварительно уплотняется до высоты $0,8 \cdot h_{нач}$ или в стакан ставится таблетка из шихты. Это вызвано тем, чтобы при прохождении волны горения шихта не разлеталась. Далее проводилась инициация вольфрамовой спирали $U_i = 40$ В. Инициирование горения осуществлялось с нижнего торца заготовки. После прохождения волны горения, время составляет от 5 с до 10 с, ротор опускается до нижнего основания графитового стакана с постоянным вращением в течение 40 – 60 с. до полного прохождения структурных превращений в синтезированной шихте. Опыты проводились при частоте вращения ротора 450 об/мин. Схема установки показана на рисунке 25. В качестве деформирующего устройства выступает ротор в виде конуса или фрезы. На рисунке 26 показаны фотографии используемых роторов.

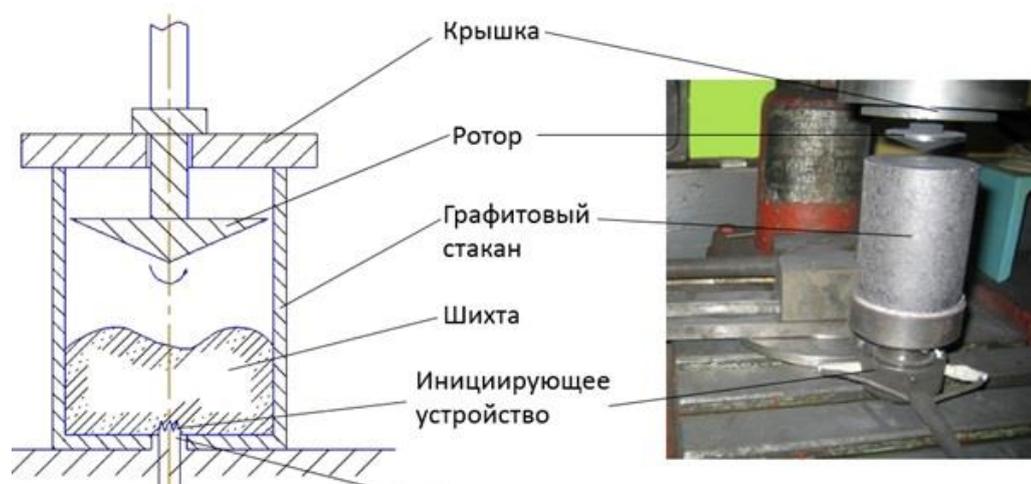


Рисунок 25 – Схема и фотография установки



Рисунок 26 – Виды используемых роторов: конус и фреза

2.10 Методика подготовки микрошлифов

Приготовление металлографических шлифов состояло из следующих операций:

1. Шлифование. Шлифовку проводили вручную на металлографической шлифовальной бумаге различной зернистости с постепенным переходом от более грубого к более мелкому абразиву. При переходе к последующему номеру бумаги со шлифа тщательно удаляли наждачную пыль, а направление шлифовки меняли на 90° , благодаря чему добивались устранения рисков от предыдущей более грубой бумаги.

2. Полирование. Полировка осуществлялась на алмазных пастах, нанесенных на фильтровальную бумагу, с постепенным уменьшением её зернистости. При переходе к последующему номеру пасты со шлифа тщательно удаляли остатки пасты, а направление шлифовки меняли на 90° . После полирования шлиф промывали спиртом и сушили прикладыванием к фильтровальной бумаге.

2.11 Методика исследования микроструктуры и фазового состава

Фазовый состав продуктов синтеза после охлаждения определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М на излучении Cu с монохроматором на вторичном пучке.

Рентгеноспектральный микроанализ проводился на сканирующем (растровом) электронном микроскопе LEO 1450 VP, Carl Zeiss. Микроструктуру образцов наблюдали в режиме «BSE». Обрато рассеянные электроны регистрируются двумя полупроводниковыми детекторами, расположенными непосредственно над образцом. В режиме «BSE» происходит суммирование сигналов двух детекторов, что позволяет свести к минимуму влияние рельефа на растровое изображение, в результате чего суммарный сигнал зависит, главным образом, от изменения среднего атомного номера, то есть от состава исследуемой области. Структурные изменения изучались путем съемки в характеристическом

излучении при увеличении до X20000. Формирование изображения получали при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ и величине тока 1; 0,1; 2 А.

2.12 Измерение удельного электросопротивления

Измерение удельного электрического сопротивления полученных образцов проводили четырехточечным методом, схема которого представлена на рисунке 27. На образце закрепляли в 4 местах контакты. Через 2 контакта (1, 4) возбуждали электрический ток I_{14} , на двух других (2,3) контактах измеряли разность потенциалов U_{23} . По измеренным значениям разности потенциалов между точками 2 и 3 и тока, протекающего через точки 1 и 4, определяли сопротивление, далее по следующей формуле пересчитывали удельное электросопротивление:

$$R = \Omega l/S \rightarrow \Omega = (R \cdot S)/l \quad (10)$$

где R – измеренное сопротивление,

S – площадь сечения образца,

l – расстояние между точками 2 и 3.

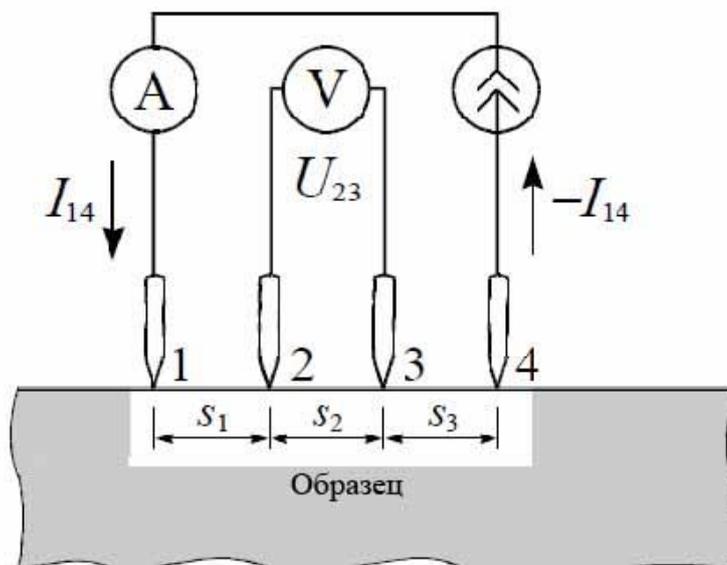


Рисунок 27 – Схема проведения эксперимента

Для уточнения полученных значений эксперименты проводили при различной силе тока в 3 и 6 А.

2.13 Методика гидростатического взвешивания

Для измерения плотности образцов использовали гидростатический метод, соответствующий ГОСТ 20018-74. Испытуемый образец дважды взвешивался на аналитических весах на воздухе, и погруженном в дистиллированную воду. Если масса образца на воздухе P , а в жидкости Q , то $P - Q$ масса вытесненной жидкости. Зная плотность жидкости ρ , вычисляется ее объем, вытесненной образцом, или объем образца по формуле:

$$V = \frac{P - Q}{\rho} \quad (11)$$

и его плотность:

$$\rho_1 = \frac{P}{V} = \frac{P}{P - Q} * \rho \quad (12)$$

Или с учетом поправки на плотность воздуха при данной температуре λ :

$$\rho_1 = \frac{P}{P - Q} * (\rho - \lambda) + \lambda \quad (13)$$

Образец подвешивался на волоске. Масса волоска выверялась и учитывалась при вычислении плотности. Значения λ , ρ брались из справочника.

Для контроля проводились измерения плотности в 96 % спирте, позволяющие исключить влияние пузырьков воздуха, которые могут налипнуть на образцы. Относительная ошибка не превышала 11 %.

Глава 3. Изучение реологических свойств порошковых заготовок

Порошковые материалы представляют из себя объекты, обладающими реологическими характеристиками. Изучение реологических свойств, поведения порошкового материала при деформировании, является важным вопросом в технологии порошковой металлургии и СВС. Предварительное холодное прессование порошковых смесей используется для изготовления шихтовых заготовок, как в технологии порошковой металлургии, так и в СВС – технологии [116, 117].

Наиболее распространенным способом изготовления шихтовых заготовок является метод одностороннего прессования в металлических пресс – формах. При этом, одноосное сжатие при деформировании материала является основным видом испытания порошковых материалов [118]. В технологии СВС – процессов плотность спрессованной шихтовой заготовки оказывает сильное влияние на основные характеристики процесса горения, такие как: температура горения, скорость прохождения фронта, и полнота прохождения реакции, а также средний размер зерен композиционного продукта. При низкой плотности компакта реакционная поверхность контакта между частицами порошка мала, как следствие характеристики горения падают. При больших же значениях плотности заготовки происходит увеличение кондуктивного теплоотвода из зоны реакции, что так же приводит к снижению характеристик горения [119]. Из этого следует, что для обеспечения необходимых условий полноты прохождения синтеза требуется достижения оптимальной плотности шихтовой заготовки. Кроме того, режим прессования, выдержки под давлением и способ извлечения заготовки из пресс – формы должны обеспечивать необходимый уровень прочности заготовки.

В данной главе внимание уделено установлению зависимостей между приложенным давлением плотностью заготовок. На основе этой зависимости проводится оценка уплотняемости порошковых материалов, что позволяет, в дальнейшем, выбрать необходимое давление обеспечивающее заданное значение плотности. Для этого проводится большое количество опытов в условиях статического нагружения в режиме постоянного давления $P=\text{const}$ [120]. В данной работе все шихтовые заготовки прессовались в металлических пресс – формах на гидравлическом прессе, нагружение которого идет в режиме постоянного давления. Однако при этом возникают некоторые методические трудности, связанные с неопределенностью данного эксперимента. Это связано с тем, что процесс уплотнения является не стационарным и степень уплотнения непрерывно меняется со временем. Поэтому плотность, соответствующая необходимому заданному давлению, зависит еще и от длительности процесса прессования. Если считать, что под плотностью следует понимать её максимальное значение, то это

значение также зависит от выдержки под давлением. Для разных материалов условия получения целостных прочных заготовок находятся, обычно, эмпирически. Для различных составов шихты оптимальное значение пористости составляет обычно 30 – 50 %.

3.1 Теоретические основы экспериментов по изучению реологических свойств

В ходе проведения эксперимента по деформированию порошковых смесей на ленте самописца в результате нагружения в режиме постоянной скорости получились кинетические кривые, представляющие собой зависимость давления от времени. Учитывая изменения высоты заготовки, загруженной в пресс-форму, зависимость давления от времени перестраивается в зависимость "давление прессования - изменение высоты".

Выбор оптимальных условий прессуемости можно осуществлять на основе реологической кривой "напряжение - деформация". Такая кривая позволяет определять реологические характеристики материала, например, модуль упругости при сжатии, выявить механизм деформирования и находить оптимальные условия формуемости.

Деформация рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_{\text{нач}}} \quad (14)$$

где Δh – изменение высоты насыпного слоя с течением времени; $h_{\text{нач}}$ - начальная высота насыпного слоя.

Напряжение можно принять равным давлению на плунжере пресса (в допущение однородности деформирования).

Первая стадия, на реологической кривой, показанная на рисунке 28, ограничена значениями деформаций до 30 – 40 % и сопровождается линейным ростом напряжений при увеличении деформаций.

На этой стадии для исходных систем можно определить такие характеристики, как модуль сжимаемости G , конечное значение деформации

линейного участка кривой "напряжение - деформация" ε^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$. Модуль сжимаемости численно равен тангенсу угла наклона линейного участка диаграммы "напряжение - деформация", и рассчитывается по формуле:

$$G = \frac{\Delta p'}{\varepsilon^*} \quad (15)$$

где $\Delta p'$ - предельное изменение значения давления линейного участка; ε^* - конечное значение деформации линейного участка.

Коэффициент сжимаемости характеризует обратимое уменьшение высоты (объема) образца под действием давления и количественно определяется по формуле:

$$k_{сж} = -\frac{1}{h_{нач}} \cdot \frac{\Delta h'}{\Delta p'} \quad (16)$$

где $\Delta h'$ и $\Delta p'$ - предельные значения изменения высоты и давления линейного участка.

По физическому смыслу он характеризует способность материала к уплотнению на начальной (линейной) стадии, во время которой интенсивность уплотнения максимальна.

Рассчитаем модуль сжимаемости G , конечное значение деформации линейного участка кривой "напряжение - деформация" ε^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$ для разных скоростей нагружения отдельно.

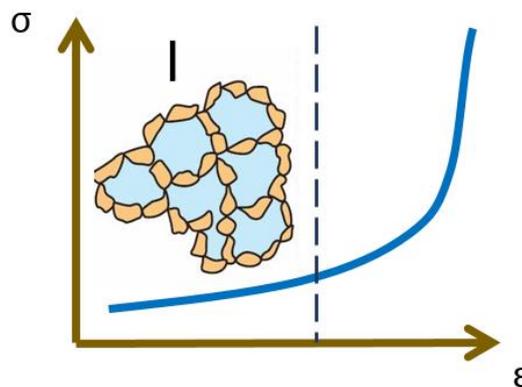


Рисунок 28 – Первый участок диаграммы "напряжение – деформация"

Вторая стадия соответствует деформациям от 25 до 40 %. Эта стадия на диаграмме "напряжение – деформация" соответствует очень крутому

нелинейному подъему напряжения при увеличении деформации, как показано на рисунке 29. На этой стадии перемещение частиц происходит за счет аккомодации (приспособления) их между собой и частично за счет деформации объема частиц. Эта стадия требует больших усилий для дальнейшего гетерогенного деформирования материала. Именно эта стадия представляет наибольший технологический интерес, так как в материале накапливается определенная доля пластической деформации. Однако пластическое состояние имеет место не во всех точках материала, поэтому возникают трудности с выбором условия пластичности для пористых материалов.

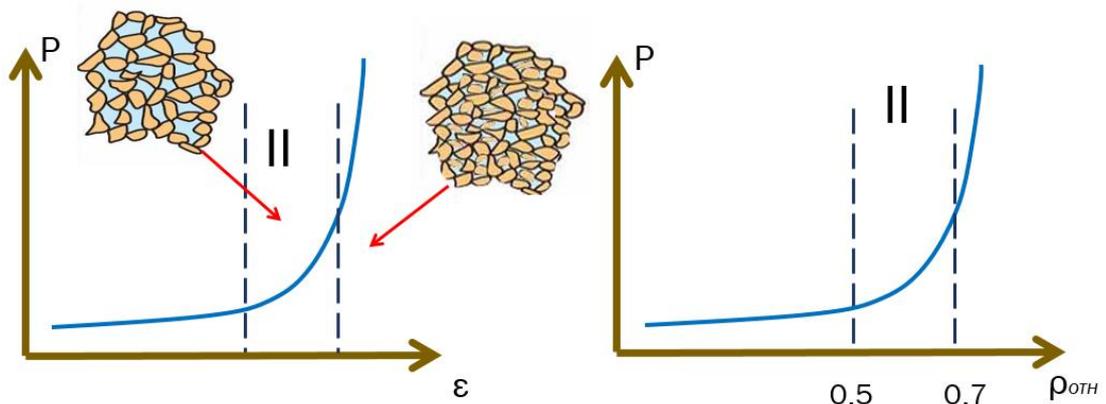


Рисунок 29 – Второй участок диаграммы "напряжение – деформация"

Основной задачей, ставившейся при проведении данных исследований, являлось определение величины необходимого давления при предварительном холодном прессовании для обеспечения выбранного значения плотности заготовок, которое обеспечивает условия полноты реакции при горении и синтеза материала в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и, в частности, при СВС-экструзии. Известно, что для успешного осуществления процессов синтеза в процессах СВС относительная плотность шихтовой заготовки (по отношению к плотности компактного материала) должна составлять 0,5 – 0,7.

Для определения оптимального интервала давлений прессования строится зависимость "давление прессования – относительная плотность". Относительная плотность заготовки определяется по формуле:

$$\rho_{отн} = \frac{\rho(t)}{\rho_c} \quad (17)$$

где $\rho(t)$ – плотность материала в определенный момент времени (текущая плотность); ρ_c – плотность компактной системы.

Плотность компактной (беспористой) системы определяется по формуле:

$$\frac{1}{\rho_c} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\rho_i}, \quad (18)$$

где c_i и ρ_i – концентрация и плотность i – го компонента соответственно.

Текущую плотность пористой среды можно определить по формуле:

$$\rho(t) = \frac{m}{S \cdot h(t)}, \quad (19)$$

где m – масса; S – площадь; $h(t)$ – текущая высота заготовки.

Первая серия экспериментов проводилась при скорости нагружения 5 мм/с.

Рассчитаем модуль сжимаемости G , конечное значение деформации линейного участка кривой "напряжение – деформация" ε^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$ для скорости нагружения 5 мм/с.

3.2 Экспериментальное определение оптимального давления прессования

В результате проведения эксперимента были получены графические зависимости напряжения от деформации для каждой исходной смеси, представленные на рисунках 30, 31.

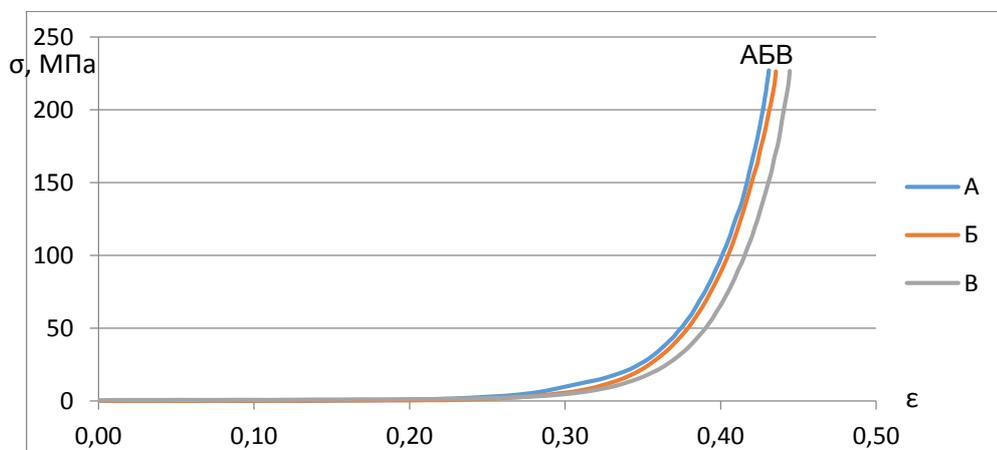


Рисунок 30 – Диаграмма "напряжение – деформация" для образцов А, Б, В при скорости нагружения 5 мм/с

Для определения оптимального интервала давлений прессования строится зависимость "давление прессования – относительная плотность", которая представлена на рисунках 32, 33.

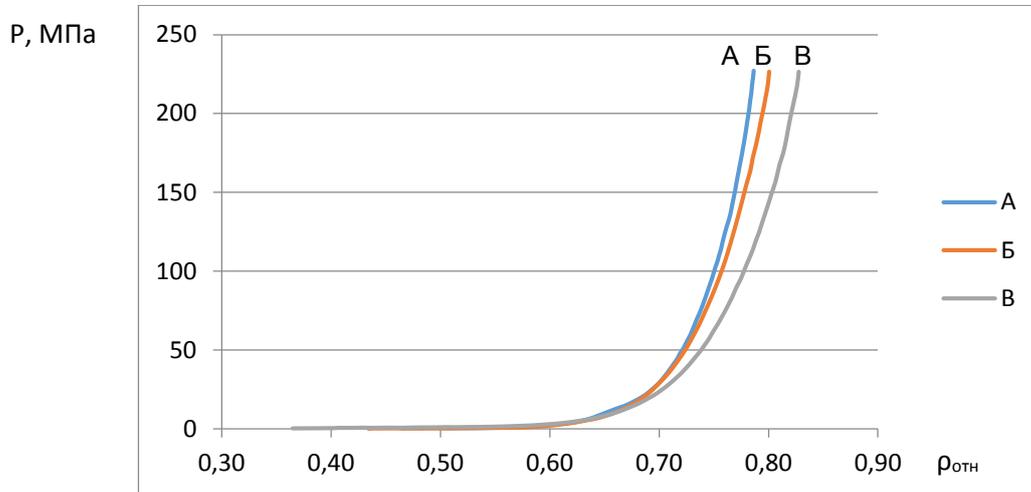


Рисунок 32 – Диаграмма "давление прессования – относительная плотность" для образцов А, Б, В при скорости нагружения 5 мм/с

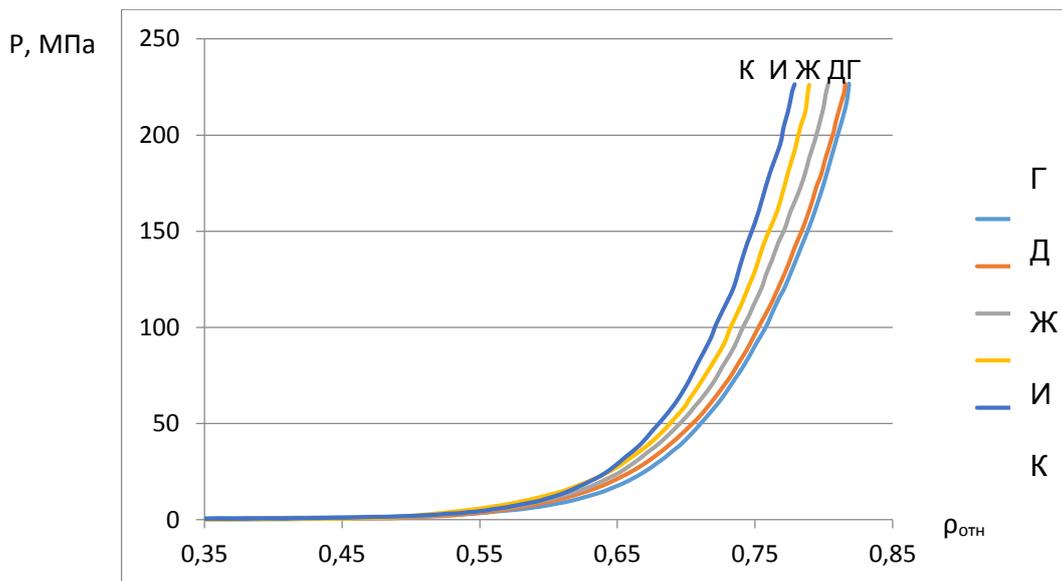


Рисунок 33 – диаграмма "давление прессования – относительная плотность" для образцов Г, Д, Ж, И, К при скорости нагружения 5 мм/с

Далее были определены интервалы значений давления формования для изучаемых систем, результаты представлены в таблице 11:

Интервалы значений давления формования при скорости нагружения 5 мм/с

| Исследуемая смесь | Доля исходных компонентов для соответствующих смесей в зависимости от содержания Al_2O_3 и Ti в конечном продукте | | | | | | | |
|--|---|---------------|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | А | Б | В | Г | Д | Ж | И | К |
| | 5% Al_2O_3 | 10% Al_2O_3 | 15% Al_2O_3 | 5% Al_2O_3 + 1% Ti | 5% Al_2O_3 + 2% Ti | 5% Al_2O_3 + 3% Ti | 5% Al_2O_3 + 4% Ti | 5% Al_2O_3 + 5% Ti |
| Интервал значений давления формования, МПа | 2,6- 29 | 2,3 - 26 | 2,2- 22 | 3,6 - 39 | 3,8 - 45 | 4 - 51 | 4,8 - 59 | 5 - 62 |

В указанных интервалах в материале накапливается определенная доля пластической деформации. Аналогично проведена вторая серия экспериментов для скорости нагружения 10 мм/с.

В результате проведения эксперимента были получены графические зависимости напряжения от деформации для каждой исходной смеси, представленные на рисунках 34, 35.

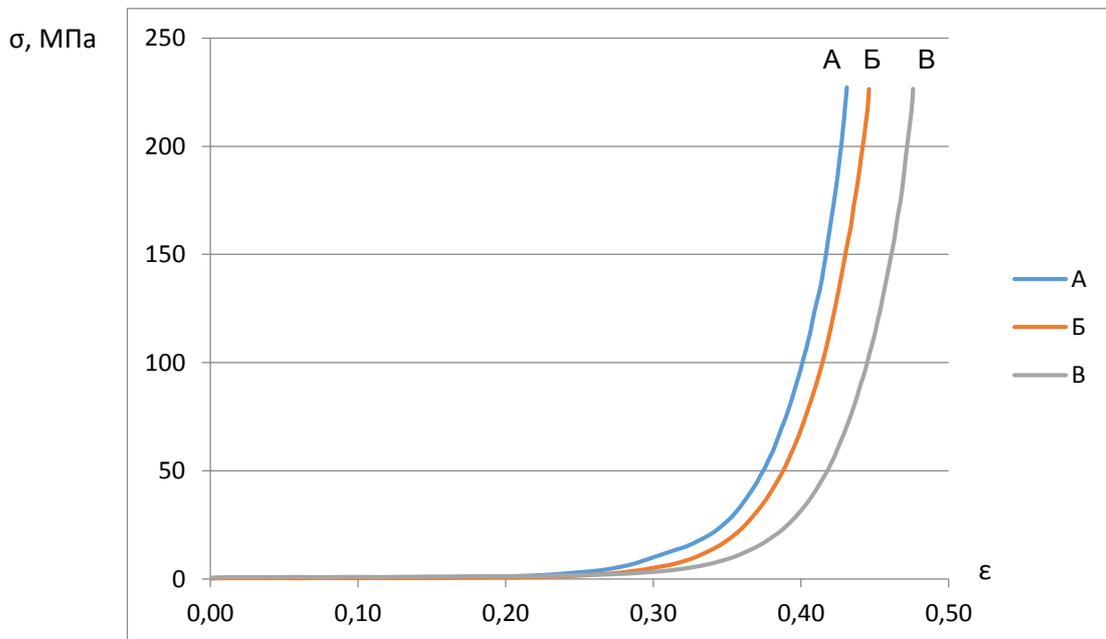


Рисунок 34 – Диаграмма "напряжение – деформация" для образцов А, Б, В при скорости нагружения 10 мм/с

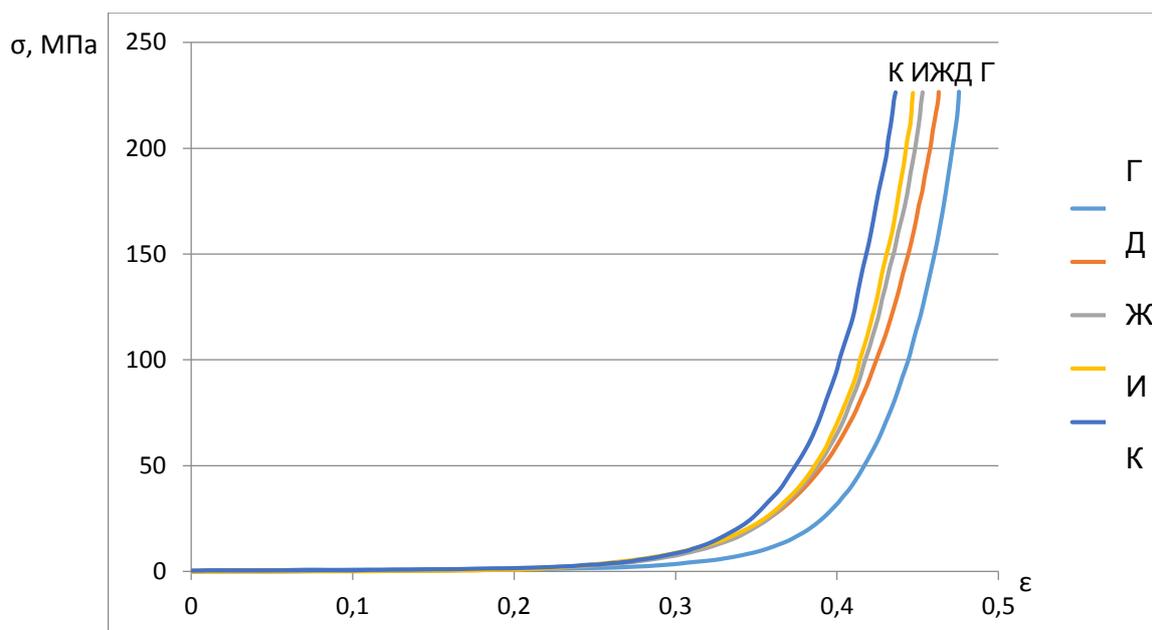


Рисунок 35 – диаграмма "напряжение – деформация" для образцов Г, Д, Ж, И, К при скорости нагружения 10 мм/с

Далее по графикам были определены необходимые для расчета величины, которые представлены в таблице 12:

Таблица 12

Предельные значения изменения высоты и давления на линейном участке при скорости нагружения 10 мм/с

| Смесь | А | Б | В | Г | Д | Ж | И | К |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta h'$, мм | 21,46 | 22,18 | 23,41 | 21,52 | 20,96 | 20,60 | 20,02 | 19,72 |
| $\Delta p'$, мПа | 2,31 | 2,19 | 2,17 | 2,81 | 2,72 | 2,57 | 2,47 | 2,35 |

Таблица 13

Реологические характеристики материалов, полученные при скорости нагружения 10 мм/с

| Смесь | А | Б | В | Г | Д | Ж | И | К |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| G, мПа | 8,50 | 8,39 | 8,44 | 11,37 | 9,75 | 10,28 | 10,74 | 10,22 |
| ϵ^* | 0,24 | 0,26 | 0,26 | 0,25 | 0,28 | 0,25 | 0,23 | 0,23 |
| $k_{сж}$, Па* 10^{-1} | $0,12 \cdot 10^{-6}$ | $0,12 \cdot 10^{-6}$ | $0,11 \cdot 10^{-6}$ | $0,09 \cdot 10^{-6}$ | $0,10 \cdot 10^{-6}$ | $0,10 \cdot 10^{-6}$ | $0,09 \cdot 10^{-6}$ | $0,10 \cdot 10^{-6}$ |

Для определения оптимального интервала давлений прессования строится зависимость "давление прессования - относительная плотность", которая представлена на рисунках 36, 37.

