

Михеев Максим Валерьевич

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

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

- Научный руководитель** **Столин Александр Моисеевич,**
доктор физико-математических наук, профессор
- Официальные оппоненты**
- Салганский Евгений Александрович,**
доктор физико-математических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории «Горения в высокоскоростных
потоках» Отдела горения и взрыва, ФГБУН Институт
проблем химической физики РАН, г. Черноголовка
- Титов Дмитрий Дмитриевич,**
кандидат технических наук, старший научный сотрудник
лаборатории «Физико–химического анализа керамических
материалов», ФГБУН Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва
- Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Защита диссертации состоится « 17 » октября 2018 года в 10.00 на заседании
диссертационного совета Д 002.092.02 при ФГБУН Институте структурной макрокинетики и
проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН) по
адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
<http://www.ism.ac.ru/struct/qualify/avto.htm>

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН, Диссертационный совет Д 002.092.02.

Автореферат разослан «___»_____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

Общая характеристика работы

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 дисилицид 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 (электропроводность) 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 Mo – MoO₃ – Si – 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 $k_{сж}$, 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 95 масс. % 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. Для установления температурного интервала живучести материала, а также прогнозирования технологических параметров СВС–экструзии была исследована формуемость материалов на основе MoSi₂ 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. % MoSi₂ + 5 масс. % Al₂O₃ имели максимальную длину 48 мм и диаметр 6 мм. Полученные образцы состава 90 масс. % MoSi₂ + 10 масс. % Al₂O₃ имели максимальную длину 72 мм и диаметр 8мм;

6. Получены зависимости удельного электросопротивления от температуры. Сравнение со значениями промышленно получаемых нагревательных элементов (марка MoIy-D) показало, что полученные образцы имеют более высокие показатели удельного электросопротивления, начиная с температуры 450 °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 силицидов – 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 $\text{Mo} - \text{Si} - \text{MoO}_3 - \text{Al}$, 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 MoSi_2 , их оценка и сопоставление с экспериментальными данными;

4. Результаты исследований технологического процесса СВС–экструзии компактных стержней из материалов на основе MoSi_2 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 макрокинетике 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, 14 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 результатов

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность, научная новизна и практическая ценность работы. Сформулированы цели и задачи исследований, дана краткая аннотация содержанию работы.

В первой главе рассмотрено современное состояние проблемы получения материалов на основе дисилицида молибдена. Представлен литературный обзор, который включает в себя анализ диаграммы состояния Mo – Si, описаны различные соединения и их физические свойства. Изучены возможности применения дисилицида молибдена, как высокотемпературного материала в различных областях. Представлены современные промышленные методы получения данного материала. Описана технология изготовления высокотемпературных нагревательных элементов. Представлен обзор работ по воздействию на материалы интенсивной пластической деформации, а также работы по синтезу дисилицида молибдена в режиме горения. Основываясь на представленных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны методы, оборудование и объекты исследования. Объектами исследования являются смеси порошков, обеспечивающие получение, как чистого дисилицида молибдена, так и композицию с оксидом алюминия. Составы шихтовых смесей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы шихтовых смесей

Компонент	Содержание компонента в зависимости от состава конечного продукта, масс.%			
	MoSi ₂	А 95% MoSi ₂ + 5% Al ₂ O ₃	Б 90% MoSi ₂ + 10% Al ₂ O ₃	В 85% MoSi ₂ + 15% Al ₂ O ₃
Mo	63,1	55,3	47,4	39,5
Si	38,9	35	33,2	31,3
MoO ₃	--	7	14,1	21,2
Al	--	2,7	5,3	8

В таблице 2 указаны составы шихты используемые в изучении влияния добавок титана на реологические свойства шихтовых заготовок и на формуемость синтезированного материала в ходе проведения свободного СВС – сжатия.

Составы шихтовых смесей с добавками титана

Компонент	Состав 95% MoSi ₂ +5% Al ₂ O ₃ с добавкой масс. % Ti				
	Г 1%	Д 2%	Ж 3%	И 4%	К 5%
Mo	54,75	54,2	53,64	53,09	52,54
Si	34,65	34,3	33,95	33,6	33,25
MoO ₃	6,93	6,86	6,79	6,72	6,65
Al	2,67	2,64	2,62	2,59	2,56
Ti	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00

Для изучения характеристик горения материала использовалась термодарная установка, моделирующая реальные условия, в которых находится исследуемый образец при синтезе и последующем деформировании.

Методом свободного СВС – сжатия проведено исследование формуемости материалов на основе дисилицида молибдена.

Методом СВС – экструзии получены компактные стержни из материалов на основе дисилицида молибдена. Измерены плотность и пористость образцов. Получены зависимости удельного электросопротивления стержней от температуры.

Изучение влияния деформации сдвига с приложением давления на микроструктуру, фазовый и гранулометрический состав синтезируемых порошковых продуктов проводились на спроектированной и изготовленной установке (рисунок 1).