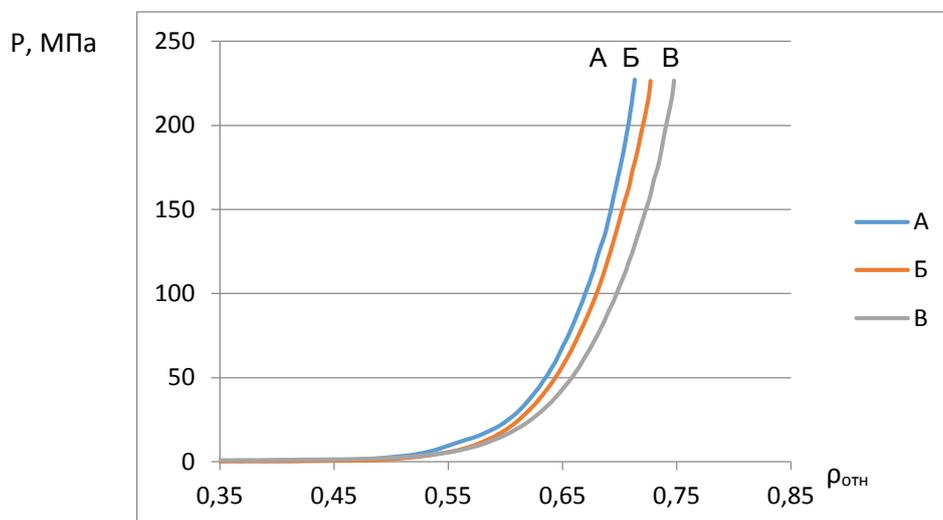


Рисунок 36 – диаграмма "давление прессования – относительная плотность" для образцов А, Б, В при скорости нагружения 10 мм/с

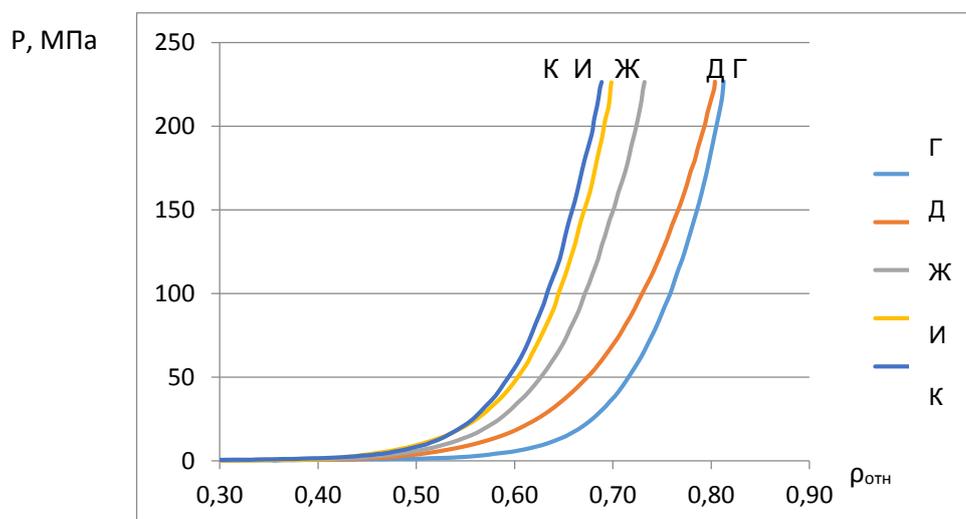


Рисунок 37 – диаграмма "давление прессования – относительная плотность" для образцов Г, Д, Ж, И, К при скорости нагружения 10 мм/с

Далее были определены интервалы значений давления формования для наших систем, результаты представлены в таблице 14:

Интервалы значений давления формования при скорости нагружения 10 мм/с

| Исследуемая смесь | Доля исходных компонентов для соответствующих смесей в зависимости от содержания Al_2O_3 и Ti в конечном продукте | | | | | | | |
|--|---|---------------|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | А | Б | В | Г | Д | Ж | И | К |
| | 5% Al_2O_3 | 10% Al_2O_3 | 15% Al_2O_3 | 5% Al_2O_3 + 1% Ti | 5% Al_2O_3 + 2% Ti | 5% Al_2O_3 + 3% Ti | 5% Al_2O_3 + 4% Ti | 5% Al_2O_3 + 5% Ti |
| Интервал значений давления формования, МПа | 2,8 - 30 | 3,1 - 26 | 3,3 - 24 | 3,8 - 43 | 4 - 49 | 4 - 55 | 5 - 63 | 5,3 - 72 |

В указанных интервалах в материале накапливается определенная доля пластической деформации. Следующая серия экспериментов проводилась при скорости нагружения 20 мм/с.

Рассчитаем модуль сжимаемости G , конечное значение деформации линейного участка кривой "напряжение - деформация" ϵ^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$ для скорости нагружения 5 мм/с.

В результате проведения эксперимента были получены графические зависимости напряжения от деформации для каждой исходной смеси, представленные на рисунках 38, 39.

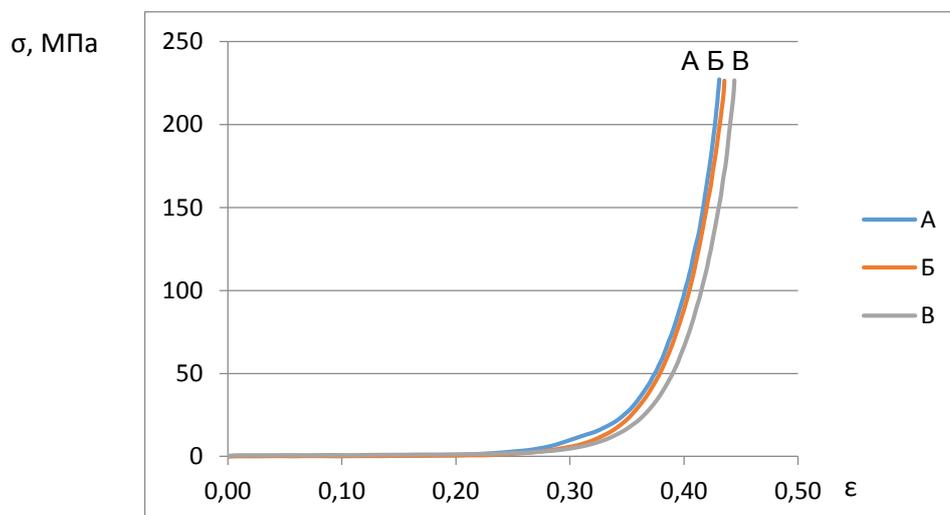


Рисунок 38 – Диаграмма "напряжение – деформация" для образцов А, Б, В при скорости нагружения 20 мм/с

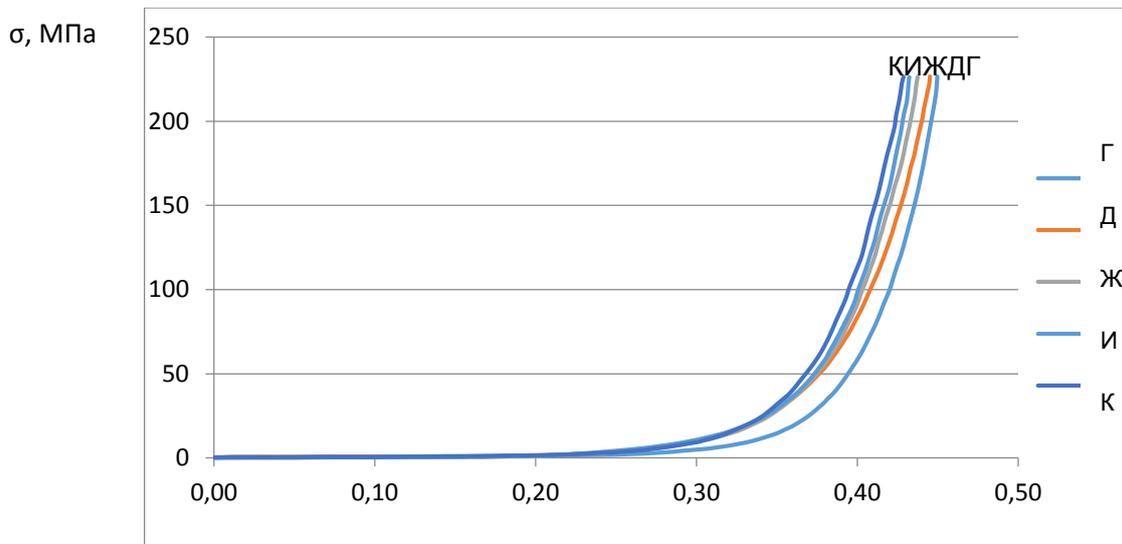


Рисунок 39 – Диаграмма "напряжение – деформация" ϵ для образцов Г, Д, Ж, И, К при скорости нагружения 20 мм/с

Далее по графикам были определены необходимые для расчета величины, которые представлены в таблице 15:

Таблица 15

Предельные значения изменения высоты и давления на линейном участке при скорости нагружения 20 мм/с

| Смесь | А | Б | В | Г | Д | Ж | И | К |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta h'$, мм | 22,53 | 22,55 | 22,57 | 18,29 | 18,89 | 19,26 | 19,78 | 19,93 |
| $\Delta p'$, мПа | 3,03 | 2,29 | 1,93 | 3,94 | 4,60 | 5,51 | 6,28 | 6,81 |

Также для расчетов нам необходима величина начальной высоты насыпки $\Delta h_{нач}$, равная 85 ± 2 мм для всех образцов. Расчет производился по выше описанным формулам, результаты расчета представлены в таблице 16:

Таблица 16

Реологические характеристики материалов, полученные при скорости нагружения 20 мм/с

| Смесь | А | Б | В | Г | Д | Ж | И | К |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| G, мПа | 13,17 | 9,54 | 8,04 | 16,62 | 19,74 | 23,85 | 27,42 | 30,12 |
| ϵ^* | 0,23 | 0,23 | 0,24 | 0,24 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 |
| $k_{сж}$, Па* 10^{-1} | $0,08 \cdot 10^{-6}$ | $0,10 \cdot 10^{-6}$ | $0,12 \cdot 10^{-6}$ | $0,06 \cdot 10^{-6}$ | $0,05 \cdot 10^{-6}$ | $0,04 \cdot 10^{-6}$ | $0,04 \cdot 10^{-6}$ | $0,03 \cdot 10^{-6}$ |

Для определения оптимального интервала давлений прессования строится зависимость "давление прессования - относительная плотность", которая представлена на рисунках 40, 41.

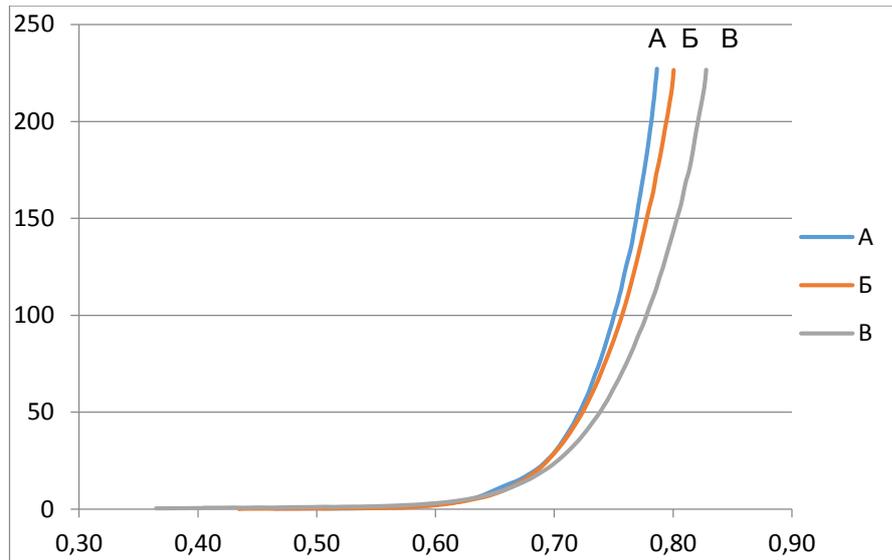


Рисунок 40 – Диаграмма "давление прессования – относительная плотность" для образцов А, Б, В при скорости нагружения 20 мм/с

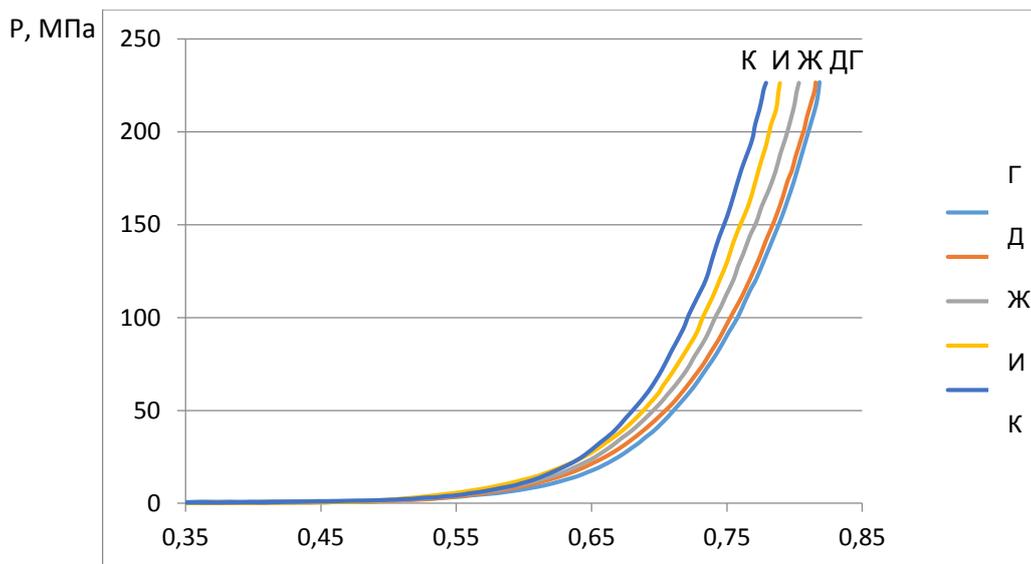


Рисунок 41 – Диаграмма "давление прессования – относительная плотность" для образцов Г, Д, Ж, И, К при скорости нагружения 20 мм/с

Далее были определены интервалы значений давления формования для наших систем, результаты представлены в таблице 17. В указанных интервалах в материале накапливается определенная доля пластической деформации.

Результаты работы, приведенные в данной главе отражены в работе [121].

Интервалы значений давления формования при скорости нагружения 20 мм/с

| Исследуемая смесь | Доля исходных компонентов для соответствующих смесей в зависимости от содержания Al_2O_3 и Ti в конечном продукте | | | | | | | |
|--|---|---------------|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | А | Б | В | Г | Д | Ж | И | К |
| | 5% Al_2O_3 | 10% Al_2O_3 | 15% Al_2O_3 | 5% Al_2O_3 + 1% Ti | 5% Al_2O_3 + 2% Ti | 5% Al_2O_3 + 3% Ti | 5% Al_2O_3 + 4% Ti | 5% Al_2O_3 + 5% Ti |
| Интервал значений давления формования, МПа | 3 - 32 | 3, 6 - 28 | 4 - 26 | 4,1 - 43 | 4,2 - 51 | 4,5 - 57 | 5 - 65 | 5,6 - 73 |

Выводы по главе 3:

1. Применен реологический подход для изучения порошковых материалов при их деформировании, для стадии предварительного прессования шихтовых заготовок, основанный на исследовании кинетики деформирования материала в режиме постоянной скорости движения плунжера прессы.

2. Исследовано реологическое поведение шихтовых материалов систем $Mo+MoO_3+Si+Al$ и $Mo+MoO_3+Si+Al+Ti$. Экспериментально получены численные характеристики исследуемых материалов: модуль сжимаемости G , конечное значение деформации линейного участка кривой "напряжение - деформация" ϵ^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$, при постоянных скоростях нагружения 5, 10 и 20 мм/с.

3. Установлены интервалы по напряжению изучаемых порошковых материалов, соответствующие трем различным стадиям процесса деформирования.

4. Определены интервалы давлений предварительного прессования, обеспечивающие заданные значения плотности шихтовой заготовки, удовлетворяющие требованиям целостности и прочности.

Глава 4. Исследование формуемости материалов на основе MoSi_2

В данной главе основным поставленным вопросом было изучить исходное поведение материала в процессе синтеза (характеристики горения) и последующего деформирования (формуемость материала). Данные исследования необходимы для оценки такой важной технологической характеристики материала, как температурный интервал живучести материала. Этот термин описывается следующим образом, для каждого материала разного состава, в ходе проведения СВС – процесса, существует температура выше которой материал еще обладает достаточной пластичностью, для проведения сдвиговой деформации, способность к формообразованию. Если этот температурный интервал является узким, то процесс формования является “жестким”, что означает низкую воспроизводимость процесса и жесткие технологические требования к оборудованию. Сама способность к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов (рост и коагуляция зерен), отверждения и условий деформирования. Иными словами, при формовании материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению.

Такая оценка проводилась для понимания поведения материала и выборе области технологических параметров, в ходе СВС – процессов получения компактных материалов методом СВС – экструзии и порошковых продуктов СВС – измельчением. Изучение возможности прямого получения изделий заданной формы из продуктов горения является важным вопросом развития технологии СВС.

Наибольшие успехи получены при применении метода силового СВС-компактирования (СВС – прессования), реализующего одноосное объемное сжатие материала в пресс – форме для компактирования продуктов горения до беспористого состояния [122]. При теоретическом и экспериментальном изучении этих технологических процессов СВС – прессования основной задачей являлось

изучение кинетики уплотнения и ее зависимости от различных технологических параметров (давление, время задержки, время выдержки, плотность, дисперсность и т.д.).

4.1 Измерение характеристик горения шихтовых заготовок

По описанной выше методике были получены температурные профили процесса горения исследуемых составов. На рисунках 42 – 44 изображены графики горения трех составов, содержащих в конечном продукте композицию, содержащую 5 %, 10 %, 15 % масс. Al_2O_3 :

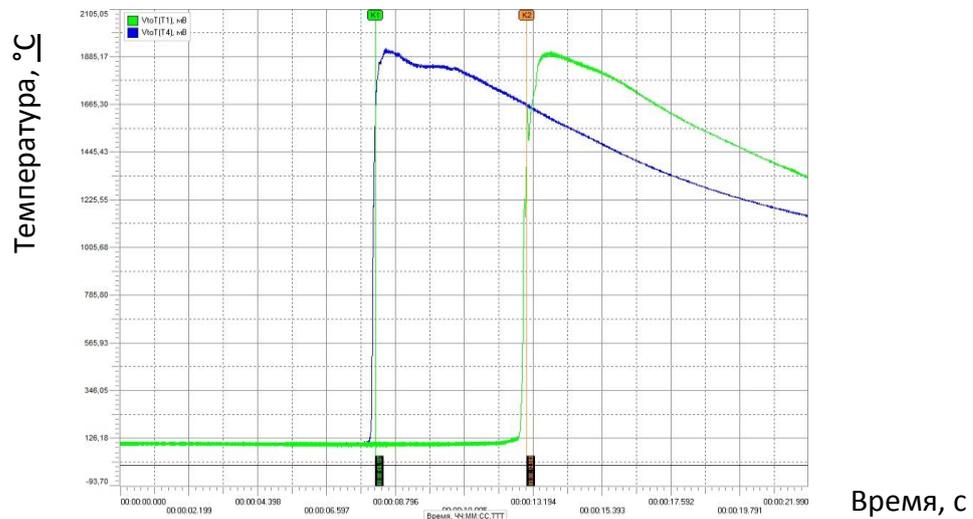


Рисунок 42 – Температурный профиль процесса горения образца, содержащего композицию: 95 масс. % $MoSi_2$ + 5 масс. % Al_2O_3

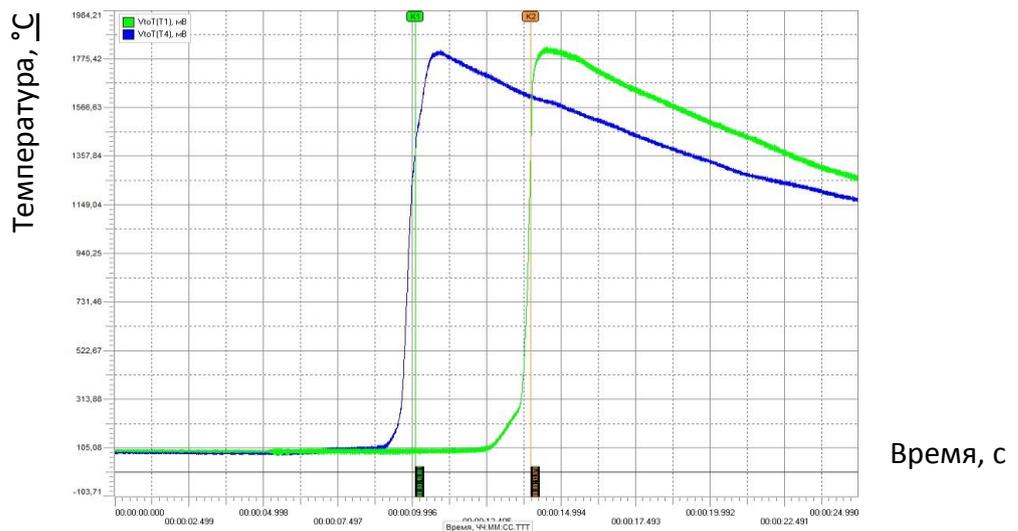


Рисунок 43 – Температурный профиль процесса горения образца, содержащего композицию: 90 масс. % $MoSi_2$ + 10 масс. % Al_2O_3

Следует отметить, что горение состава образцов с 5 % Al_2O_3 происходит неравномерно. Об этом можно судить по слоистой структуре сгоревших образцов. В случае с 10 % и 15 % Al_2O_3 в конечном продукте, когда увеличивается доля второй, более экзотермической реакции в общем тепловыделении, горение шихты более устойчиво, что в дальнейшем позволит образовываться более однородному по длине продукту.

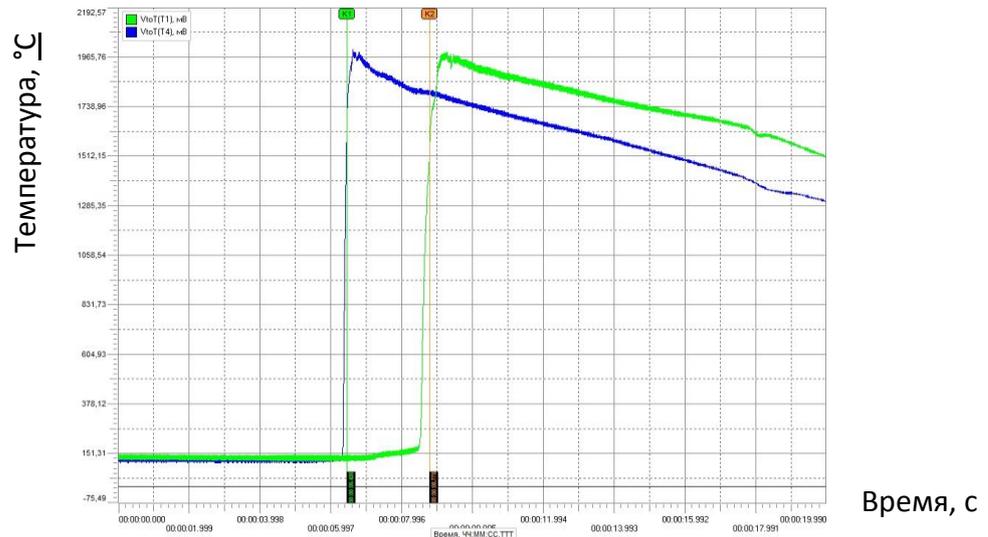


Рисунок 43 – Температурный профиль процесса горения образца, содержащего композицию: 85 масс. % MoSi_2 + 15 масс. % Al_2O_3

На графике имеются два пика, характеризующие температуру в волне горения в момент прохождения ею последовательно первой и второй термопары. Температуры горения исследуемых составов представлены в таблице 17. Расчет адиабатической температуры производился в программе «THERMO».

Скорости горения определены по следующей формуле:

$$U_r = \frac{L}{t}, \quad (20)$$

Где U_r – скорость горения, мм/с;

L – фиксированное расстояние, (база) между внедренными в образец термопарами, мм (принимается равным 12 мм);

t – время прохождения волны горения от одной термопары к другой, с.

Экспериментально полученные характеристики горения сведены в таблицу 18.

Таблица 18

Характеристики горения шихтовых заготовок разных составов

| Состав, масс. % | Температура горения, °С | | Скорость горения, мм/с |
|---|-------------------------|----------------|------------------------|
| | Экспериментальная | Адиабатическая | |
| MoSi ₂ | 1200 - 1250 | 1653 | 2,4 |
| 95% MoSi ₂ +5% Al ₂ O ₃ | 1750 - 1800 | 2027 | 3,8 |
| 90% MoSi ₂ +10% Al ₂ O ₃ | 1850 - 1900 | 2051 | 4,6 |
| 85% MoSi ₂ +15% Al ₂ O ₃ | 1950 - 2000 | 2085 | 5,1 |

4.2 Исследование формуемости синтезируемого материала

Для изучения формуемости материала был выбран состав 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃ в конечном продукте. В качестве критерия формуемости СВС-материалов была выбрана степень деформации, определяемая по формуле:

$$\Psi = 1 - \frac{S_H}{S_K} \quad (21)$$

где Ψ - степень деформации;

S_H – площадь горизонтального сечения исходной шихтовой заготовки, мм²;

S_K – площадь горизонтального сечения деформированного синтезированного материала, мм². Поскольку после деформирования сечения образца приближается к окружности, для расчета S_K берется его усредненное значение:

$$S_K = \frac{\pi(d_{max} + d_{min})^2}{16} \quad (22)$$

где d_{max} , d_{min} – максимальный и минимальный диаметр деформированного материала.

По результатам экспериментов были получены зависимости степени деформации от времени задержки и давления прессования, графики которых представлены на рисунке 44 и 45 соответственно. Графики показывают, что максимальная степень деформации, 70-80 % достигается при давлении от 70 до 100 МПа и времени задержки, лежащем в интервале от 6 до 8 секунд.

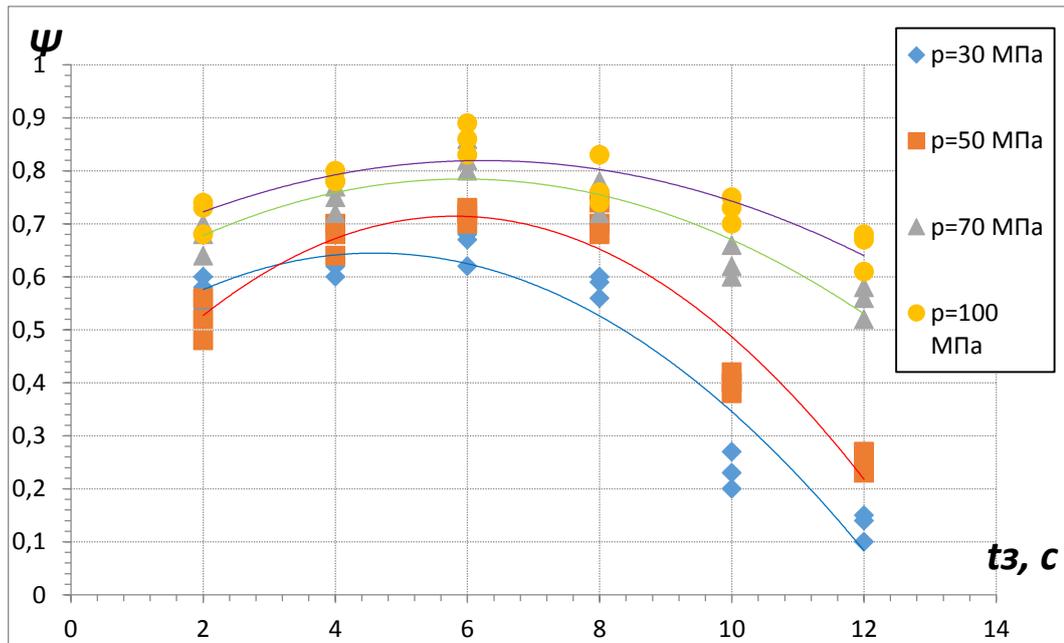


Рисунок 44 – Зависимость степени деформации материала 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃ от времени задержки

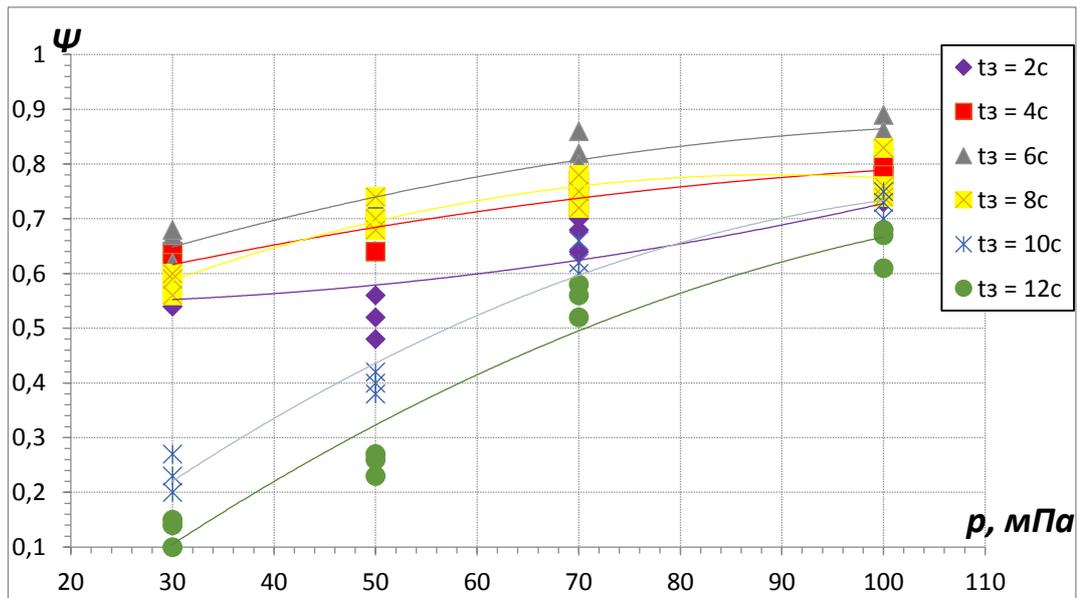


Рисунок 45 – Зависимость степени деформации материала 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃ от приложенного давления

Был проведен микроструктурный анализ материала после СВС - сжатия. На рисунке 46 изображена микроструктура поперечного излома получившегося материала. В таблице 19 указан элементный состав выделенной области.

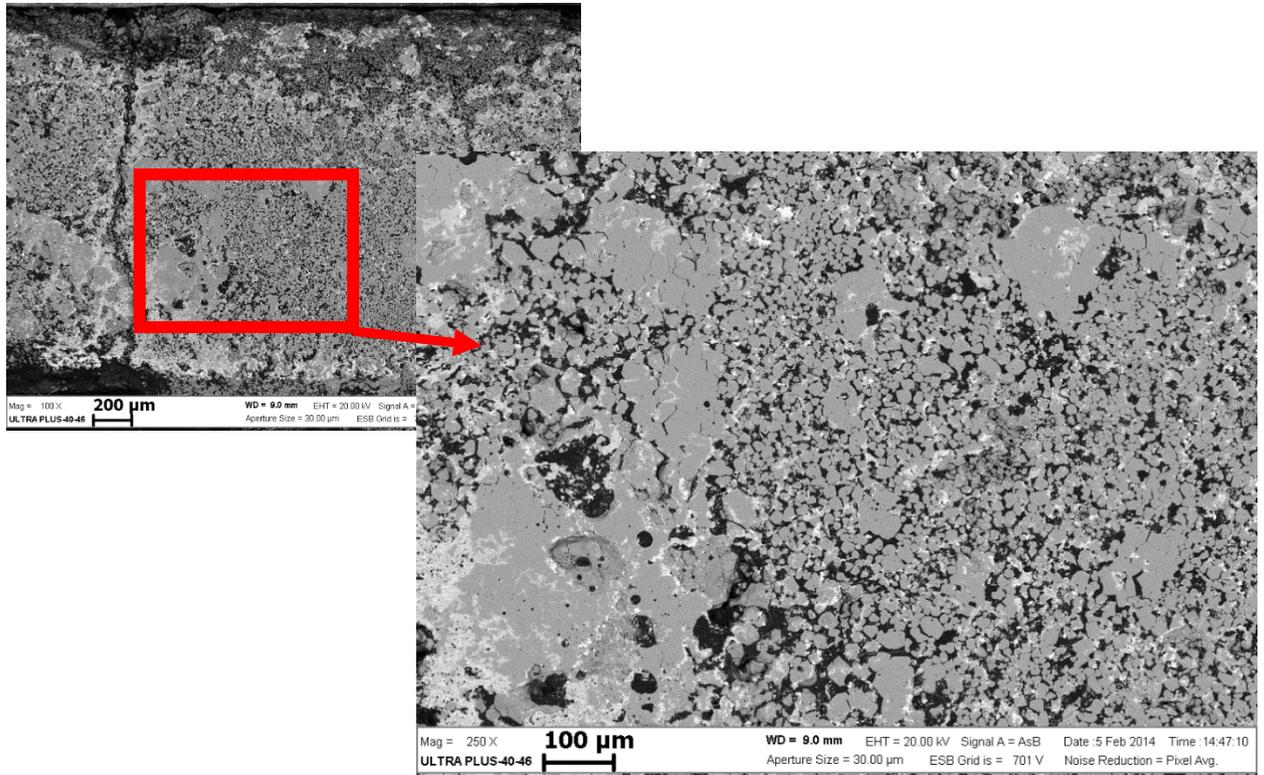


Рисунок 46 – Микроструктура поперечного излома синтезированного материала 95 масс. % MoSi_2 + 5 масс. % Al_2O_3 после СВС – сжатия

Таблица 19

Элементный состав выделенного участка

| Элементный состав, масс. доли, % | Mo | Si | O | Al |
|----------------------------------|-------|-------|-------|------|
| | 42,44 | 28,57 | 24,68 | 4,31 |

Микроструктура материала представляет собой композицию из сросшихся зерен MoSi_2 (темно-серые области) и включений Al_2O_3 (черные области). Светлые области представляют собой фазу Mo_5Si_3 , как показали результаты РФА, представленные на рисунке 47.

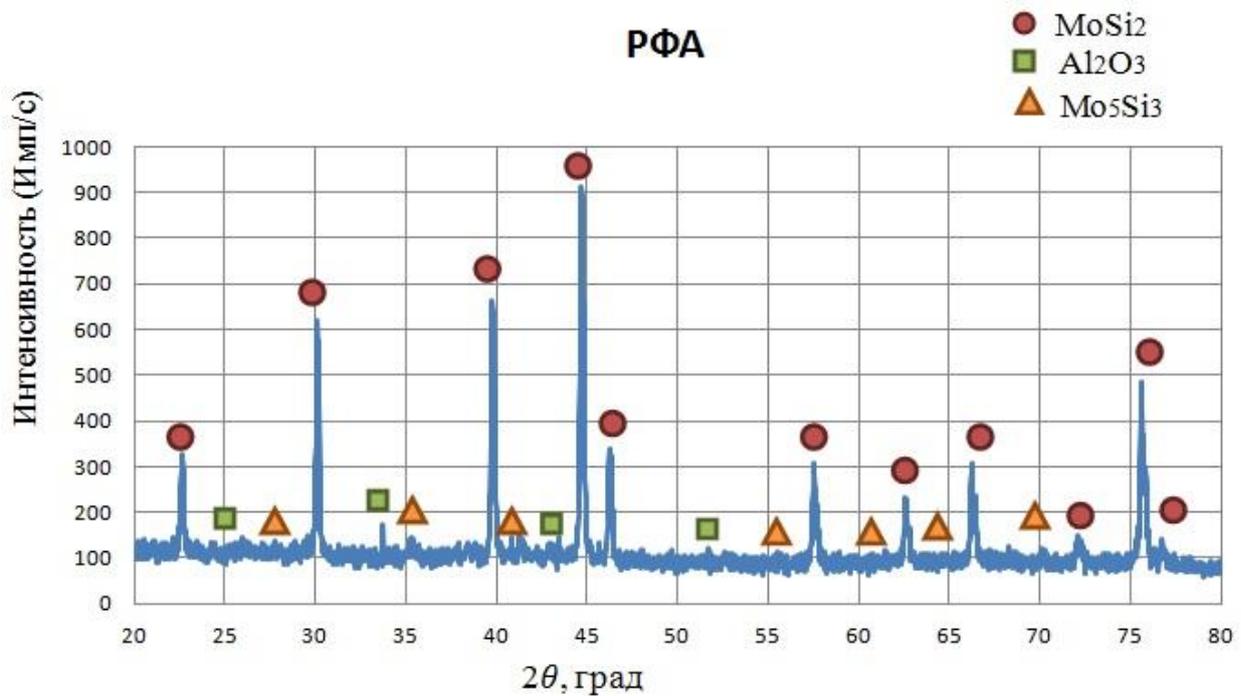


Рисунок 47 – Рентгенограмма образца состава 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃

4.3 Влияние предварительного нагрева и добавок титана в исходную шихту на формуемость материала

В процессе формования материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого основывается на способности еще горячей и пластичной массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. С целью расширения интервала переработки были увеличены термодинамические характеристики горения исходного состава (температура и скорость горения) путем нагрева исходной заготовки до температуры 150 °С. Для увеличения пластичности синтезированного материала варьировалось количество металла-связки, в данной работе это малые добавки титана в интервале 1 – 5% массовых долей.

На рисунке 48 приведены зависимости степени деформации от времени задержки перед прессованием без предварительного нагрева исходной заготовки. Составы с содержанием металла-связки более 2% массовых долей не удалось поджечь вольфрамовой спиралью из-за низкой экзотермичности смеси. Характер зависимостей имеет экстремальный вид. При малых временах задержки (0 – 2 с)

материал еще не успевает полностью прореагировать и при последующем деформировании не успевает консолидироваться. При временах более 10 с материал остывает, кристаллизуется и теряет свои способности к пластическому деформированию. Таким образом оптимальным временем задержки можно считать интервал 6-8 с. Из рисунка видно, что введение в состав титана, приводит к увеличению степени деформации материала с 0,7 до 0,8.

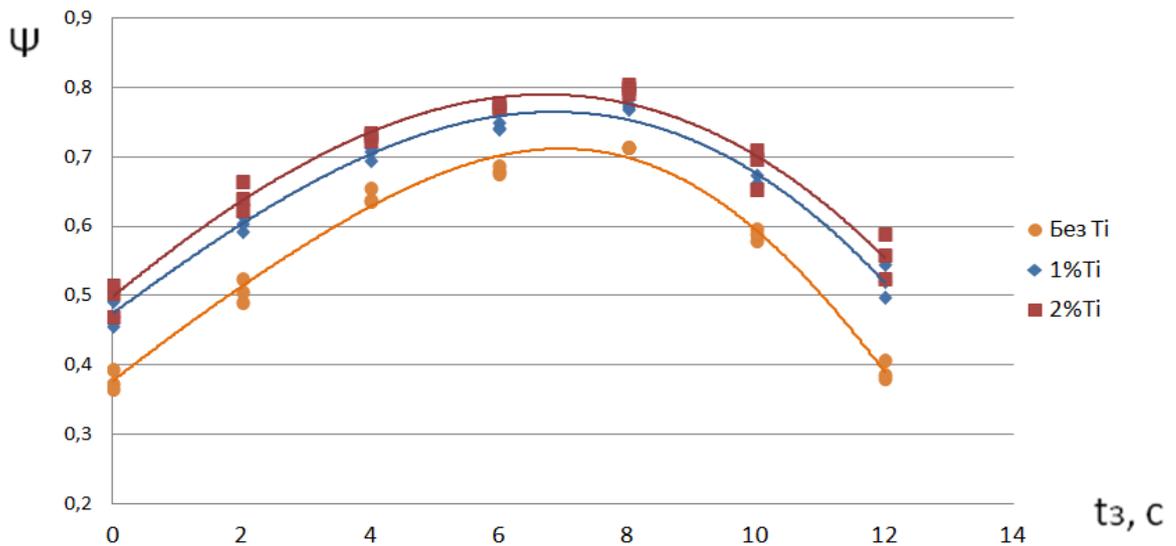


Рисунок 48 – зависимость степени деформации материала

95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃ от времени задержки (без предварительного нагрева шихтовой заготовки)

Предварительный нагрев исходных заготовок до температуры 150 °С приводит к увеличению экзотермичности смеси. Это подтверждается тем, что составы с содержанием более 2% массовых долей титана поджигаются вольфрамовой спиралью, а горение при этом носит устойчивый характер. Степень деформации материала без содержания металла-связки при его нагреве увеличилась незначительно до 0,73, как показано на рисунке 49. Эксперименты показали, что введение в исходную шихту 1 – 2 % титана и нагрев исходной заготовки приводит к увеличению степени деформации материала до 0,88. Больше содержание титана (3-5%) приводит к снижению степени деформации материала до 0,5 – 0,7, что говорит о низкой способности к пластическому деформированию. Таким образом оптимальное содержание металлической связки для материалов на основе 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃ составляет 1 – 2%.

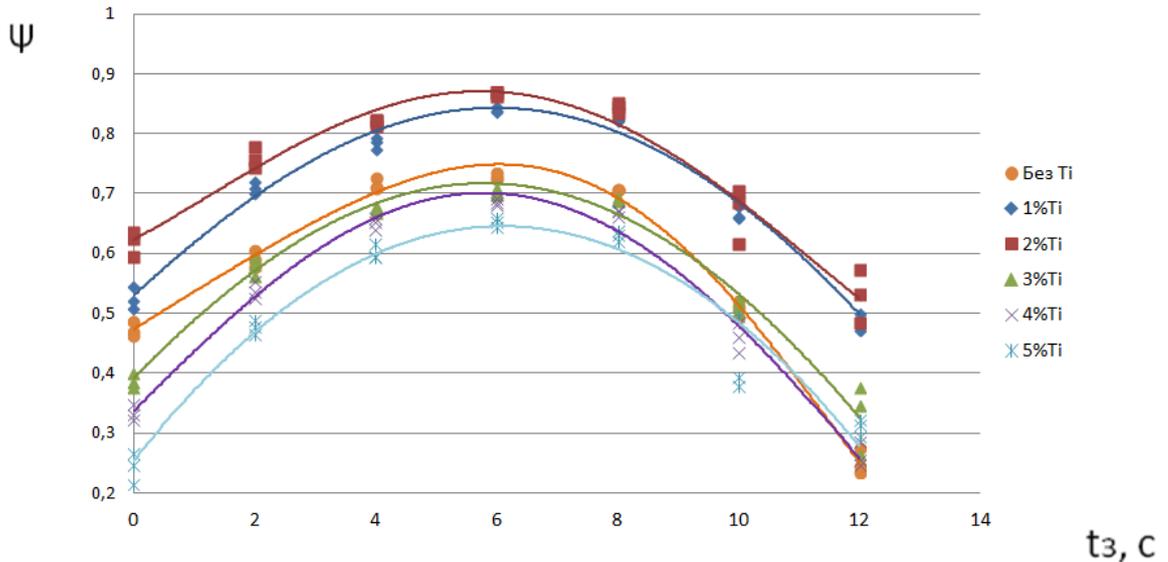


Рисунок 49 – Зависимость степени деформации материала 95 масс.% MoSi₂ + 5 масс.% Al₂O₃ от времени задержки (с предварительным нагревом шихтовой заготовки до T = 150 °C)

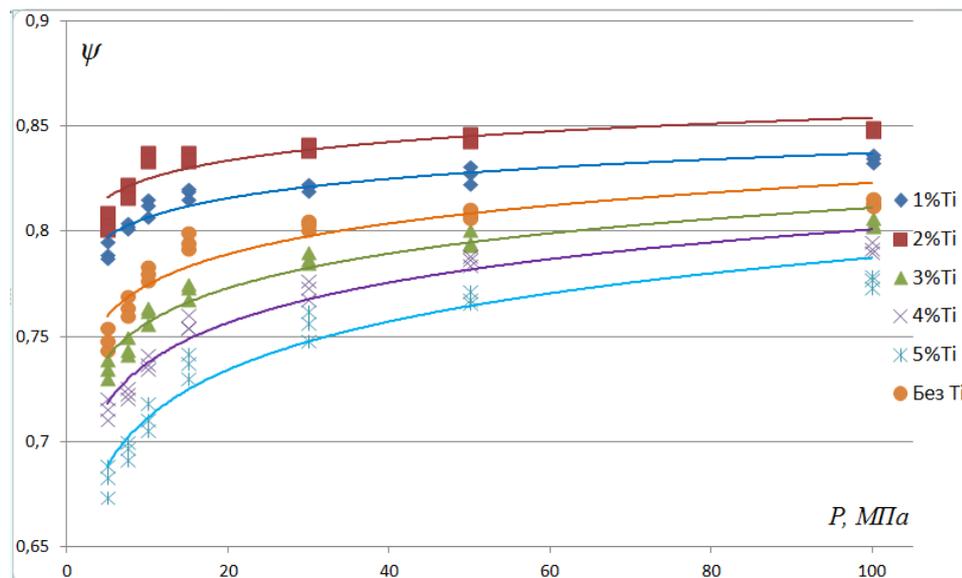
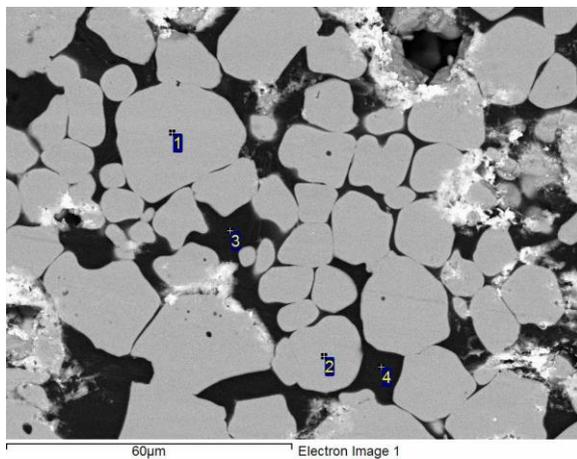


Рисунок 50 – зависимость степени деформации материала 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃ от приложенного давления (с предварительным нагревом исходной заготовки до T = 150 °C)

Полученная зависимость степени деформации материала от давления прессования, приведенная на рисунке 50, также показывает, что оптимальное содержание металла-связки титана в должно быть 1 – 2 % массовых долей. Установлено, что повышение давления более 50 МПа не приводит к значительному изменению степени деформации материала. Следовательно, для

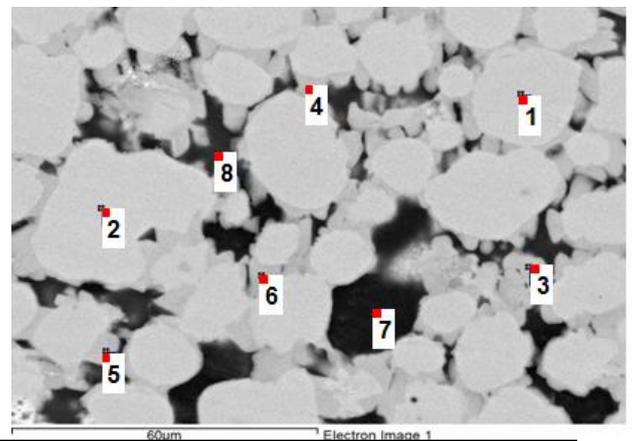
успешной реализации пластического деформирования материалов на основе 95 масс.% MoSi_2 +5 масс.% Al_2O_3 давление прессования должно быть не более 50 МПа.

Увеличение пластичности материала при введении металла-связки связано с тем, что при СВС титан, находясь еще в расплавленном состоянии обволакивает закристаллизовавшиеся зерна MoSi_2 и при последующем деформировании улучшает скольжение этих зерен относительно друг друга. Это приводит к увеличению степени деформации материала при введении металла-связки. При содержании титана более 2 % массовых долей экзотермичность материала низкая и поэтому эффект от введения металла-связки не заметен.



| Спектр | Элементный состав образцов, массовые доли, % | | | |
|--------|--|-------|-------|-------|
| | Mo | Si | Al | O |
| 1 | 61,83 | 34,06 | 0,59 | 3,52 |
| 2 | 62,65 | 34,14 | 0,39 | 2,81 |
| 3 | - | 12,26 | 34,19 | 53,55 |
| 4 | - | 11,84 | 34,27 | 53,89 |

а)



| Спектр | Элементный состав образцов, массовые доли, % | | | | |
|--------|--|-------|-------|-------|------|
| | Mo | Si | Al | O | Ti |
| 1 | 62,88 | 35,44 | 0,44 | 1,24 | - |
| 2 | 63,00 | 35,52 | 0,47 | 1,00 | - |
| 3 | 51,04 | 38,47 | 0,38 | 1,84 | 8,27 |
| 4 | 48,87 | 39,48 | 0,49 | 1,41 | 9,74 |
| 5 | 47,61 | 40,17 | 0,31 | 3,39 | 8,53 |
| 6 | 46,6 | 41,20 | 0,33 | 2,01 | 9,87 |
| 7 | - | 16,21 | 29,99 | 53,79 | - |
| 8 | 4,96 | 91,78 | 0,26 | 1,14 | 1,86 |

б)

Рисунок 51 – Микроструктура синтезированного материала 95 масс.% MoSi_2 + 5 масс.% Al_2O_3 : а – без добавления титана; б – с добавкой 2% титана.

Характерная микроструктура деформированного материала после свободного СВС-сжатия, показанная на рисунке 51(а), представляет из себя неправильной формы округлые зерна дисилицида молибдена размерами 5 –

30 мкм (светлые области – 1,2) и оксида алюминия (темные области – 3,4), расположенного между ними. При введении в исходную шихту титана характер микроструктуры синтезированного материала меняется. Рисунок 51(б) подтверждает, что титан (спектры 3–6) расположен между зернами дисилицида молибдена.

Микроструктура материала, показанная на рисунке 52, содержащего Ti, в характеристическом изображении элементов также расположение титана по границам зерен дисилицида молибдена. Таким образом введение металла-связки в виде 1 – 2% массовых долей титана увеличивает пластичные свойства материала состава 95 масс.% MoSi_2 +5 масс.% Al_2O_3 при СВС.

Результаты работы, приведенные в данной главе были отражены в статье [123].

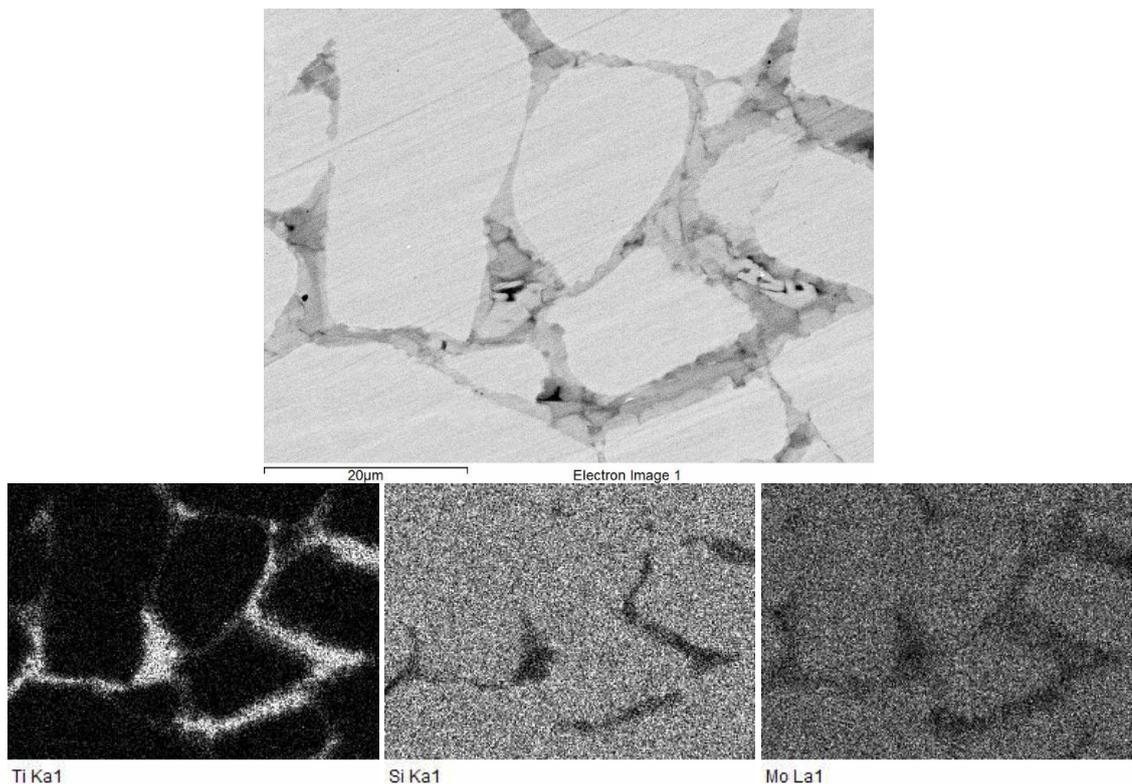


Рисунок 52 - Микроструктура синтезированного материала (2%Ti) в характеристическом изображении элементов.

Выводы по главе 4:

1. Исследованы характеристики горения (температура и скорость горения) шихтовых заготовок из материалов на основе системы Mo - MoO₃ - Si - Al. Меньшие показатели имеет материал состава 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃ (T_г=1800 °С, V_г=3,8 мм/с). С увеличением содержания алюминия в исходной шихте растут температура и скорость горения (T_г=1900 °С, V_г=4,6 мм/с и T_г= 2000°С, V_г=5,1 мм/с), соответственно для составов 90 масс.% MoSi₂+10 масс.% Al₂O₃ и 85 масс.% MoSi₂+15 масс.% Al₂O₃. Изучено влияние предварительного нагрева заготовок на характеристики горения, который приводит к незначительному увеличению температуры горения, а также к ускорению прохождения фронта горения.

2. Исследовано влияние технологических параметров свободного СВС - сжатия, таких как время задержки перед прессованием и температура нагрева исходной заготовки, на формуемость синтезированных материалов на основе MoSi₂.

3. Изучено влияние добавок металла – связки (титана) на формуемость материала при свободном СВС - сжатии. Установлено, что увеличение содержания титана до 2 масс. % ведет к увеличению формуемости синтезированного материала на 17 %, а при содержании более 2 масс. % снижает её.

4. Проведенные исследования микроструктуры полученных образцов подтверждают, что увеличение пластичности материала на основе 95% MoSi₂+5%Al₂O₃ при введении металла связки связано с расположением расплавленного титана по границам зерен дисилицида молибдена, что при последующем деформировании улучшает скольжение этих зерен относительно друг друга.

Глава 5. СВС - экструзия компактного материала на основе MoSi_2

В данной главе изучалась возможность получения компактных изделий из материалов на основе дисилицида молибдена методом СВС – экструзии, на основе которых, в дальнейшем, возможно изготовление рабочей части высокотемпературных нагревательных элементов. Промышленная технология получения таких нагревателей включает в себя более 50 операций, она сложна, энергоемка и длительна по времени. В случае же использования метода СВС – технологии синтез из порошков исходных компонентов проходит за десятки секунд, и формовать изделия заданного размера и формы [124].

5.1 Особенности поведения материала на основе MoSi_2 в ходе СВС – экструзии

Эксперименты по СВС – экструзии материала на основе дисилицида молибдена выявили ряд особенностей:

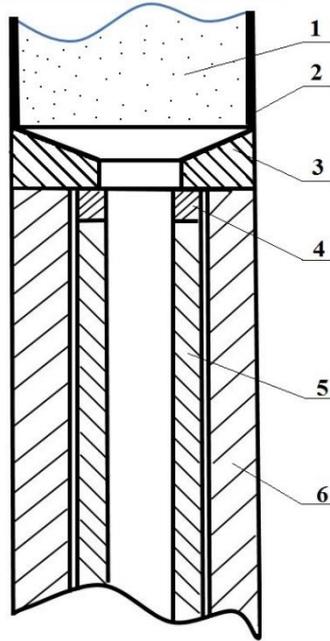
– *Малая скорость горения* приводит к тому, что к моменту сгорания всего образца температура в месте инициирования волны горения и близлежащих слоях падает ниже температуры живучести и материал не выдавливался полностью или не выдавливается вообще. Для преодоления данного явления необходимо увеличить скорость горения шихтовой заготовки путем начального нагрева заготовки и пресс – оснастки.

– *Эффект разбухания струи*. В момент формования изделия, после выхода материала из отверстия матрицы, образующийся стержень, даже если он сохраняется, имеет диаметр больший, чем диаметр отверстия матрицы. На рисунке 53 приведена фотография показывающая данное явление. Обычно это связано с наличием у материала упругих свойств.



Рисунок 53 – Фотография эффекта «разбухания струи»

Это явление известно и достаточно изучено в экструзии полимеров и носит название эффекта разбухания струи [124]. Сущность явления состоит в следующем: при приложении внешнего давления материал попадает в конусную часть матрицы, проходит через отверстие, при этом не уплотняется, упругая составляющая энергии накапливается в системе и затем, после выхода изделия из матрицы, она высвобождается, что приводит к образованию трещин, разрывов и прочих дефектов. Явление это вредное для нашего случая. Известно, что для борьбы с этим явлением служит снижение скорости продавливания или дополнительное всестороннее обжатие материала после выхода из матрицы. Снижение скорости формования в нашем случае невыгодно, так как при этом время прессования увеличивается и материал экструдирован не полностью. Всестороннее обжатие конструктивно применить для процесса СВС – экструзии достаточно тяжело. Для преодоления данного негативного эффекта использовалась комбинация из стеклянного и металлического калибра, установленного сразу после формующей матрицы, схема представлена на рисунке 54.



1-образец; 2-теплоизоляция; 3-формующая матрица; 4- шайба; 5- кварцевый калибр; 6- металлический калибр

Рисунок 54 – Схема сборки направляющего калибра

– *Повышенная дефектность начальной части экструдированного материала.* Начальная часть экструдированных стержней – это та часть, которая выходит из формообразующего отверстия первой и как правило обладающая повышенной пористостью. Причина этого явления – высокая градиентность температуры, и связанная с ней градиентность пластических свойств по длине шихтовой заготовки. Как следствие, при нагружении реакционной пресс – формы пластичные неуплотненные слои вблизи стенок матрицы могут даже вытекать из реакционного объема. На рисунке 55 показан внешний вид данного явления.

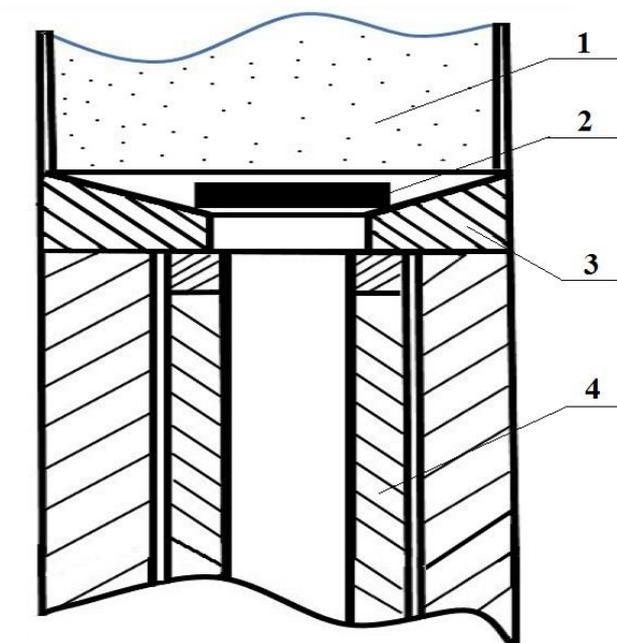


Рисунок 55 – Характерный вид начальной части дефектных образцов

Для преодоления этого эффекта необходимо решить обратную задачу СВС – экструзии заставить конечные слои исследуемого образца остыть до нужной температуры. Для этого возможно использование металлической заглушки, изготовленной из легкоплавкого материала. В качестве такого материала можно использовать олово, припой, цинк, медь, латунь. Толщина заглушки 1 – 3 мм. Заглушка устанавливается между шихтовой заготовкой и отверстием матрицы, рисунок 56, и выполняет двойную роль:

а) отбирает часть тепла на свое плавление, что снижает температуру приматричных слоев (уменьшает градиентность по длине);

б) создает начальное противодействующее давление формирующемуся материалу.



1-образец, 2-металлическая заглушка, 3- формирующая матрица, 4- калибр

Рисунок 56 – Схема установки цинковой заглушки

Наиболее эффективно для СВС – процессов использовались цинковые заглушки толщиной 2 мм. Использование цинковых заглушек позволяет снизить пористость и уменьшить дефектность начальных частей, получаемых экструдированных стержней на основе дисилицида молибдена.

5.2 Прогнозирование процесса СВС – экструзии материалов на основе MoSi_2 , при помощи математического моделирования

При расширении технологических возможностей СВС-экструзии [126 – 132] выявилась целесообразность и преимущества использования математического моделирования этого процесса, позволяющего решить ряд проблемных ситуаций, связанных с отверждением материала, высоким градиентом температур, влияющим на качество изделия и, что самое главное, выдать рекомендации и прогноз по получению длинномерных изделий большого диаметра [133,134]. Для теоретических исследований используется математическая модель тепловых режимов СВС-экструзии [135 – 138], позволяющая прогнозировать длину и качество, экструдированных стержней в зависимости от геометрических, физических и технологических параметров процесса. Следует отметить, что для каждой конкретной системы реагентов приходится решать проблемы, непосредственно связанные с технологией изготовления рассматриваемых изделий и техническими характеристиками этих изделий. Показано, что при определенных параметрах методом СВС – экструзии можно получить образцы стержней лучшего качества и большей длины что совпадало с экспериментальными результатами, представленными в следующем разделе.

Для прогнозирования процесса СВС – экструзии исследовались температурные поля в материале образца, находящемся в металлической пресс – форме, теплоизоляторе и экструдированном стержне в зависимости от различных технологических параметров процесса (температуры горения, времени задержки, скорости плунжера прессы, температуры подогрева различных зон оборудования и т.п.). Для этого численно исследуется система дифференциальных уравнений [139] для теплоизолятора (асбеста):

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = a_1 \nabla^2 T_1 = a_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right) \quad (23)$$

И материала образца, находящегося в пресс-форме и экструдированном стержне:

$$C\left(\frac{\partial(\rho T_2)}{\partial t} + f\left(\rho, z \frac{\partial T_2}{\partial z}\right)\right) = \lambda_2(\rho) \nabla^2 T_2 \quad (24)$$

В результате численного решения двумерной тепловой задачи с двумя подвижными границами и соответствующими граничными условиями находилось температурное поле $T = T(r, z, t)$, являющееся функцией двух координат r и z и времени t (относительно угловой координаты ϕ существует симметрия) в образце, теплоизоляторе, выдавливаемой (экструдированной) части материала и прогнозировалась длина изделия (L). Дифференциальные уравнения, начальные и граничные условия приводились к безразмерному виду, и решались методом конечных разностей, используя метод прогонки в однослойных областях и метод сквозной прогонки в двухслойных областях.

Когда часть материала, находящаяся в профилирующей матрице и расположенная непосредственно над ее отверстием, теряла «живучесть», т.е. способность к пластическому деформированию, и закупоривала выходное отверстие, выдавливание прекращалось. Полученная длина - ордината нижней границы образца – и являлась искомой длиной изделия. В результате численного исследования выдаются графики полей температур в образце, теплоизоляторе и экструдированном стержне, а также его длина.

В настоящей работе на основе моделирования тепловых режимов СВС-экструзии проводилось изучение и анализ температурных полей и зависимостей экструдированной части образца (длины и полноты выдавливания) из материала на основе 90 масс.% MoSi_2 + 10 масс.% Al_2O_3 в зависимости от условий теплоизоляции образца, его предварительного подогрева до различной температуры и подогрева профилирующей матрицы и калибра. Исследовалось влияние этих зависимостей на такие характеристики изделий, как длина и распределение температур по радиусу и длине.

Отметим, что обычно зависимость теплопроводности и теплоемкости от температуры для неорганических соединений принимается линейной:

$$\lambda = \lambda_0 + (1 + \alpha T^*), \chi = \chi_0 (1 + \beta T^*) \quad (25)$$

где c_0 - коэффициенты пропорциональности, α и β - температурные коэффициенты, T^* - характерная температура.

Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности, изменяющейся во времени, учитывается по степенному закону

$$\lambda(\rho) = \lambda_1 + \rho k \quad (26)$$

где k - эмпирический параметр, λ_1 - коэффициент теплопроводности в начальный момент времени, ρ - относительная плотность материала [140, 141].

В расчетах использовались следующие данные для состава 90масс.% MoSi₂+10масс.% Al₂O₃: Скорость плунжера пресса $V=20 \times 10^{-3} - 60 \times 10^{-3}$ м/с, плотность несжимаемой основы материала $\rho_1 = 5,91 \times 10^3$ кг/м³, теплоемкость $c = 685,42$ Дж/кг К, коэффициент теплопроводности состава $\lambda_0 = 8,6 - 26,2$ Вт/(м К), начальная высота заготовки $H_0 = 30 \times 10^{-3} - 50 \times 10^{-3}$ м, диаметр заготовки $d_1 = 13,5 \times 10^{-3}$ м, угол конуса матрицы $2\alpha=180^\circ$, температура горения $T_c = 2373$ К, температура формования $T_{ж} = 1773$ К - 1470 К ((0.7-0.9) T_{melt} - температуры плавления связки $T_{melt}=2323$ К), скорость горения состава $U_c = 10 \times 10^{-3}$ м/с, диаметр отверстия профилирующей матрицы $d_3 = 4 \times 10^{-3} - 8 \times 10^{-3}$ м (диаметр калибра), толщина асбеста на матрице и в отверстии $\delta = 0 - 3 \times 10^{-3}$ м.

Результаты математического моделирования представлены на рисунках 57 - 62. Видно, что для получения более длинных стержней нужно температуру подогрева увеличивать более 300 градусов.

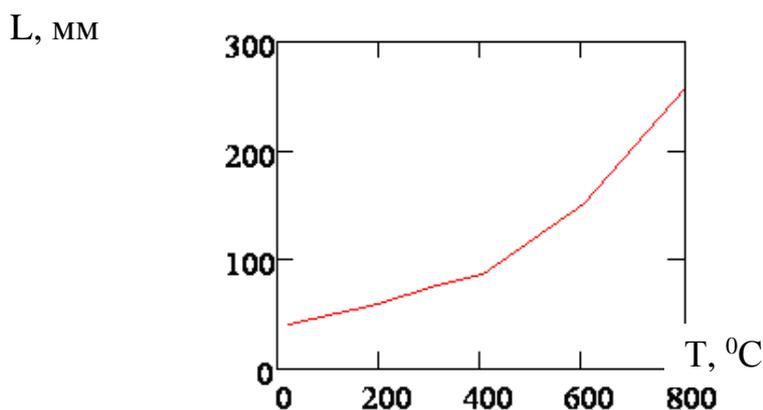


Рисунок 57 – Влияние температуры подогрева образца и пресс–оснастки на длину выдавленной части

Важным технологическим параметром является скорость плунжера пресса. Как показали теоретические исследования, рисунок 58, увеличение скорости до 60 мм/с приводит к увеличению длины получаемого стержня, дальнейшее же увеличение скорости не увеличивает длину.

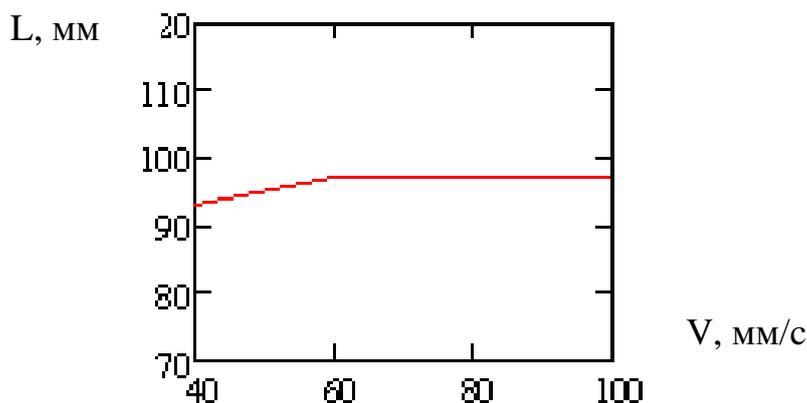


Рисунок 58 – Влияние температуры подогрева образца и пресс–оснастки на длину выдавленной части

Увеличение высоты первоначального образца (таблетки) должно приводить к увеличению теплосодержания и, как следствие, к увеличению длины получаемых стержней. Однако для медленно горящих составов, каковым является дисилицид молибдена, более высокий образец успевает сильно остыть к моменту, когда волна горения дойдет до конца образца и это приводит не к увеличению, а к уменьшению длины стержней, что отражает график представленный на рисунке 59.

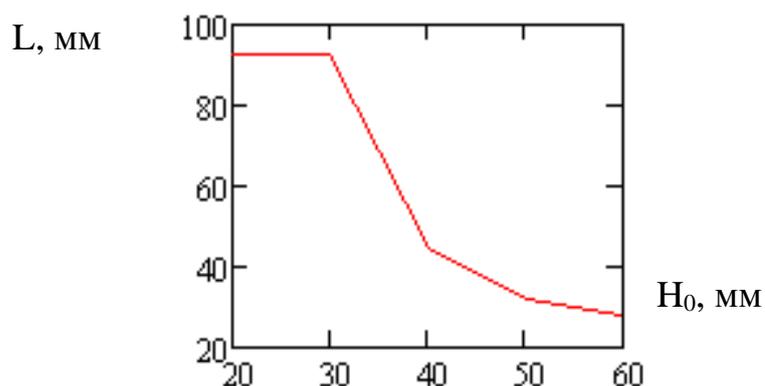
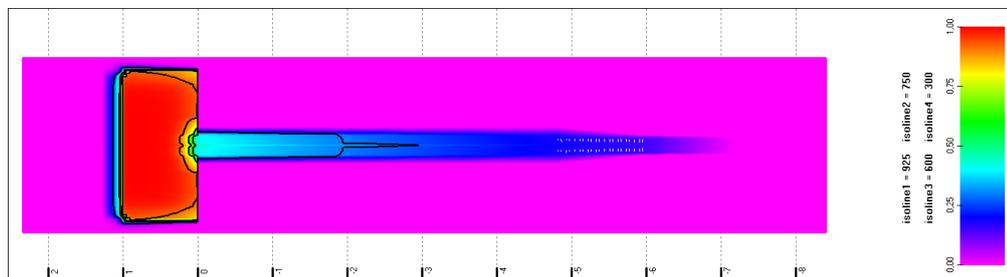
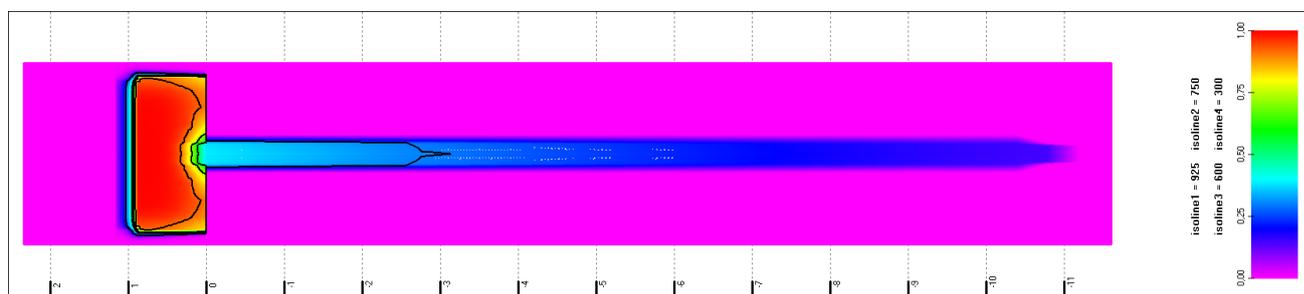


Рисунок 59 – Влияние выдавленной части от начальной высоты шихтовой заготовки

На рисунке 60 показано распределение температур в образце на стадии выдавливания в камере и экструдированном стержне. Если взять наиболее хороший вариант: подогрев образца и оборудования до 300 градусов, скорость плунжера прессы $V=60$ мм/с (условия выполняемые в эксперименте), то длина экструдированного стержня (L) равна 74 мм, что хорошо согласуется с экспериментом – максимальная длина экструдированного стержня равна 72 мм, что будет показано в разделе 5.3.



(а)



(б)

Рисунок 60 – Распределение температур в образце на стадии выдавливания в камере и экструдированном стержне при толщине асбестовой оболочки:

(а) 1,5 мм; (б) 3мм

При расчетах использовались условия, совпадающие с экспериментальными: подогрев образца и оборудования до 300 градусов, скорость плунжера пресса $V=60\text{мм/с}$, тогда длина экструдированного стержня (L) равна 97 мм, рисунок 60(а), если же уменьшить теплоотвод в отверстии матрицы (например, увеличив в нем толщину асбеста с 1,5 мм до 3 мм то длина увеличивается до 151 мм, рисунок 60(б).

Таким образом результаты математического моделирования можно использовать для прогнозирования результатов эксперимента.

5.3 Обработка технологических режимов СВС – экструзии материалов на основе MoSi_2

Под технологическими режимами понимается выбор задаваемых параметров СВС – экструзии, таких как, время задержки, давление прессования и скорость движения плунжера пресса. На данном этапе исследования важно найти зависимости длины выдавленной части от параметров перечисленных выше с использованием комбинации конструктивных решений.

Были проведены серии экспериментов СВС – экструзии материала, составов 95 масс.% $\text{MoSi}_2 + 5$ масс.% Al_2O_3 и 90 масс.% $\text{MoSi}_2 + 10$ масс.% Al_2O_3 в конечном продукте. Основываясь на экспериментах по изучению формуемости данных материалов была выбрана величина давления прессования в 70 Мпа и скорость движения плунжера пресса 50 мм/с. На рисунках 61, 62 представлены зависимости длины выдавленной части от времени задержки, соответственно для каждого состава. Как видно из графиков полученные образцы состава 95% $\text{MoSi}_2 + 5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ имели максимальную длину 48 мм и диаметр 8мм. Длина бездефектной части образца 38 мм. Полученные образцы состава 90% $\text{MoSi}_2 + 10\%\text{Al}_2\text{O}_3$ имели максимальную длину 72 мм и диаметр 8мм. Длина бездефектной части образца 52 мм.

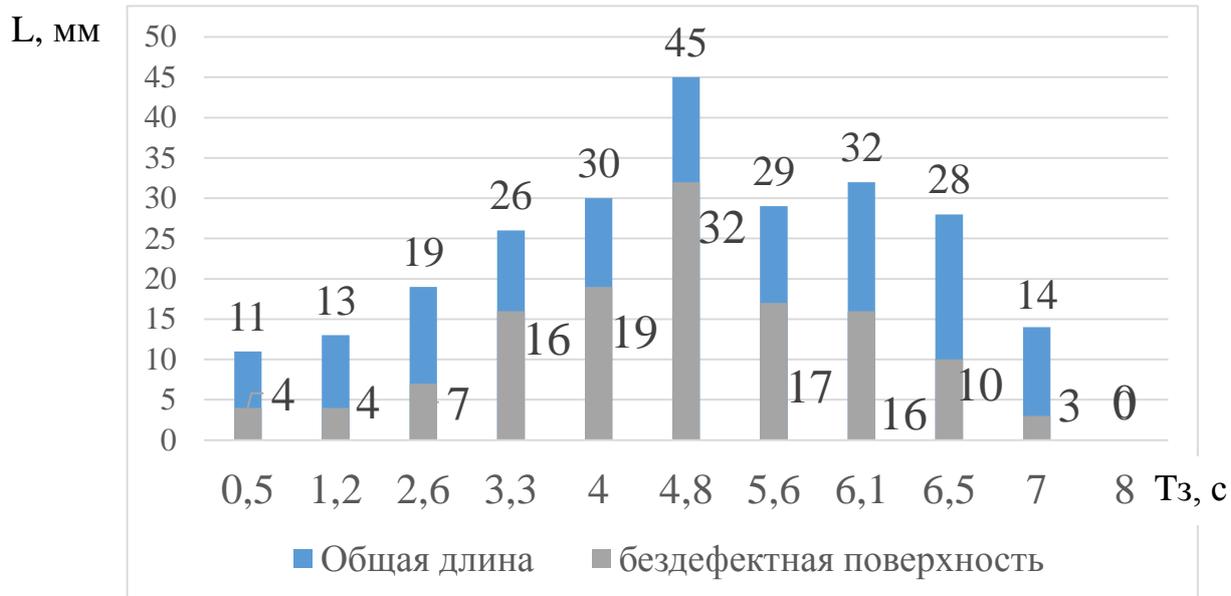


Рисунок 61 – Зависимость длины экструдированной части от времени задержки для состава 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃

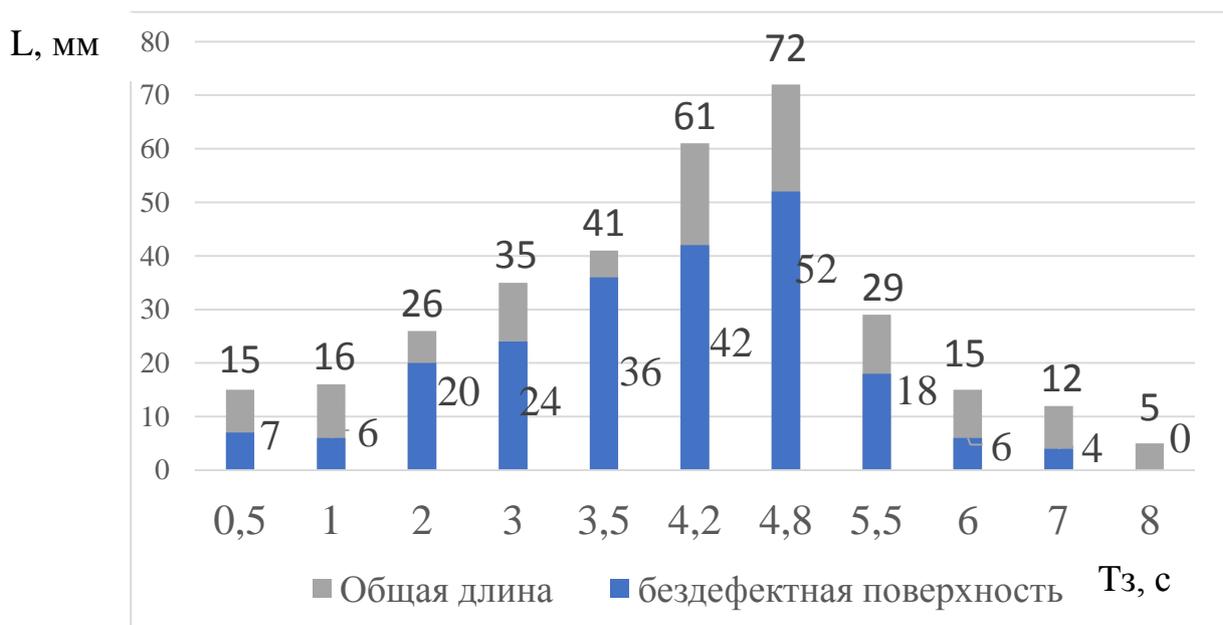


Рисунок 62 – Зависимость длины экструдированной части от времени задержки для состава 90 масс.% MoSi₂+10 масс.% Al₂O₃

Далее, на рисунке 63, приведены фотографии получавшихся образцов различных диаметров. Таким образом теоретические и экспериментальные исследования показали возможность получения нагревательных стержней методом СВС – экструзии из дисилицида молибдена. Показано, что при

определенных параметрах методом СВС–экструзии можно получить образцы стержней лучшего качества и большей длины, что согласуется с экспериментом.



Рисунок 63 – Фотографии экструдированных образцов

На рисунке 64 произведено сравнение экспериментальных данных с теоретическими для состава 90 масс.% MoSi_2 +10 масс.% Al_2O_3 .

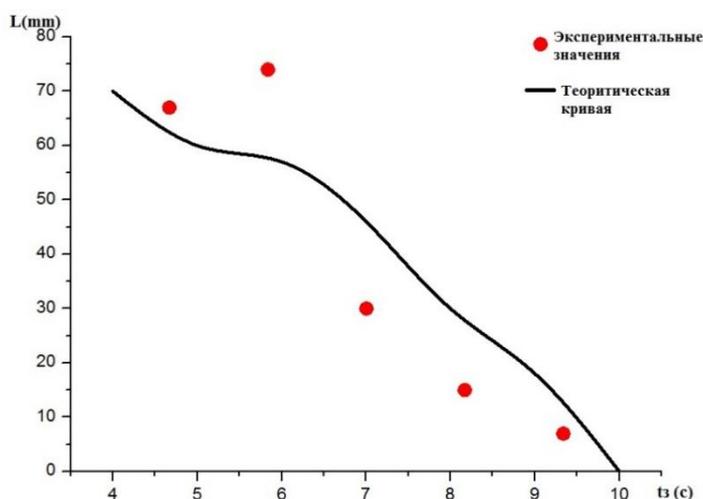


Рисунок 64 – Сопоставление теоретических и экспериментальных данных длины экструдированной части от времени задержки для состава 90 масс.% MoSi_2 +10 масс.% Al_2O_3

5.4 Результаты микроструктурного и рентгенофазового анализов

Для полученных образцов проводились РФА и микроструктурные исследования.

1. 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃, рисунок 65. Получены стержни диаметром 8 мм максимальной длины 45 мм, с бездефектной частью 36 мм, при следующих технологических параметрах: P=70 МПа, Vп=60 мм/с, Tз=5 с. Результаты микроструктурного и рентгенофазового анализов представлено на рисунке 66.

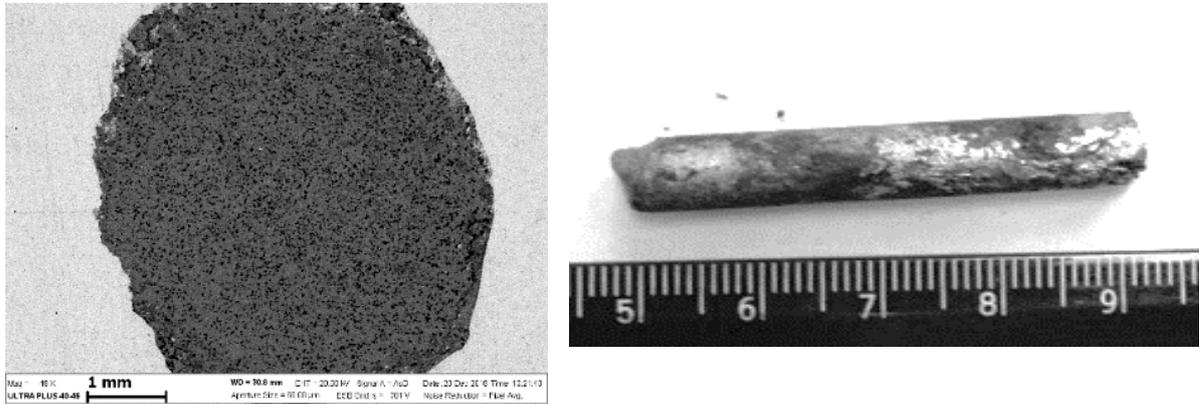
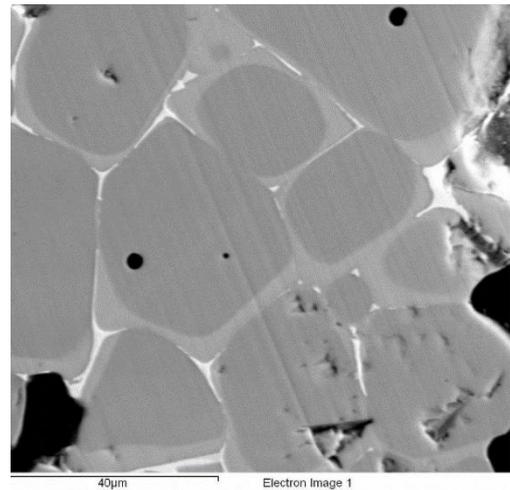
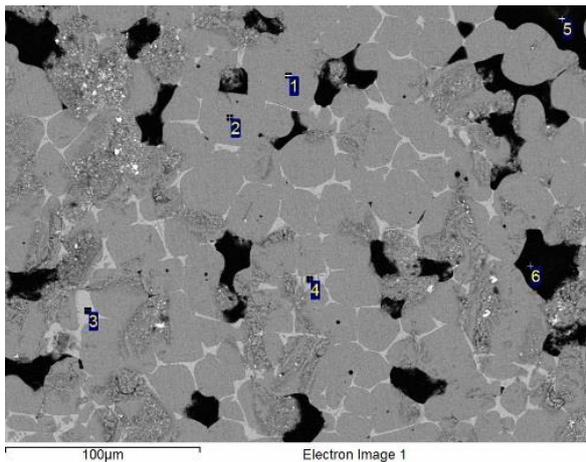


Рисунок 65 – Поперечный срез(шлиф) и внешний вид образца состава 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃



| Зона съемки | O | Al | Si | Mo |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 1,85 | 0,39 | 35,37 | 62,39 |
| 2 | 1,22 | 0,48 | 35,16 | 63,13 |
| 3 | 1,97 | 0,49 | 14,96 | 82,58 |
| 4 | 2,89 | 0,54 | 20,34 | 76,23 |
| 5 | 57,01 | 28,22 | 14,62 | 0,15 |
| 6 | 55,58 | 29,11 | 15,25 | 0,07 |

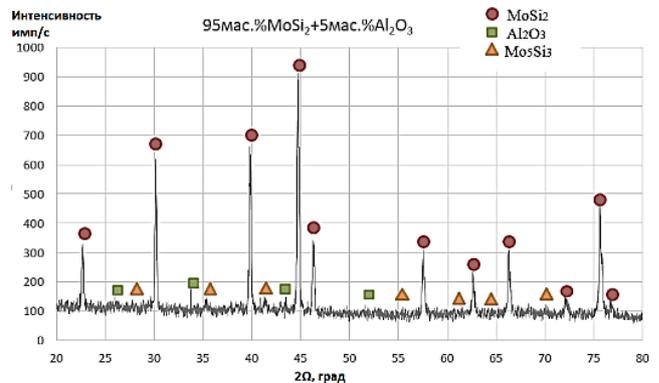


Рисунок 66 – Микроструктура и рентгенограмма экструдированного образца состава 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃

2. 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃, рисунок 67. Получены стержни диаметром 8 мм максимальной длины 72 мм, с бездефектной частью 52 мм, при следующих технологических параметрах: P=60 МПа, Vп=60 мм/с, Tз=4,4 с.

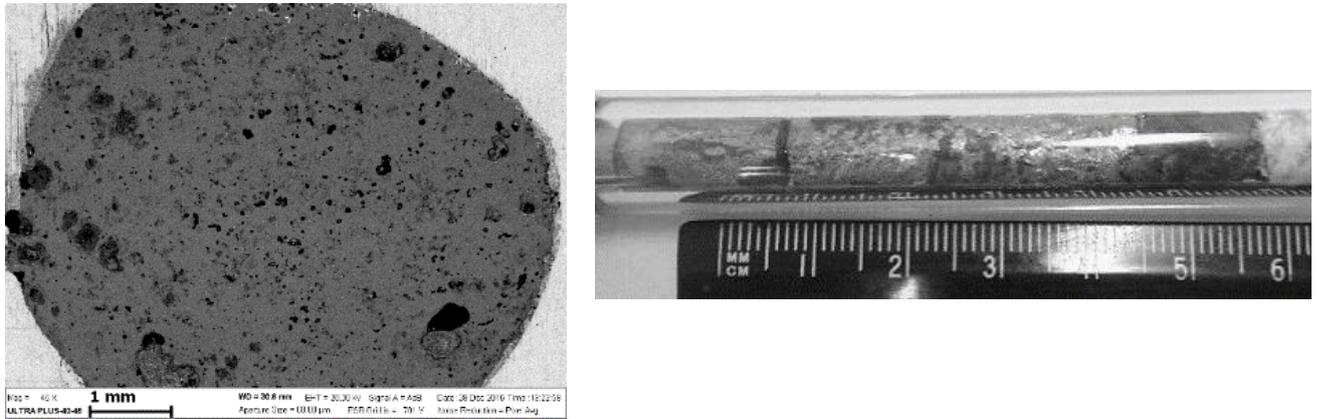
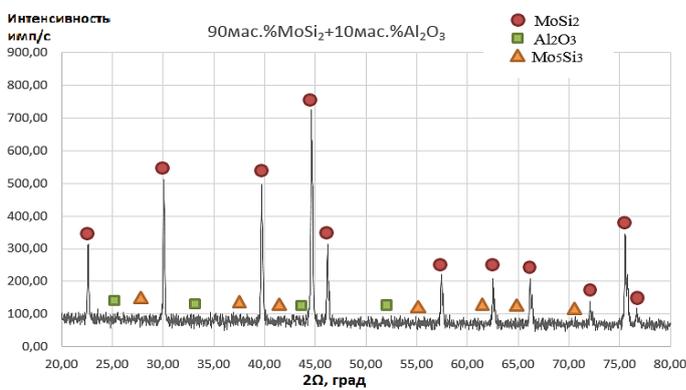
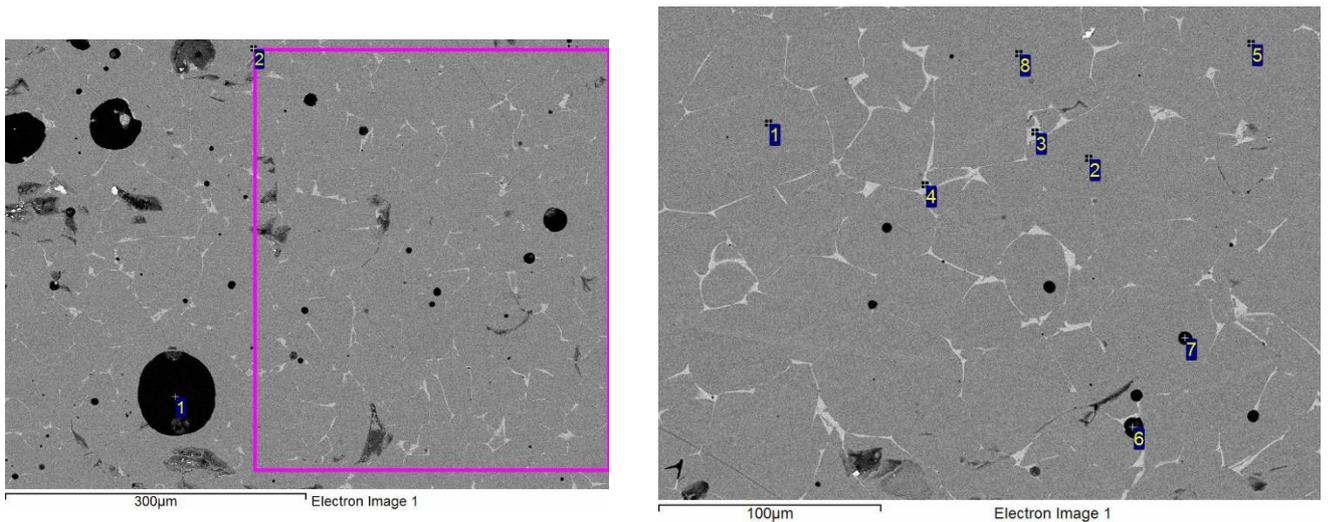


Рисунок 67 – Поперечный срез(шлиф) и внешний вид образца состава 90 масс.% MoSi₂+10 масс.% Al₂O₃



| Зона съемки | O | Al | Si | Mo |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 0,96 | 0,66 | 34,97 | 63,41 |
| 2 | 2,48 | 0,50 | 34,50 | 62,52 |
| 3 | 3,17 | 0,40 | 15,02 | 81,41 |
| 4 | 2,98 | 0,54 | 14,85 | 81,63 |
| 5 | 52,57 | 41,97 | 5,21 | 0,25 |
| 6 | 49,28 | 47,66 | 2,34 | 0,72 |

Рисунок 68 – Микроструктура и рентгенограмма экструдированного образца состава 90 масс.% MoSi₂+10 масс.% Al₂O₃

На представленных рисунках показаны результаты СЭМ и РФА полученных образцов. Микроструктура образцов данных составов представляет собой равномерное распределение зерен дисилицида молибдена (темно - серые области) по всему объему. Образцы состава 95 масс.%MoSi₂+5 масс.%Al₂O₃ обладают более мелкозернистой структурой (размер зерна MoSi₂: 10 – 20 мкм), чем образцы состава 90 масс.%MoSi₂+10 масс.%Al₂O₃ (размер зерна MoSi₂: 40 – 60 мкм). По границам этих зерен расположен силицид нестехиометрического состава Mo₅Si₃ (более светлые области), большее содержание которого находится в образцах состава 95 масс.%MoSi₂+5 масс.%Al₂O₃. Черные области являются включениями Al₂O₃. В образцах состава 95 масс.%MoSi₂+5 масс.%Al₂O₃ оксидная фаза распределена более равномерно чем в образцах состава 90 масс.%MoSi₂+10 масс.%Al₂O₃.

Методом гидростатического взвешивания были измерены истинные плотности образцов, затем рассчитана пористость, результаты в таблице 20.

Таблица 20

Пористость и плотность образцов

| Состав | ρ_c , г/см ³ | ρ_t , г/см ³ | П, % |
|---|------------------------------|------------------------------|------|
| 95масс.%MoSi ₂ + 5масс.%Al ₂ O ₃ | 5,56 | 6,21 | 10,5 |
| 90масс.%MoSi ₂ + 10масс.%Al ₂ O ₃ | 5,79 | 6,05 | 4,3 |

Для полученных образцов были измерены зависимости удельного электросопротивления от температуры (Рисунок 69). Проведено сравнение с литературными данными удельного электросопротивления промышленно производимых нагревательных элементов марки «Moly-D», компании «I Squared R. Element Co».

Как показывают полученные зависимости, стержни, полученные методом СВС – экструзии, начиная с температуры 450 °С, обладают большими значениями удельного электросопротивления чем нагреватели марки «Moly-D».

$90\text{масс.}\% \text{MoSi}_2 + 10\text{масс.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$
 $T_{\text{КОМН}}: \rho = 0,018 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}\cdot\text{см}$
 $T_{1200}: \rho = 0,36 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}\cdot\text{см}$

$95\text{масс.}\% \text{MoSi}_2 + 5\text{масс.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$
 $T_{\text{КОМН}}: \rho = 0,024 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}\cdot\text{см}$
 $T_{1200}: \rho = 0,29 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}\cdot\text{см}$

Пром Moly-D
 $T_{\text{КОМН}}: \rho = 0,035 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}\cdot\text{см}$
 $T_{1200}: \rho = 0,24 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}\cdot\text{см}$

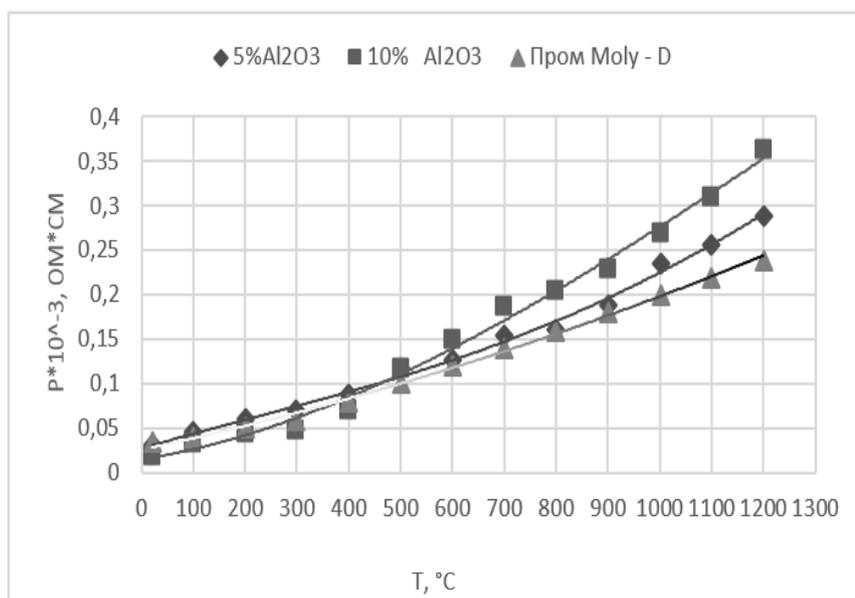


Рисунок 69 – Зависимости удельного электросопротивления образцов от температуры

Выводы по главе 5:

1. Используя математическое моделирование процесса СВС-экструзии проводилось изучение и анализ температурных полей и зависимостей длины и полноты выдавливания от технологических, геометрических и физических условий процесса.

2. Экспериментально показана возможность получения компактных стержней из материалов на основе дисилицида молибдена методом СВС – экструзии. После проведения серии экспериментов получены компактные стержни из материалов двух составов. Образцы состава 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃ имели максимальную длину 48 мм и диаметр 6мм. Длина бездефектной части образца 36 мм. Полученные образцы состава 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃ имели максимальную длину 72 мм и диаметр 8мм. Длина бездефектной части образца 52 мм.

3. Проведён РФА и СЭМ полученных образцов. Микроструктура образцов представляет собой равномерное распределение зерен дисилицида молибдена по всему объему. Образцы состава 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃ обладают более мелкозернистой структурой (размер зерна MoSi₂: 10 – 20 мкм), чем образцы

состава 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃ (размер зерна MoSi₂: 40 – 60 мкм). По границам этих зерен расположен силицид нестехиометрического состава Mo₅Si₃ (более светлые области), большее содержание которого находится в образцах состава 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃. Черные области являются включениями Al₂O₃. В образцах состава 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃ оксидная фаза распределена более равномерно чем в образцах состава 90 масс.% MoSi₂+10 масс.% Al₂O₃.

4. Получены зависимости удельного электросопротивления от температуры. Сравнение со значениями промышленно получаемых нагревательных элементов (марка Moly – D) показало, что полученные образцы имеют более высокие показатели удельного электросопротивления начиная с температуры 450 °С.

5. Измерены плотность и пористость образцов, значения составляют $\rho_t=5,56$ г/см³, П=10,5% для состава 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃ и $\rho_t=5,79$ г/см³, П=4,3% для состава 90 масс.% MoSi₂+10 масс.% Al₂O₃.

Глава 6. Синтез порошковых материалов на основе MoSi₂ в условиях сочетания с деформацией сдвига и давления

Представлены результаты экспериментального исследования СВС-процесса в условиях сочетания давления с высокотемпературным сдвиговым деформированием. Спроектирована и построена установка закрытого типа, реализующие эти условия. Изучение влияния на процесс всех технологических параметров и, прежде всего, времени задержки перед приложением нагрузки деформирования и вида деформирующего устройства (конус, фреза), позволило выявить специфические черты СВС в этих условиях. Показано, что, прикладывая сдвиговые нагрузки к еще не сформированному материалу в процессе синтеза, можно существенным образом влиять на размер зерна, его форму, морфологию и взаимное расположение во всем объеме.

6.1 Влияние механических воздействий на фазообразование синтезированного материала на основе MoSi₂

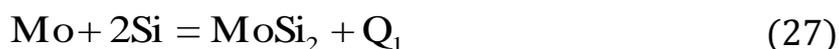
Для проведения первой серии экспериментов брались исходные смешанные компоненты в соотношении, представленном в таблице 21. Эксперименты проводились при насыпной плотности порошка. Масса порошка составляла 20 г.

Таблица 21

Соотношение исходных порошков

| Компонент | Mo (МПЧ) | Si (КР0) |
|------------------|----------|----------|
| Массовые доли, % | 63,14 | 38,86 |
| Масса, г. | 12,63 | 7,37 |

Синтез изучаемого продукта проходит по следующей схеме:



Горение по этой схеме неустойчивое, протекающее в пульсирующем режиме, при этом тепловой эффект реакции низкий ($Q_1 = 131,37$ кДж/моль). Даже небольшой избыток кремния или большие размеры частиц исходных компонент

могут привести к прекращению реакции. Для повышения экзотермичности системы исходные порошки предварительно нагревались до температуры 350 °С. Эксперименты по СВС проводились на воздухе без и с последующими механическими воздействиями.

После СВС на воздухе синтезированный материал состоит из основной фазы MoSi_2 , встречается низший силицид Mo_5Si_3 , дифрактограмма MoSi_2 изображена на рисунке 70.

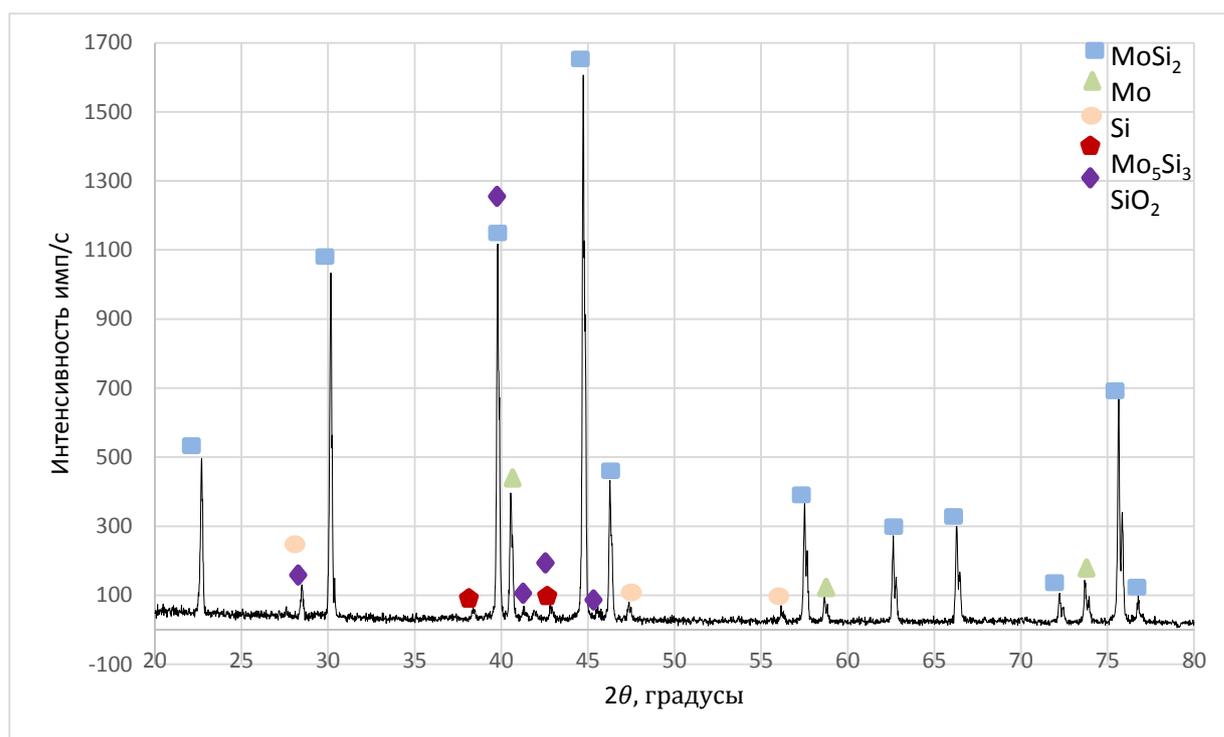


Рисунок 70 – Дифрактограмма MoSi_2 без механических воздействий

Характерной чертой полученного синтезированного материала, является наличие непрореагировавшего исходного порошка в местах соприкосновения с реактором. Из-за слабой экзотермичности протекающей реакции и интенсивного кондуктивного отвода тепла в реактор, горение вблизи его стенок не протекает. Это подтверждает РФА: на рентгенограмме видны характерные пики исходных компонент молибдена и кремния. Также на рентгенограмме можно увидеть пики SiO_2 , говорящие о том, что при синтезе на воздухе кремний окисляется.

Для установления влияния механических воздействий в процессе СВС на фазовые превращения были проведены эксперименты по синтезу данной системы

с последующим приложением давления на продукты горения по следующей временной шкале, изображенной на рисунке 71, где t_r – время прохождения волны горения, t_3 – время задержки перед приложением механических воздействий, t_d – время механических воздействий на синтезируемый материал.

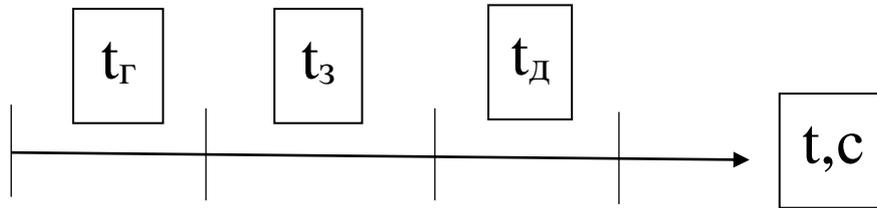


Рисунок 71 – Временная шкала эксперимента

Первый образец был подвергнут механическим воздействиям сразу после прохождения волны горения ($t_3 = 0$ с). На рисунке 72 приведена его дифрактограмма. В синтезируемом материале также, как и без механических воздействий, наблюдается основная фаза MoSi_2 , встречается низший силицид Mo_5Si_3 , присутствует непрореагировавший исходный порошок молибдена и кремния.

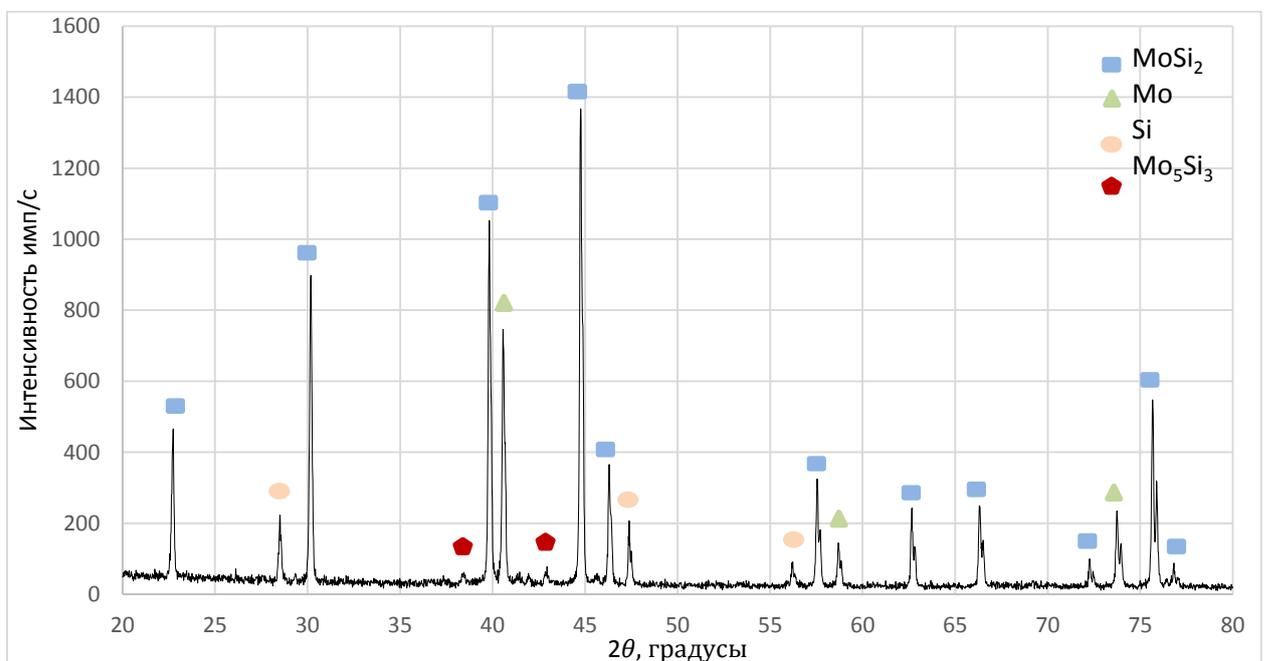


Рисунок 72 – Дифрактограмма MoSi_2 с механическими воздействиями при $t_3 = 0$ с

Второй образец был подвергнут механическим воздействиям при времени задержки $t_3 = 5$ с. На рисунке 73 приведена его дифрактограмма. В полученном материале основной фазой является MoSi_2 , низший силицид Mo_5Si_3 не обнаружен. В материале присутствует непрореагировавший исходный порошок молибдена и небольшое количество кремния. Оксид кремния не обнаружен. Это говорит о том, что в реактор доступ кислорода из вне затруднителен.

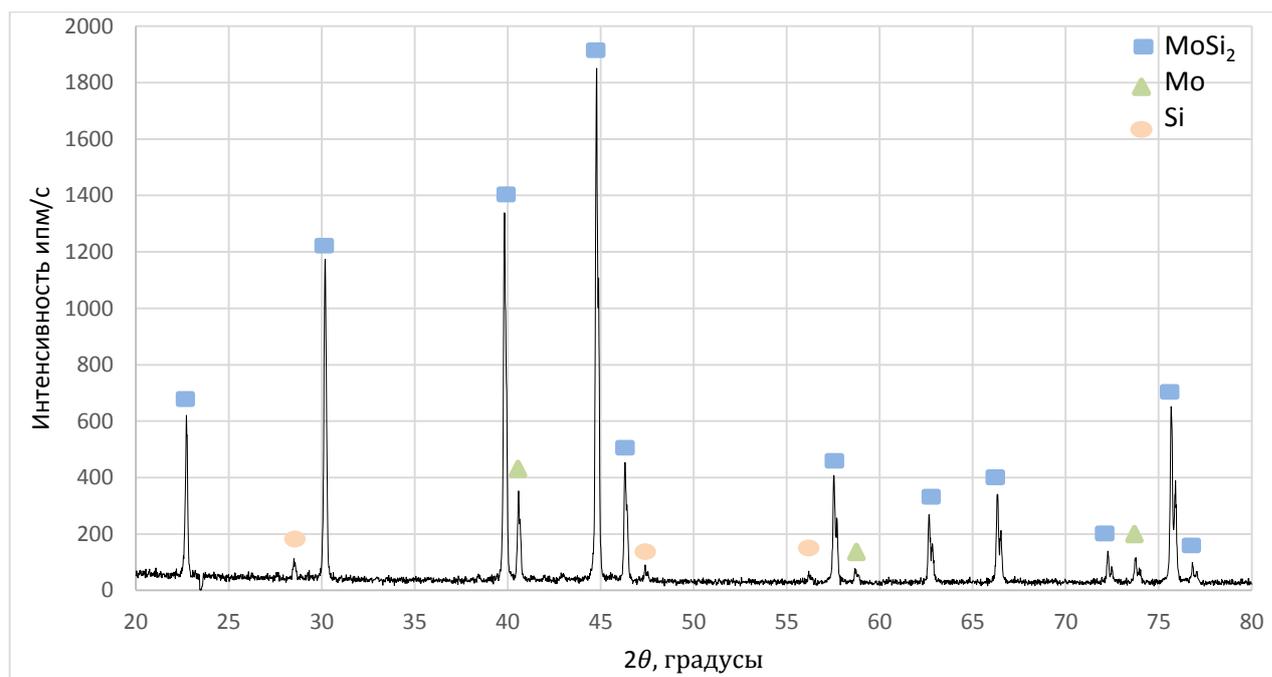


Рисунок 73 – Дифрактограмма MoSi_2 с механическими воздействиями $t_3 = 5$ с

Количественный рентгенофазовый анализ показал, указано в таблице 22, что наибольшее содержание основной фазы – MoSi_2 составило 84 масс.%, подверженному механическому воздействию при времени задержки 5 с. При СВС без механических воздействий в синтезируемом материале MoSi_2 содержится в количестве 68 масс.%. По сравнению с предыдущим образцом исходного порошка больше: 15 масс.% молибдена и 6 масс.% кремния, также присутствует 4 масс.% низшего силицида Mo_5Si_3 . Таким образом, при механическом воздействии на синтезируемый материал его фазообразование протекает более полно, по сравнению с материалом полученном при СВС без механических воздействий. Из полученных результатов видно, что прикладывать механические воздействия необходимо при определенном времени задержки, что приводит к более полному фазообразованию синтезированного материала.

Содержание фаз в синтезированных материалах, масс.%

| Компонент | MoSi ₂ | Mo | Si | SiO ₂ | Mo ₅ Si ₃ |
|--|-------------------|----|----|------------------|---------------------------------|
| СВС без механических воздействий | 68 | 15 | 6 | 7 | 4 |
| СВС с механическими воздействиями (t _з = 0 с) | 62 | 26 | 10 | - | 2 |
| СВС с механическими воздействиями (t _з = 5 с) | 84 | 12 | 4 | - | - |

Следующим этапом стало получение порошковой композиции из дисилицида молибдена и оксида алюминия:



Горение по первой схеме неустойчивое, протекающее в пульсирующем режиме, при этом тепловой эффект реакции низкий ($Q_1 = 131,37$ кДж/моль). Однако эта реакция дает основной вклад в образование конечного продукта MoSi₂. Реакция по второй схеме – восстановление оксида молибдена алюминием и кремнием высокоэкзотермичная, протекает с плавлением всех исходных компонент и дает основной вклад тепла в горение и синтез материала ($Q_2 = 520,49$ кДж/моль). Выделяющего тепла вполне достаточно для протекания первой реакции.

Состав компонент рассчитывался таким образом, чтобы в синтезируемом материале было 5 масс.%, оксида алюминия согласно таблице 23. Наличие оксида алюминия в силицидной керамики является положительным так, как его присутствие приводит к повышению удельного электрического сопротивления в синтезированном материале, Al₂O₃ практически не взаимодействует с MoSi₂ и входит в состав промышленных нагревателей в том же количестве.

Содержание исходных компонентов

| Компонент | Mo (МПЧ) | MoO ₃ (ЧДА) | Si (КРО) | Al (АСД-1) |
|--|-------------|---------------------------|-------------|---------------|
| Соотношение исходных компонент, массовые доли, % | 55,2 | 7,1 | 35,1 | 2,6 |
| Соотношение исходных компонентов, г. | 12,1 | 1,5 | 7,7 | 0,57 |

На рисунке 74 приведена дифрактограмма синтезированного материала без приложения внешних механических воздействий. Материал состоит практически из дисилицида молибдена, с небольшим количеством исходного молибдена. Были проведены эксперименты с приложением механических воздействий с различными временами задержки: (5, 10, 15, 20, 25) с.

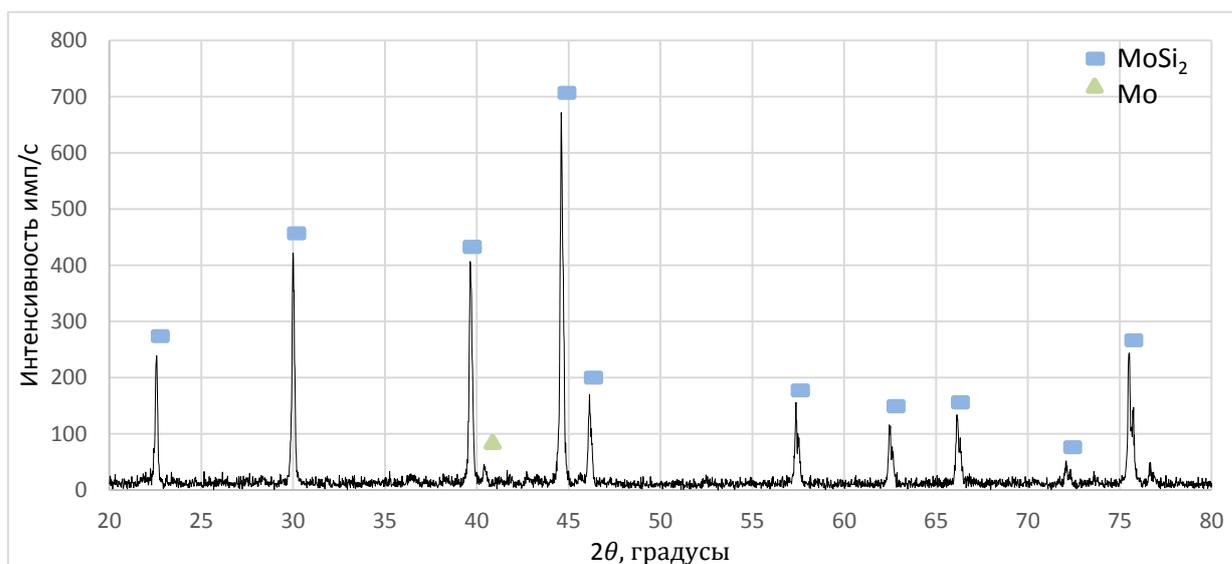


Рисунок 74 – Дифрактограмма образца состава 95 масс.% MoSi₂+5 масс.% Al₂O₃ без механических воздействий

Все дифрактограммы имеют характерный вид, представленный на рисунке 75. синтезированный материал, так же, как и для предыдущего случая, состоит из дисилицида молибдена с незначительным содержанием исходного порошка молибдена. Оксид алюминия не обнаружен так, как РФА не обнаруживает фазы с содержанием менее 5 масс.%.

Проведенные эксперименты показали, что при проведении синтеза дисилицида молибдена двухстадийно (с восстановлением оксида молибдена алюминием и кремнием) экзотермичность реакции достаточна для образования практически чистого MoSi_2 . При этом приложение внешнего механического воздействия не вносит изменения в фазообразование конечного продукта.

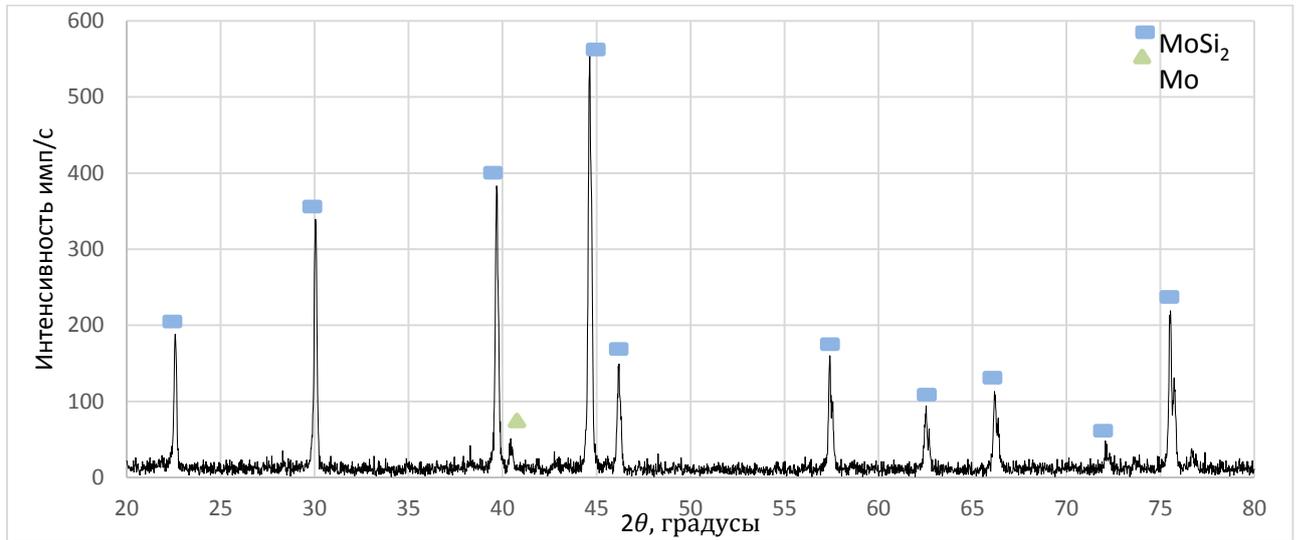


Рисунок 75 – Дифрактограмма образца состава 95 масс.% MoSi_2 +5 масс.% Al_2O_3 с механическими воздействиями

После окончания химической реакции в продукте СВС протекают различные физико-химические пост – процессы. Горячий пористый материал уплотняется под действием внешнего давления, из отдельных частиц образуется структурный каркас.

Кроме того, в материале идет структуро- и фазообразование, кристаллизация и рекристаллизация. Соприкасающиеся зерна кристаллического вещества при этом образуют общую границу. Межзеренный контакт расширяется, развивается процесс срастания зерен. Развитие этого процесса зависит от наличия жидкости, которая разделяет смежные зерна, и действия внутренних и внешних сил. В условиях эксперимента возможна реализация различных механизмов спекания: спекание в условиях действия только внутренних сил (СВС без механических воздействий) и спекание в условиях приложенных внешних механических воздействий.

Экспериментально было показано, что конкуренция этих механизмов спекания на фоне остывания продуктов горения обуславливает немонотонный характер зависимости, измельченной массы продуктов от времени задержки перед приложением механических воздействий:

$$\Delta M = m_{\text{пор}} / m_{\text{исх}}, \quad (30)$$

где ΔM – измельченная масса продуктов, г;

$m_{\text{пор}}$ – масса полученного порошка дисперсностью менее 500 мкм без учета спеков и агломератов, г;

$m_{\text{исх}}$ – масса исходной засыпки, г

Зависимость измельченной массы продуктов от времени задержки перед приложением механических воздействий изображена на рисунке 76.

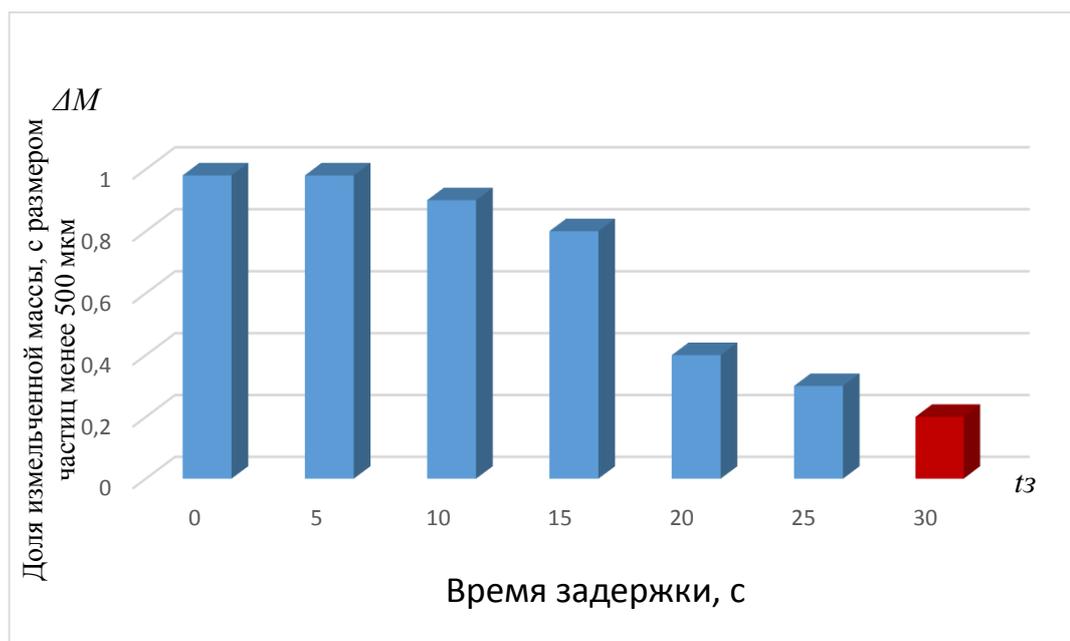


Рисунок 76 – Зависимость измельченной массы продуктов от времени задержки перед приложением механических воздействий

Установлено, что после СВС без механических воздействий, синтезированный материал состоит практически из агломерированных частиц, сросшихся друг с другом. Измельченная масса полученного порошка составляет не более 20 %. Такая же картина наблюдается при времени задержки 30 с и более перед приложением механических воздействий. Материал после этого времени

остывает, агломерирует и не поддается механическим воздействиям. Для его последующего размола требуются большие усилия. С уменьшением времени задержки перед приложением механических воздействий выход порошка увеличивается и достигает практически 100 %.

Полученную зависимость можно объяснить следующим. В оптимальных условиях ход пост– процессов (спекание, уплотнение, остывание) должен обеспечить минимальную прочность материала, благоприятную для его измельчения. При увеличении времени задержки t_z , либо без механических воздействий, материал может приобрести такую прочность, что его измельчение окажется в последующем затруднительным. Таким образом, одним из ключевых вопросов проведения СВС-процесса в условиях механических воздействий является выбор оптимального времени задержки, при котором при прочих равных условиях происходит более полное фазообразование и максимальный выход измельченного порошка.

6.2 Влияние механических воздействий на гранулометрический состав синтезированного материала на основе MoSi_2

Проведенные выше эксперименты показали, что в реакторе при насыпной плотности исходных реагентов синтез проходит не полно. Это связано, в основном, с низкой экзотермичностью реакции, при которой вблизи стенок реактора синтез протекает не полно или прекращается, а также с малым контактом между частицами в объеме. В итоге в синтезированном материале содержатся исходные порошки молибдена и кремния. Далее по описанной выше схеме проводились эксперименты. В работе использовались 2 типа ротора: конус и фреза с частотой вращения 450 об/мин. После синтеза порошок просеивался через сита с ячейками: 500, 1000 мкм.

После СВС без механических воздействий синтезированный материал представляет спеченный прочный брикет, изображенный на рисунке 77, на всей поверхности которого наблюдается оксидная пленка. На рисунке 78 изображена

гистограмма распределения частиц MoSi_2 по размерам без механических воздействий.

Механические воздействия, приложенные к материалу после прохождения волны горения в режиме СВС, приводят к измельчению брикета. Установлено, что тип ротора влияет на гранулометрический состав синтезированного порошка. Использование ротора в форме конуса приводит к получению 28 масс.% частиц с размерами менее 1000 мкм, из них 23 масс.% – частицы размерами менее 500 мкм, гистограмма распределения частиц MoSi_2 по размерам с механическими воздействиями при $t_3 = 10$ с изображена на рисунке 79, а на рисунке 80 изображены образец после механических воздействий с ротором в форме конуса, при $t_3 = 10$ с.

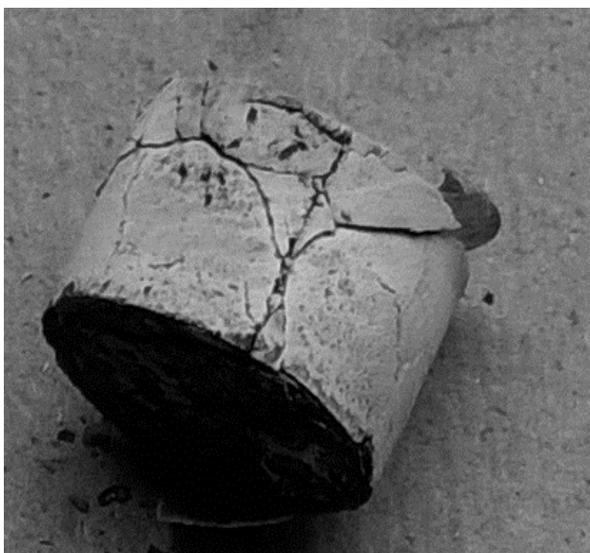


Рисунок 77 – Синтезированный материал MoSi_2 без механических воздействий

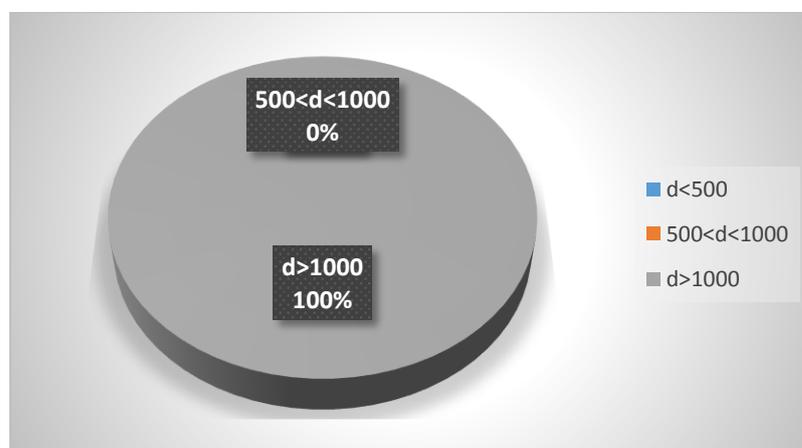


Рисунок 78 – Гистограмма распределения частиц MoSi_2 по размерам без механических воздействий

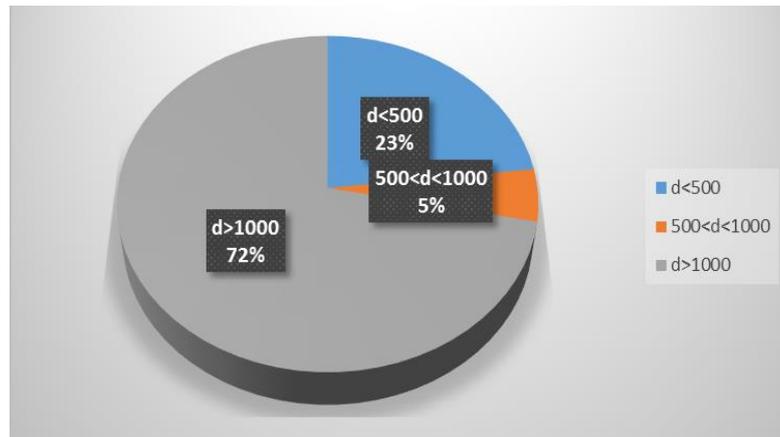


Рисунок 79 – Гистограмма распределения частиц MoSi_2 по размерам с механическими воздействиями при $t_3 = 10$ с, ротор – конус



Рисунок 80 – Синтезированный порошок при механическом воздействии $t_3 = 10$ с, ротор – конус

Использование фрезы приводит к получению 48 масс.% частиц с размерами менее 1000 мкм, из них 37 масс.% – частицы размерами менее 500 мкм, гистограмма распределения частиц MoSi_2 по размерам с механическими воздействиями при $t_3 = 10$ с изображена на рисунке 81. Образец после механический воздействий с ротором в форме фрезы, при $t_3 = 10$ с, изображен на рисунке 82.

Ротор в форме фрезы увеличивает интенсивность механических воздействий, что приводит к разрушению агломерированных частиц до более мелкой фракции.

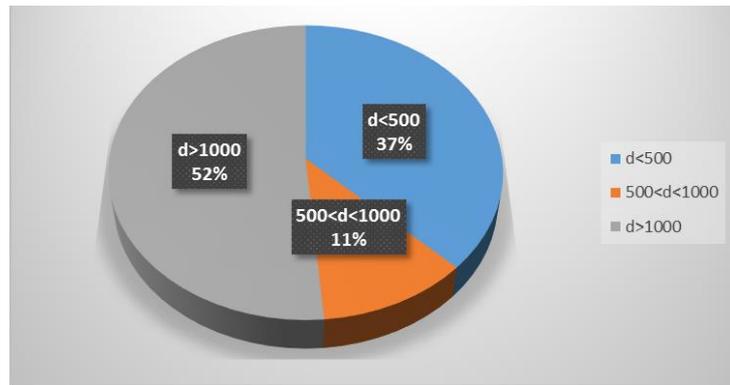


Рисунок 81 – Гистограмма распределения частиц MoSi_2 по размерам с механическими воздействиями при $t_3 = 10$ с, ротор – фреза

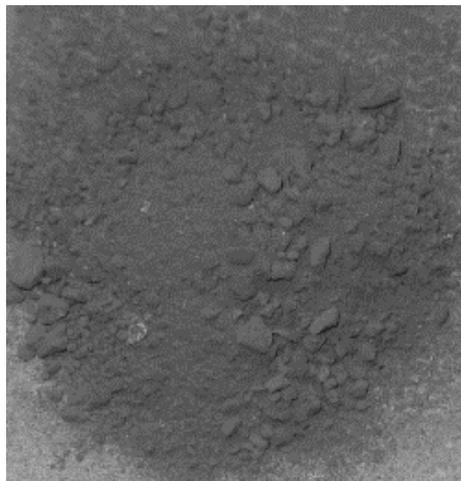


Рисунок 82 – Синтезированный порошок при механическом воздействии $t_3 = 10$ с, ротор – фреза

Увеличение времени задержки до 15 с приводит к увеличению до 69 масс.% частиц размерами менее 1000 мкм, из которых 56 масс.% – частицы размерами менее 500 мкм, гистограмма распределения частиц MoSi_2 по размерам с механическими воздействиями при $t_3 = 15$ с изображена на рисунке 83.

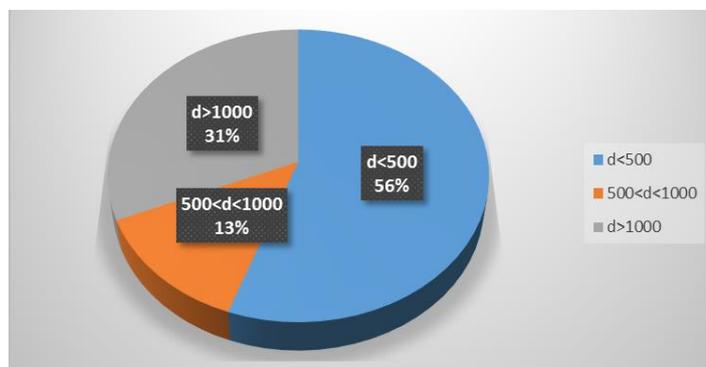


Рисунок 83 – Гистограмма распределения частиц MoSi_2 по размерам с механическими воздействиями при $t_3 = 15$ с, ротор – фреза

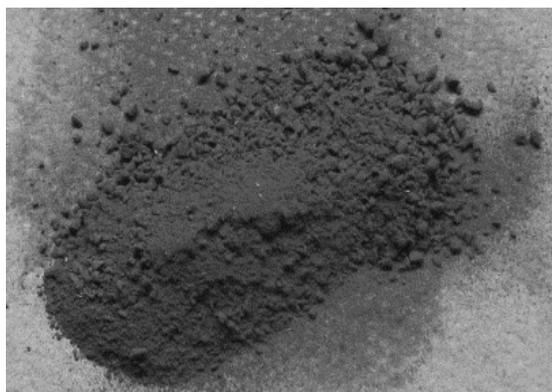


Рисунок 84 – Синтезированный порошок при механическом воздействии $t_3 = 15$ с,
ротор – фреза

Интенсивность механических воздействий также приводит к более полному фазообразованию в продуктах синтеза. При использовании ротора в форме конуса в синтезированном материале находятся исходные порошки молибдена и кремния, тогда как, при использовании ротора – фрезы содержание исходных компонент практически не обнаружено.

После СВС без механических воздействий синтезированный материал представляет спеченный прочный брикет, на всей поверхности которого наблюдается окисная пленка, изображенный на рисунке 85.

Однако прочность синтезированного брикета выше за счет большей температуры горения, которая приводит к увеличению содержания расплавленного материала при синтезе и последующей кристаллизации, а также образования оксида алюминия.

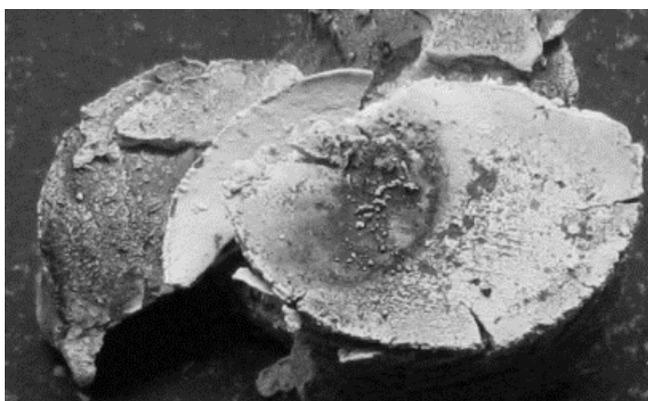


Рисунок 85 – Образец состава 95 масс.% MoSi_2 +5 масс.% Al_2O_3 без механических
воздействий

Также на рисунке 86 изображена гистограмма распределения частиц состава 95 масс.% MoSi_2 + 5 масс.% Al_2O_3 по размерам без механических воздействий. Механические воздействия, приложенные к материалу после прохождения волны горения в режиме СВС, приводят к измельчению брикета. По сравнению с предыдущими экспериментами, скорость горения состава больше, соответственно, оптимальное время задержки перед приложением механических воздействий меньше и составляет 5 с – 10 с.

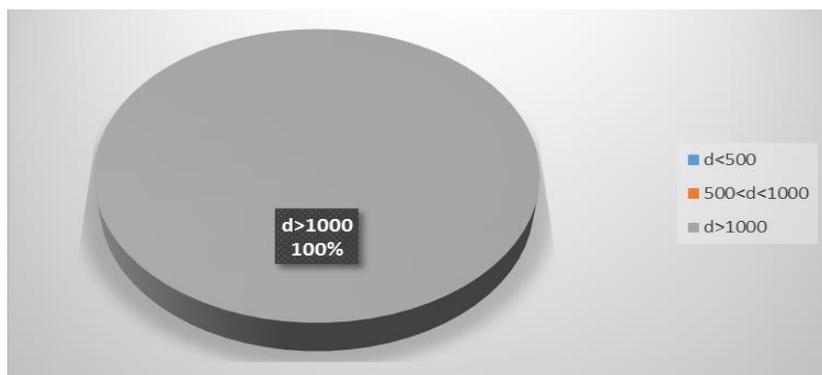


Рисунок 86 – Гистограмма распределения частиц состава 95 масс.% MoSi_2 +5 масс.% Al_2O_3 по размерам без механических воздействий

Использование конуса приводит к получению 3 масс.% частиц с размерами менее 1000 мкм. Гистограмма распределения частиц состава 95масс.% MoSi_2 +5масс.% Al_2O_3 по размерам с механическими воздействиями при $t_3 = 5$ с изображена на рисунке 87. Образец после механических воздействий $t_3 = 5$ с, ротор – конус, изображен на рисунке 88.

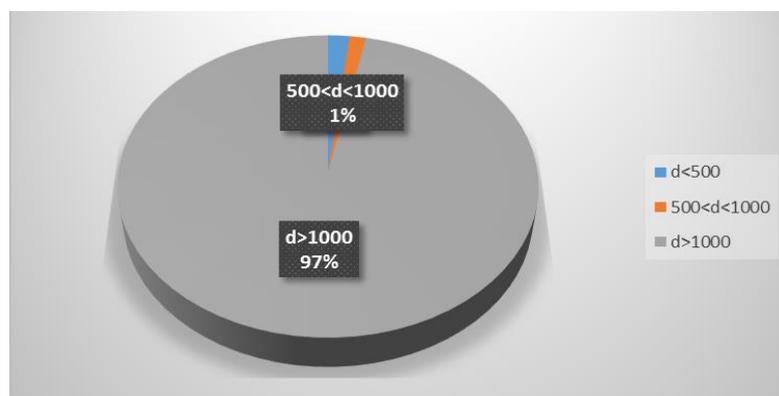


Рисунок 87 – Гистограмма распределения частиц состава 95 масс.% MoSi_2 +5 масс.% Al_2O_3 с механическими воздействиями при $t_3 = 5$ с, ротор – конус



Рисунок 88 – Синтезированный порошок при механическом воздействии $t_3 = 5$ с, ротор – конус

Использование фрезы приводит к получению 35 масс.% частиц с размерами менее 1000 мкм, из них 28 масс.% – частицы размерами менее 500 мкм – гистограмма распределения частиц состава 95масс.% MoSi_2 +5масс.% Al_2O_3 с механическими воздействиями при $t_3 = 5$ с изображена на рисунке 89. На рисунке 90 изображен образец после механических воздействий при $t_3 = 5$ с, ротор – фреза.

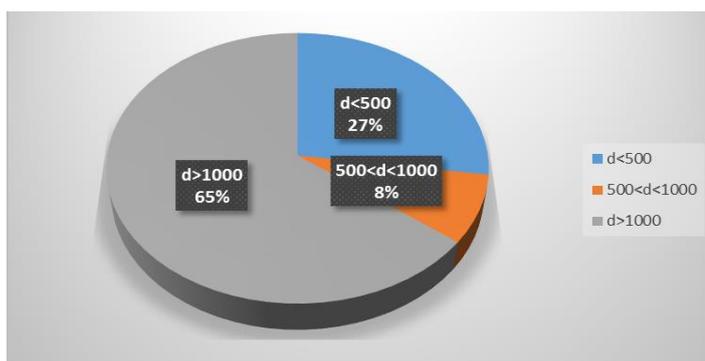


Рисунок 89 – Гистограмма распределения частиц состава 95 масс.% MoSi_2 +5 масс.% Al_2O_3 с механическими воздействиями при $t_3 = 5$ с, ротор – фреза

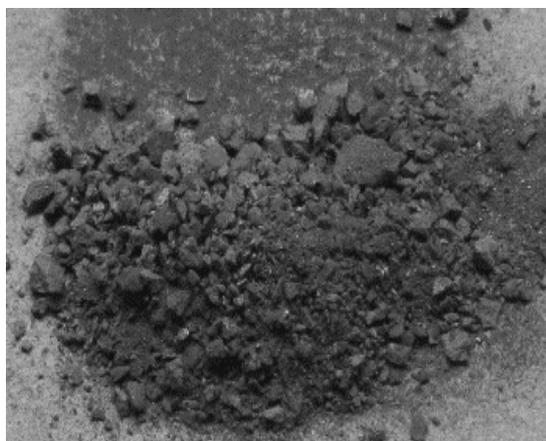


Рисунок 90 – Синтезированный порошок при механическом воздействии $t_3 = 5$ с, ротор – фреза

Из полученных результатов можно сделать вывод, что фреза увеличивает интенсивность механических воздействий на синтезированный материал по сравнению с конусом. При увеличении времени задержки до 10 с снижается до 29 масс.% содержание частиц размерами менее 1000 мкм, из которых 22 масс.% – частицы размерами менее 500 мкм, гистограмма распределения частиц MoSi_2 – 5 масс.% Al_2O_3 с механическими воздействиями при $t_3 = 10$ с изображена на рисунке 91. Образец после механических воздействий с ротором форме фрезы при $t_3 = 10$ с, изображен на рисунке 92.

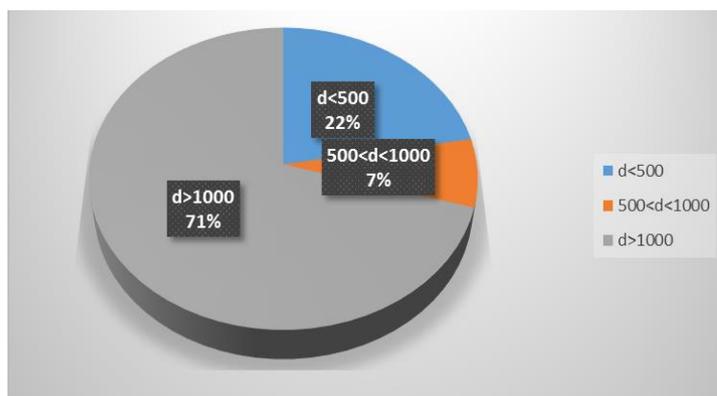


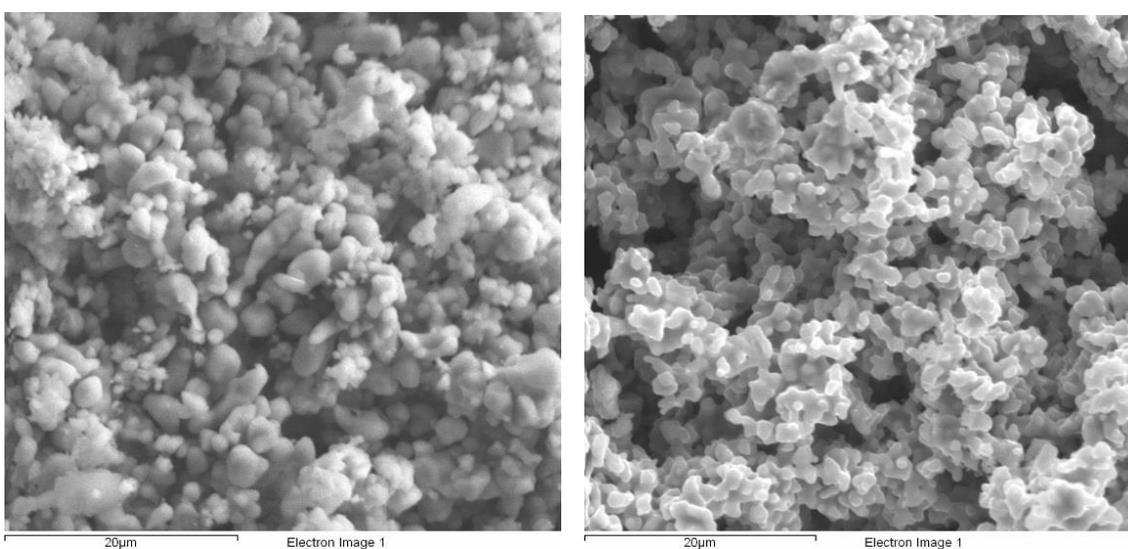
Рисунок 91 – Гистограмма распределения частиц состава 95 масс.% MoSi_2 +5 масс.% Al_2O_3 с механическими воздействиями при $t_3 = 10$ с, ротор – фреза



Рисунок 92 – Образец после механический воздействий при $t_3 = 10$ с, ротор – фреза

6.3 Влияние механических воздействий на микроструктуру синтезированного материала на основе MoSi_2

Целью данных исследований было выявление влияния типа ротора на морфологию и микроструктуру синтезированного порошка, которая изображена на рисунке 93. Как показали эксперименты более интенсивные механические воздействия в ходе синтеза приводят к измельчению зерна и изменению его морфологии. Использование в качестве ротора фрезы приводит к образованию более губчатой морфологии, микроструктура изображена на рисунке 93(б).

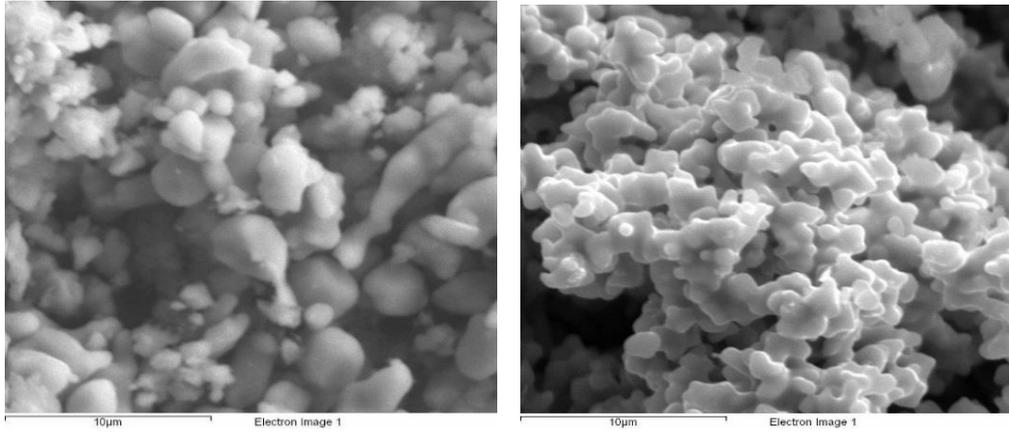


а) ротор – конус

б) ротор – фреза

Рисунок 93 – СЭМ порошка на основе MoSi_2

При использовании ротора в виде конуса, микроструктура изображена на рисунке 93(а), частицы дисилицида молибдена в основном представляют округлые зерна размерами 2 – 3 мкм, окруженными более мелкими зернами встречаются и более крупные зерна, размерами более 5 мкм. При использовании ротора в виде фрезы размеры частиц составляют около 1 мкм.



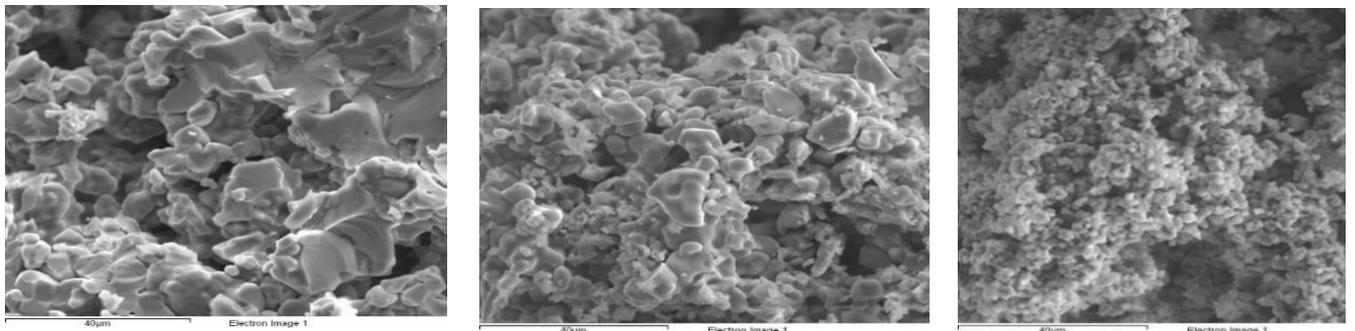
а) ротор – конус

б) ротор – фреза

Рисунок 94 – СЭМ порошка на основе MoSi_2

На данной системе результаты СЭМ также показали влияние механических воздействий на морфологию и микроструктуру синтезированного порошка, микроструктуры изображены на рисунках 95 – 96. Также подтверждаются полученные данные о влиянии интенсивности механических воздействий в ходе синтеза на измельчение зерна и изменению его морфологии. Ротор – фреза приводит к образованию губчатой морфологии, микроструктура изображена на рисунках 95 – 97.

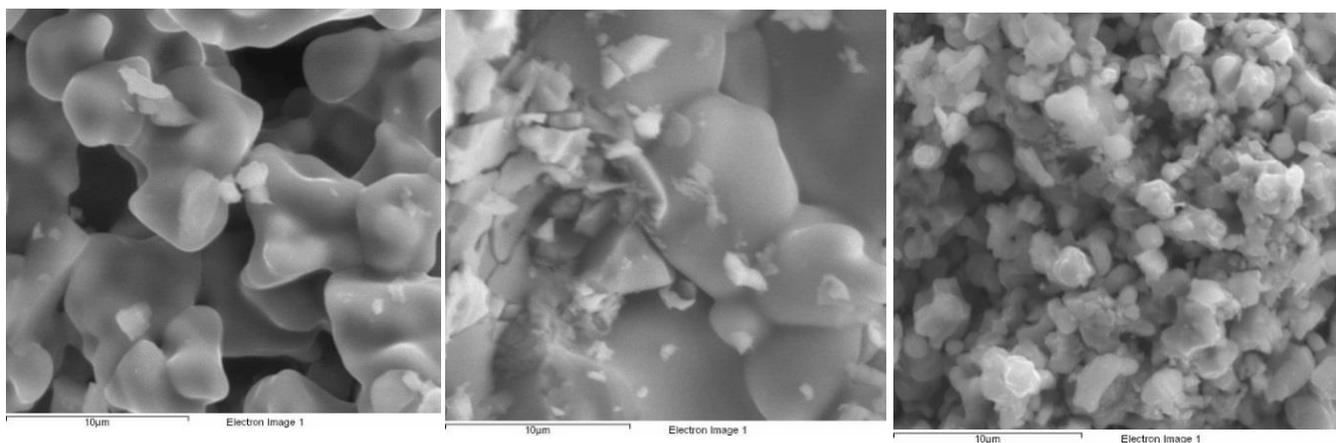
Порошок, синтезированный без механических воздействий, представляет собой пластинчатые зерна дисилицида молибдена размерами 10 мкм – 20 мкм. Механические воздействия приводят к уменьшению размера зерна. При этом размер дисилицида молибдена после использования ротор – конуса уменьшается до 10 мкм, а при роторе в форме фрезы менее 1 мкм – 2 мкм.

а) без механических
воздействий

б) ротор – конус

в) ротор – фреза

Рисунок 95 – СЭМ порошка на основе MoSi_2



а) без механических
воздействий

б) ротор – конус

в) ротор – фреза

Рисунок 96 – СЭМ порошка на основе MoSi_2

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать вывод, что деформационные параметры, и прежде всего, скорость деформирования, оказывают сильное влияние на структурообразование материала: изменение размера зерна, его форму и взаимное расположение зерен. Меняя эти параметры, можно изменить качество получаемого порошка и его морфологию.

Полученные результаты, приведенные в данной главе отражены в работах [142, 143].

Выводы по главе 6:

1. Механические воздействия, приложенные к материалу после прохождения волны горения в режиме СВС, приводят к разрушению синтезированного брикета. Установлено, что тип ротора влияет на гранулометрический и фазовый состав синтезированного порошка. Ротор в виде фрезы увеличивает интенсивность механических воздействий, что приводит к разрушению агломерированных частиц до более мелкой фракции, приводит к более полному фазообразованию в продуктах синтеза и изменяет морфологию синтезированного порошка.

2. Установлено, что деформационные параметры, и прежде всего, скорость деформирования, оказывают сильное влияние на структурообразование

материала: изменение размера зерна, его форму и взаимное расположение зерен. Меняя эти параметры, можно изменить качество получаемого порошка и его морфологию.

3. Установлено, что после СВС без механических воздействий и при времени задержки более 30 с, синтезированный материал состоит практически из агломерированных частиц, сросшихся друг с другом. Измельченная масса дисилицида молибдена составляет не более 20 масс.%. Показано, что механические воздействия на продукты СВС приводят практически к 100 массовым долям, % выхода измельченного порошка дисперсностью менее 500 мкм.

4. Установлено, что при СВС исходных компонентов: молибдена и кремния, наибольшее содержание основной фазы – MoSi_2 (84 масс.%) содержится в материале, подверженному механическому воздействию при времени задержки 5 с. При СВС без механических воздействий в синтезируемом материале MoSi_2 содержится в количестве 68 масс.%, 15 масс.% молибдена и 6 масс.% кремния, 4 масс.% Mo_5Si_3 , 7 масс.% SiO_2 .

5. Установлено, что СВС по двух стадийной схеме с восстановлением оксида молибдена алюминием и кремнием при содержании оксида алюминия в конечном продукте равным 5 массовым долям, %, приводит к образованию практически однофазного продукта MoSi_2 , с небольшим количеством исходного молибдена. Показано, что при данной схеме механические воздействия практически не влияют на фазообразование продуктов синтеза в зависимости от времени задержки.

6. Механические воздействия при синтезе предварительно спрессованных образцов приводят к увеличению содержания частиц до 69 масс.% размерами менее 1000 мкм, из которых 56 масс.% – частицы размерами менее 500 мкм для системы на основе MoSi_2 и 35 масс.% частиц с размерами менее 1000 мкм, из которых 28 масс.% – частицы размерами менее 500 мкм для системы MoSi_2 – 5 масс.% Al_2O_3 .

Общие выводы по работе:

1. Впервые проведены экспериментальные исследования реологического поведения шихтовых материалов на основе систем Mo–MoO₃–Si–Al и Mo–MoO₃–Si–Al + Ti. Получены численные характеристики исследуемых материалов: модуль сжимаемости G, конечное значение деформации линейного участка кривой "напряжение - деформация" ε^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$, при постоянных скоростях нагружения 5, 10 и 20 мм/с. Установлены интервалы давлений обеспечивающие заданные значения плотности шихтовой заготовки, удовлетворяющей требованиям целостности и прочности.

2. Измерены характеристики горения шихтовых заготовок составов систем: Mo–Si и Mo – MoO₃ – Si – Al; Установлено, что меньшие показатели имеет материал состава MoSi₂ (T_Г=1250 °C, V_Г = 1,7 мм/с). При синтезе композиции 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃ показатели растут (T_Г=1800 °C, V_Г=3,8 мм/с). С увеличением содержания алюминия в исходной шихте температура и скорость горения увеличивается (T_Г=1900 °C, V_Г=4,6 мм/с и T_Г=2000 °C, V_Г=5,1 мм/с), соответственно для составов 90масс.%MoSi₂+10 масс.%Al₂O₃ и 85 масс.%MoSi₂+15 масс.%Al₂O₃;

3. Изучена формуемость материала 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃ и влияние добавления титана в исходную шихту на эту характеристику. Установлено, что введение металла - связки титана до 2 масс.% ведет к увеличению формуемости синтезированного материала на 17%, а при содержании более 2 мас. % снижает ее. Анализ микроструктуры образцов выявил, что улучшение формуемости связано с расположением расплавленного при синтезе титана по границам зерен дисилицида молибдена, что при дальнейшем деформировании улучшает скольжение этих зерен относительно друг друга.

4. Используя математическое моделирование процесса СВС-экструзии проводилось изучение и анализ температурных полей и зависимостей длины и полноты выдавливания от технологических, геометрических и физических условий процесса.

5. Экспериментально показана возможность получения компактных стержней из материалов на основе дисилицида молибдена методом СВС – экструзии. После проведения серии экспериментов получены компактные стержни из материалов двух составов. Образцы состава 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃ имели максимальную длину 48 мм и диаметр 6мм. Длина бездефектной части образца 36 мм. Полученные образцы состава 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃ имели максимальную длину 72 мм и диаметр 8мм. Длина бездефектной части образца 52 мм.

Получены зависимости удельного электросопротивления от температуры. Сравнение со значениями промышленно получаемых нагревательных элементов (марка Moly-D) показало, что полученные образцы имеют более высокие показатели удельного электросопротивления начиная с температуры 450 °С.

Измерены плотность и пористость образцов, значения составляют $\rho_t=5,56$ г/см³, П=10,5% для состава 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃ и $\rho_t=5,79$ г/см³, П=4,3% для состава 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃.

6. Разработана и создана установка для получения порошковых материалов в режиме СВС в сочетании со сдвиговой деформации и давлением. Установлено, что деформационные параметры, и прежде всего, интенсивность деформирования, оказывают сильное влияние на структурообразование материала: изменение размера зерна, его формы и морфологию.

Приложение

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИФТТ РАН
А.А. Левченко
«14» июня 2018 г.



АКТ

использования результатов диссертационной работы
аспиранта ИСМАН Михеева Максима Валерьевича

В работе по проекту РНФ № 16-19-10624 «Новые ультра-жаропрочные композиты с молибденовой матрицей» были использованы полученные диссертантом опытные партии порошков на основе MoSi_2 по технологии СВС при совмещении с высокотемпературным сдвиговым деформированием.

В серии экспериментов Лаборатории армированных систем РАН показана принципиальная возможность расширения области применения метода внутренней кристаллизации. Разработанные в результате этих экспериментов силицид-молибденовые композиты характеризуются высокими величинами крипостойкости при температурах до 1400°C .


СТ Милейко
Руководитель проекта, гл. научный сотрудник
д.т.н., профессор

Список литературы

1. Самсонов, Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь – Москва: Металлургия, 1979. – 271 с.
2. Gokhale, A.V. The Mo – Si (Molybdenum-Silicon) System/ A.V. Gokhale, G.J. Abbaschian // J. Phase Equilibria. – 1991. – V. 12. – p. 493 – 498.
3. Свечников, В.Н. Диаграммы состояния металлических систем/ В.Н. Свечников, Ю.А. Кочержинский, Л.М. Юпко – Москва: Наука, 1971. – с. 116 – 119.
4. Chart, T.G. Special Points of the Mo – Si System // Metallurgy Science. – 1974. – V. 8. – p. 344 – 348.
5. Massalski T. B. et al. Binary alloy phase diagrams. vol. 3 //ASM International, 1990,. – 1990. – С. 1485.
6. Pankhurst D.A. Electronic structure and bonding in Mo_3Si , Mo_5Si_3 , $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ alloys investigated by X-ray photoelectron spectroscopy and density-functional theory // Physical review B. – 2005. – V. 71. – p. 1 – 6.
7. Chu, F. Synthesis and properties of Mo_5Si_3 single crystals/ F. Chu, K. McClellan, D. J. Thoma // Intermetallics. – 1999. – V. 7. – p. 611 – 620.
8. Свечников, В.Н. Свойства силицидов переходных металлов/ Ю.А. Кочержинский, Л.М. Юпко // ДАН УССР. – 1970. – с. 553.
9. Нечепоренко, Е.П. Силицидные покрытия на молибдене / Е.П. Нечепоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко // Известия Академии Наук СССР, неорганические материалы. – 1988. – №10. – С. 1739 – 1742.
10. Krontiras, Ch. Electronic transport properties of thin films of WSi_2 and MoSi_2 / Ch. Krontiras, I. Suni, F.K. LeGoues // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1987. – V.17, – P. 9.
11. Самсонов, Г.В. Силициды и их использование в технике / Киев: Изд-во АН УССР, 1959, – 174 с.
12. Wirkus, D. High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide / D. Wirkus, D.R. Winder // J. Amer. Ceram.Soc. – 1966. – V. 49, – P. 13.

13. Смирнов, А.А. Молекулярно – кинетическая теория металлов / А.А. Смирнов. – М : Metallurgy, 1966, - 231 с.
14. Лившиц, Б.Г. Metallography / Б. Г. Лившиц. – М : Metallurgy, 1990, – 195 с.
15. Kuchino, J. Effect of microstructure on oxidation resistance of MoSi₂ fabricated by spark plasma sintering / J. Kuchino, K. Kurokawa, T. Shibayama, H. Takahashi // Vacuum. – 2004, - V.73.
16. Кушхов, Х.Б. Кинетика окисления MoSi₂, полученного различными методами / Х.Б. Кушхов, В.Н. Шаповал, С.Г. Гасвиани // Электрохимия. – 1992. – №2.
17. Малышев, В.В. Кинетика окисления MoSi₂ при высоких температурах/ В.В. Малышев, Р.В. Куприна, И.А. Новоселова // Журнал неорганической химии. – 1996. – №41.
18. Сухотин, А.М. Справочник по электрохимии/ А.М. Сухотин. – Л: Химия, – 1981. – 257 с.
19. Frazer, E.L. A. galvanostatic study of the electronic reduction silica molten cryolite / E.L. Frazer, B.T. Welch // Electrochemistry. – 1977. – V. 22. – p. 12
20. Прутцков, Д.В. Электровосстановление соединений кремния в расплаве Na₃AlF₆-AlF₃-SiO₂ / Д.В. Прутцков, А.А. Андрийко, Ю.К. Делимарский, Р.В. Чернов // Украинский химический журнал. – 1985. – №8. – 51 с.
21. High Temperature Structural Silicides // Proc. Of the First High Temperature Structural Silicides Workshop. – Elsevier Sci. Publ. Amsterdam. 1992. – 278 p.
22. Нечипоренко, Е.П. Защита металлов от коррозии / Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко. – Харьков: Вища школа, 1985. – 112 с.
23. Бялобжеский, А. Высокотемпературная коррозия и защита сверх - тугоплавких металлов / А. Бялобжеский, Б. Красилов, М. Цирлин – М.: Атомиздат, 1977.– С. 158–160.
24. Schneibel, J.H. High temperature strength of Mo – Mo₃Si – Mo₅SiB₂ molybdenum silicides // Intermetallics. – 2003. – V. 11. – P. 625 – 632.

25. Bartlett, A. H. Plasma sprayed $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ laminate composite tubes as lances in pyrometallurgical operations / A. H. Barlett, R. G. Castro, D. P. Butt // Industrial heating. – 1996. – V. 63. – p. 33 – 36.
26. Sundaram, S. K. Electrochemical corrosion and protection of molybdenum and Molybdenum Disilicide in a Molten Soda-Lime Silicate Glass Environment / S. K. Sundaram, R. F. Speyer // Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – V. 79. – p. 1851 – 1856.
27. Sundaram, S. K. Molten Glass Corrosion Resistance of Immersed combustion - heating Tube materials in E – glass / S.K. Sundaram, J.Y. Hsu, R.F. Speyer // Journal of the American ceramic society. – 1995. – V. 78. – p. 1940 – 1946.
28. Sundaram, S. K. Molten glass corrosion resistance of immersed combustion-heating tube materials in soda-lime-silicate glass / S.K. Sundaram, J.Y. Hsu, R.F. Speyer // Journal of the american ceramic society. – 1994. – V.77. – p. 1613 – 1623.
29. Petrovic, J.J. Toughening strategies for MoSi_2 - based high temperature structural silicides / J.J. Petrovic // Intermetallics. – 2000. – V. 8. – p. 1175 – 1182.
30. Jiandong ,W. Synthesis, microstructure and properties of $\text{MoSi}_2 - 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ composites/ W. Jiandong // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – p. 1381 – 1387.
31. B Yen B. K., Aizawa T., Kihara J. Influence of Powder Composition and Milling Media on the Formation of Molybdenum Disilicide by a Mechanically Induced Self-Propagating Reaction //Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – T. 79. – №. 8. – p. 2221-2223.
32. Андриевский, Р.А. Порошковое материаловедение / Р.А. Андриевский. – М: Металлургия, 1991, – 205 с.
33. Schwarz R. B. et al. Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying //Materials Science and Engineering: A. – 1992. – T. 155. – №. 1-2. – С. 75-83.
34. Zhang S., Munir Z. A. Synthesis of molybdenum silicides by the self-propagating combustion method //Journal of materials science. – 1991. – T. 26. – №. 13. – С. 3685-3688.

35. Yu L. H., Meyers M. A. Shock synthesis and synthesis-assisted shock consolidation of suicides //Journal of materials science. – 1991. – Т. 26. – №. 3. – С. 601-611.

36. Молотовская Л. А. и др. Синтез дисперсных порошков силицидов металлов VI-B группы электролизом галогенидно-оксидных расплавов //Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – №. 1. – С. 66-71.

37. Чернов, Р.В. Селикотермический метод получения силицидов тугоплавких металлов / Р.В. Чернов, Ю.К. Делимарский Ю.К. // Украинский химический журнал. – 1971, - т. 31.

38. Malyshev, V.V. A high – temperature electrochemical synthesys of chromium silicides in halide – oxide melts / V.V. Malyshev, K.B. Kushkov, S.G. Gasviani, V.I. Shapoval // Ukrainian chemical journal. – 1993. – V.59. – № 7. – p. 739 – 744.

39. Hillig W. B., Usta M. Formation kinetics of MoSi₂ and Mo₅Si₃ by the reactive diffusive siliciding of molybdenum //Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Т. 80. – №. 7. – С. 1723-1726.

40. Schneibel J. H. et al. Optimization of Mo-Si-B intermetallic alloys //Metallurgical and materials Transactions A. – 2005. – Т. 36. – №. 3. – С. 525-531

41. Zhang S., Munir Z. A. Synthesis of molybdenum silicides by the self-propagating combustion method //Journal of materials science. – 1991. – Т. 26. – №. 13. – С. 3685-3688.

42. Liu L. et al. Solid state reactions induced by mechanical alloying in metal-silicon (metal= Mo, Nb) systems //Acta metallurgica et materialia. – 1995. – Т. 43. – №. 10. – С. 3755-3761

43. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет поисков и находок: Препринт ИСМАН. – Черногловка:, 1989.

44. Мержанов А. Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. – Черногловка : Территория, 2003.

45. Kudryashov A.E., Pogozhev Yu. S., Vakaev P.V., e.a //Abstracts Book. VIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. SHS-2005, Hotel Setar, Italy 21-24 June, 2005. - P. 94.

46. Подлесов В. В. и др. Технологические основы СВС-экструзии //Инж.-физ. журнал. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 525-537.

47. Саркисян А.Р., Долуханян С.К., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Некоторые закономерности горения смесей переходных металлов с кремнием и синтез силицидов // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 3. – № 8. – С. 49 – 55.

48. Горшков В. А. и др. Высокотемпературный жидкофазный синтез и спекание порошков MoSi_2 //Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – №. 5. – С. 560-564.

49. Zhang S., Munir Z.A. Synthesis of molybdenum silicides by the self-propagating combustion method // Journal of Materials Science. – 1991. – Vol. 26. – P. 3685 – 3688.

50. Bloshenko V.N., Bokii V.A., Borovinskaya I.P. Regularities and mechanism for self-cleaning from impurity oxygen in obtaining molybdenum disilicide by SHS method // Combust, Explos. Shock Waves. – 1985. – Vol. 21. – P. 202 – 208.

51. Brewer L. Atomic Energy Review: Special Issue No. 7. Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys //International Atomic Energy Authority,. – 1980. – p. 714.

52. Deevi S. C. Diffusional reactions between Mo and Si in the synthesis and densification of MoSi_2 //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1995. – Т. 13. – №. 6. – С. 337-342.

53. Gras Ch., Gaffet E., Bernard F. Combustion wave structure during the MoSi_2 synthesis by Mechanically-Activated Self-propagating High-temperature Synthesis (MASHS): In situ time-resolved investigations // Intermetallics. – 2006. – Vol. 14. – P. 521 – 529.

54. Cabouro C., Chevalier S., Gaffet E., Vrel D., Boudet N., Bernard F. In situ synchrotron investigation of MoSi_2 formation mechanisms during current-activated SHS sintering // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55. – P. 6051 – 6063.

55. Jo S. W. et al. On the formation of MoSi₂ by self-propagating high-temperature synthesis //Acta materialia. – 1996. – T. 44. – №. 11. – P. 4317-4326.

56. Schoeller W. W. et al. Electrochemical Investigations on Methylenephosphines and Related Systems //European Journal of Inorganic Chemistry. – 1991. – T. 124. – №. 3. – P. 417-421.

57. Shon I. J. et al. Simultaneous Synthesis and Densification of MoSi₂ by Field-Activated Combustion //Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – T. 79. – №. 7. – P. 1875-1880.

58. Jo S. W. et al. On the formation of MoSi₂ by self-propagating high-temperature synthesis //Acta materialia. – 1996. – T. 44. – №. 11. – C. 4317-4326.

59. Gras C., Gaffet E., Bernard F. Combustion wave structure during the MoSi₂ synthesis by mechanically-activated self-propagating high-temperature synthesis (MASHS): In situ time-resolved investigations //Intermetallics. – 2006. – T. 14. – №. 5. – C. 521-529.

60. Khoshkhoo M. S. et al. The effect of Mo particle size on SHS synthesis mechanism of MoSi₂ //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 475. – №. 1-2. – C. 529-534.

61. Samadi M. et al. Investigation of MoSi₂ formation in the presence of copper by self-propagating high-temperature synthesis //Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – T. 462. – №. 1-2. – C. 229-234.

62. Samadi Khoshkhoo, M. The effect of Mo particle size on SHS synthesis mechanism of Mo₅Si₃ / M. Samadi Khoshkhoo, M. Shamanian, A. Saidi, M.H. Abbasi, M. Panjehpour, F. Asgharzadeh Javid// Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – v. 475. P. 432 – 434.

63. Hasani, S. A study of the effect of aluminum on MoSi₂ formation by self-propagation high-temperature synthesis / S. Hasani, M. Panjehpour, M. Shamanian // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – v. 502. P. 80 – 86.

64. Seetarama C. D. Diffusional reactions between Mo and Si in the synthesis and densification of MoSi₂ //Int J Refract Mater Sci. – 1995. – T. 39. – C. 275-316.

65. Bridgman P. W. Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure // *Physical Review*. – 1935. – T. 48. – №. 10. – C. 825.
66. Valiev R. Z. et al. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation // *Jom*. – 2006. – T. 58. – №. 4. – C. 33-39.
67. Wadsack R., Pippan R., Schedler B. Structural refinement of chromium by severe plastic deformation // *Fusion engineering and design*. – 2003. – T. 66. – C. 265-269.
68. Valiev R. Z. et al. In Horita Z, editor // *Proceedings of International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2010)“Production of Multifunctional Materials Using Severe Plastic Deformation*. – 2011.
69. Valiev R. Z. et al. Low-temperature superplasticity of metallic materials // *Soviet Physics Doklady*. – 1988. – T. 33. – C. 626.
70. Valiev R. Z., Mulyukov R. R., Ovchinnikov V. V. Direction of a grain-boundary phase in submicrometre-grained iron // *Philosophical Magazine Letters*. – 1990. – T. 62. – №. 4. – C. 253-256.
71. Abdulov R. Z., Valiev R. Z., Krasilnikov N. A. Formation of submicrometre-grained structure in magnesium alloy due to high plastic strains // *Journal of Materials Science Letters*. – 1990. – T. 9. – №. 12. – C. 1445-1447.
72. Valiev R. Z., Krasilnikov N. A., Tsenev N. K. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure // *Materials Science and Engineering: A*. – 1991. – T. 137. – C. 35 - 40.
73. Valiev R. Z., Korznikov A. V., Mulyukov R. R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering: A*. – 1993. – T. 168. – №. 2. – C. 141-148.
74. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progress in materials science*. – 2000. – T. 45. – №. 2. – C. 103-189.

75. Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications //Progress in Materials Science. – 2008. – T. 53. – №. 6. – C. 893-979.
76. Wilde G. et al. Plasticity and grain boundary diffusion at small grain sizes //Advanced Engineering Materials. – 2010. – T. 12. – №. 8. – C. 758-764.
77. Čížek J. et al. Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion //Acta Materialia. – 2011. – T. 59. – №. 6. – C. 2322-2329.
78. Wang Y. B. et al. Dislocation density evolution during high-pressure torsion of a nanocrystalline Ni–Fe alloy //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 94. – №. 9. – C. 091911.
79. Ciuca O. et al. Heterogeneous process of disordering and structural refinement in Ni₃Al during severe plastic deformation by high-pressure torsion //Materials transactions. – 2010. – T. 51. – №. 1. – C. 14-22.
80. Oberdorfer B. et al. Absolute concentration of free volume-type defects in ultrafine-grained Fe prepared by high-pressure torsion //Scripta materialia. – 2010. – T. 63. – №. 4. – C. 452-455.
81. Wen H. et al. High-pressure torsion-induced grain growth and detwinning in cryomilled Cu powders //Philosophical Magazine. – 2010. – T. 90. – №. 34. – C. 4541-4550.
82. Orlov D. et al. Texture evolution in pure aluminum subjected to monotonous and reversal straining in high-pressure torsion //Scripta materialia. – 2009. – T. 60. – №. 10. – C. 893-896.
83. Perez-Prado M. T. et al. Bulk nanocrystalline ω -Zr by high-pressure torsion //Scripta Materialia. – 2008. – T. 58. – №. 3. – C. 219-222.
84. Ivanisenko Y. et al. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion //Acta Materialia. – 2003. – T. 51. – №. 18. – C. 5555-5570.
85. Zhilyaev A. P. et al. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion //Scripta materialia. – 2001. – T. 44. – №. 12. – C. 2753-2758.

86. Valiev R. Z. et al. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation //Journal of Materials Research. – 2002. – T. 17. – №. 1. – C. 5-8.

87. Valiev R. Z. et al. Unusual super-ductility at room temperature in an ultrafine-grained aluminum alloy //Journal of materials science. – 2010. – T. 45. – №. 17. – C. 4718-4724

88. Popov V. V. et al. Nanostructuring of Nb by high-pressure torsion in liquid nitrogen and the thermal stability of the structure obtained //The Physics of Metals and Metallography. – 2012. – T. 113. – №. 3. – C. 295-301

89. Khatibi G. et al. High cycle fatigue behaviour of copper deformed by high pressure torsion //International journal of fatigue. – 2010. – T. 32. – №. 2. – C. 269-278.

90. Wang C. T. et al. Effect of grain size on the micro-tribological behavior of pure titanium processed by high-pressure torsion //Wear. – 2012. – T. 280. – C. 28-35.

91. Champion Y. et al. High strength and electrical conductivity of UFG copper alloys //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2011. – T. 667. – C. 755-759.

92. Nishizaki T. et al. Superconducting properties in bulk nanostructured niobium prepared by high-pressure torsion //Physica C: Superconductivity. – 2013. – T. 493. – C. 132-135.

93. Rogl G. et al. High-pressure torsion, a new processing route for thermoelectrics of high ZTs by means of severe plastic deformation //Acta Materialia. – 2012. – T. 60. – №. 5. – C. 2146-2157.

94. Edalati K. et al. Plastic deformation of BaTiO₃ ceramics by high-pressure torsion and changes in phase transformations, optical and dielectric properties //Materials Research Letters. – 2015. – T. 3. – №. 4. – C. 216-221.

95. Straumal B. B. et al. Effect of severe plastic deformation on the coercivity of Co–Cu alloys //Philosophical Magazine Letters. – 2009. – T. 89. – №. 10. – C. 649-654.

96. Nie F. L. et al. In vitro corrosion and cytotoxicity on microcrystalline, nanocrystalline and amorphous NiTi alloy fabricated by high pressure torsion //Materials Letters. – 2010. – T. 64. – №. 8. – C. 983-986.

97. Valiev R. Z. et al. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation //Jom. – 2006. – T. 58. – №. 4. – C. 33-39.
98. McMillan P. F. Pressing on: the legacy of Percy W. Bridgman //Nature materials. – 2005. – T. 4. – №. 10. – C. 715.
99. Crossland B., Hill R. On the plastic behaviour of thick tubes under combined torsion and internal pressure //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1953. – T. 2. – №. 1. – C. 27-38.
100. Cai B. C., Kuhlmann-Wilsdorf D., Nelson R. B. A study of shear deformation and work hardening of metals under pressures to 2100 MPa //Materials Science and Engineering: A. – 1991. – T. 138. – №. 1. – C. 33-47.
101. Edalati K. et al. Application of high-pressure torsion to WC–Co ceramic-based composites for improvement of consolidation, microstructure and hardness //Materials Transactions. – 2013. – T. 54. – №. 9. – C. 1540-1548.
102. Griggs D. T. Deformation of rocks under high confining pressures: I. Experiments at room temperature //The Journal of Geology. – 1936. – T. 44. – №. 5. – C. 541-577.
103. Kennedy G. C., La Mori P. N. The pressures of some solid-solid transitions //Journal of Geophysical Research. – 1962. – T. 67. – №. 2. – C. 851-856.
104. Bates C. H., White W. B., Roy R. New high-pressure polymorph of zinc oxide //Science. – 1962. – T. 137. – №. 3534. – C. 993-993.
105. Calvert P., Brown T. J., Uhlmann D. R. Thermal effects of shear in opposed-anvil high-pressure devices //Am. Miner. – 1969. – T. 54. – C. 1732-1736.
106. Bridgman P. W. Shearing phenomena at high pressure of possible importance for geology //The Journal of Geology. – 1936. – T. 44. – №. 6. – C. 653-669.
107. Sevillano J. G., Van Houtte P., Aernoudt E. Large strain work hardening and textures //Progress in Materials Science. – 1980. – T. 25. – №. 2-4. – C. 69-134.
108. Abey A. E. Effect of pressure on work Hardening of OFHC copper //Journal of Applied Physics. – 1970. – T. 41. – №. 6. – C. 2537-2541.

109. Sevillano J. G., Van Houtte P., Aernoudt E. Large strain work hardening and textures //Progress in Materials Science. – 1980. – Т. 25. – №. 2-4. – С. 69-134.

110. Watson M. L. Staining of tissue sections for electron microscopy with heavy metals //The Journal of Cell Biology. – 1958. – Т. 4. – №. 4. – С. 475-478.

111. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза //Проблемы горения в химической технологии и металлургии.–Черноголовка: ОИХФ. – 1975. – С. 174-188.

112. Саркисян А.Р. Некоторые закономерности горения смесей переходных металлов с кремнием и синтез силицидов / А.Р. Саркисян, С.К. Долуханян, И.П. Боровицкая, А.Г. Мержанов // Черноголовка , - 1978, № 3, с.49 – 55.

113. Galyshev S.N., Stolin A.M., Bazhin P.M. Ti–Al Intermetallics by Free SHS Compression // Inzh. Fiz. 2009. № 9. P. 25–28.

114. Галышев С. Н., Столин А. М., Бажин П. М. Получение интерметаллидных материалов на основе алюминида никеля методом свободного СВС-сжатия //Инженерная физика. – 2009. – №. 9. – С. 25-28.

115. Stolin A. M. et al. Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti-Al-C system //International journal of self-propagating high-temperature synthesis. – 2009. – Т. 18. – №. 3. – С. 194.

116. Анциферов В. Н., Перельман В. Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. – 2001. – С.628.

117. Бучацкий Л. М., Столин А. М. Высокотемпературная реология СВС-материалов //ИФЖ. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 593.

118. Петросян Г. Л. Пластическое деформирование порошковых материалов //М.: Металлургия. – 1988. – С.152.

119 Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. – Черноголовка: ИСМАН, 1998. – С.512

120. Андриевский Р. А. Введение в порошковую металлургию. – Илим, 1988. – С. 174

12 Михеев М. В. и др. Влияние титана на реологические свойства материалов на основе MoSi_2 , полученных методом СВС // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – №. 2. – С. 173-173.

122. Галышев С. Н., Столин А. М., Бажин П. М. Особенности формуемости металлокерамической системы Ti-Al-C при свободном СВС-сжатии // Перспективные материалы. – 2010. – №. 9. – С. 68-70.

123. Mikheev M. V., Bazhin P. M., Stolin A. M. Influence of Ti doping on the moldability of hot MoSi_2 -based composites // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2015. – Т. 24. – №. 2. – С. 102-105.

124. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. – Черноголовка : ИСМАН, 1998.

125. Торнер Р. В. Основные процессы переработки полимеров: (Теория и методы расчета). – Химия, 1972. – 453с.

126. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Historical retrospective of SHS: An autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – Т. 17. – №. 4. – С. 242.

127. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – Машиностроение-1, 2007.

128. Stolin A. M., Bazhin P. M. Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS extrusion) // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – Т. 48. – №. 6. – С. 751-763.

129. Способ изготовления изделий из порошковых материалов / А.Г. Мержанов, А.М. Столин, В.В. Подлесов, А.С. Штейнберг, Л.М. Бучацкий, Т.Н. Шишкина // Бюл. – № 1144267. С.– 1983.

130. A ceramic composite material and method of its production [in Russian] / A.G. Merzhanov, A.M. Stolin, L.M. Buchatskii // European Patent № 89910469. – Апр.15. – 1991.

131. Подлесов В. В. и др. Технологические основы СВС-экструзии //Инж.-физ. журнал. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 525-537.
132. Stolin A. M., Stel'makh L. S. Mathematical modeling of SHS compaction/extrusion: An autoreview //International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – Т. 17. – №. 2. – С. 93-100.
133. Stolin A. M., Stel'makh L. S. Mathematical Modeling of SHS Compaction/Extrusion: An Autoreview //International journal of self-propagating high-temperature synthesis. – 2008. – Т. 17. – №. 2.
134. Юхвид В. И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика/Под ред. АЕ Сычева //Черноголовка: Территория. – 2001. – С. 252.
135. Parshin D. A., Stelmakh L. S., Stolin A. M. SHS extrusion of thick rods: A numerical simulation //International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Т. 23. – №. 2. – С. 74-77.
136. Столин А. М., Стельмах Л. С. Общие принципы математического моделирования СВС-технологий //Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2014. – Т. 20. – №. 4.
137. Parshin D. A., Stel'makh L. S., Stolin A. M. Mathematical modeling of solid-phase plunger extrusion with two-stage compression of composite materials //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – Т. 49. – №. 3. – С. 344-349.
138. Дворецкий С. И. и др. Оптимизация аппаратурно-технологического оформления процессов высокотемпературного синтеза твердосплавных материалов с учетом неопределенности //Цветные металлы. – 2015. – №. 4. – С. 65-69.
139. Stolin A.M., Stel'makh L.S. Mathematical Modeling of SHS compaction/Extrusion: An Autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. –V. 13. –No 1. –P. 53.
140. Клименко А. В., Клименко В. В., Городов А. К. Учебное пособие по курсу Теория тепло-и массообмена. Теплопроводность. – 1988.

141. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: Справочная книга. – 1974.

142. Bazhin P. M. et al. The effect of mechanical treatment on the phase formation of the synthesized material based on molybdenum disilicide //Advanced Materials & Technologies. – 2016. – №. 1.

143. Bazhin P. M. et al. Self-propagating high-temperature synthesis under the combined action of pressure and shear //Doklady Chemistry. – Pleiades Publishing, 2017. – Т. 473. – №. 2. – С. 95-97.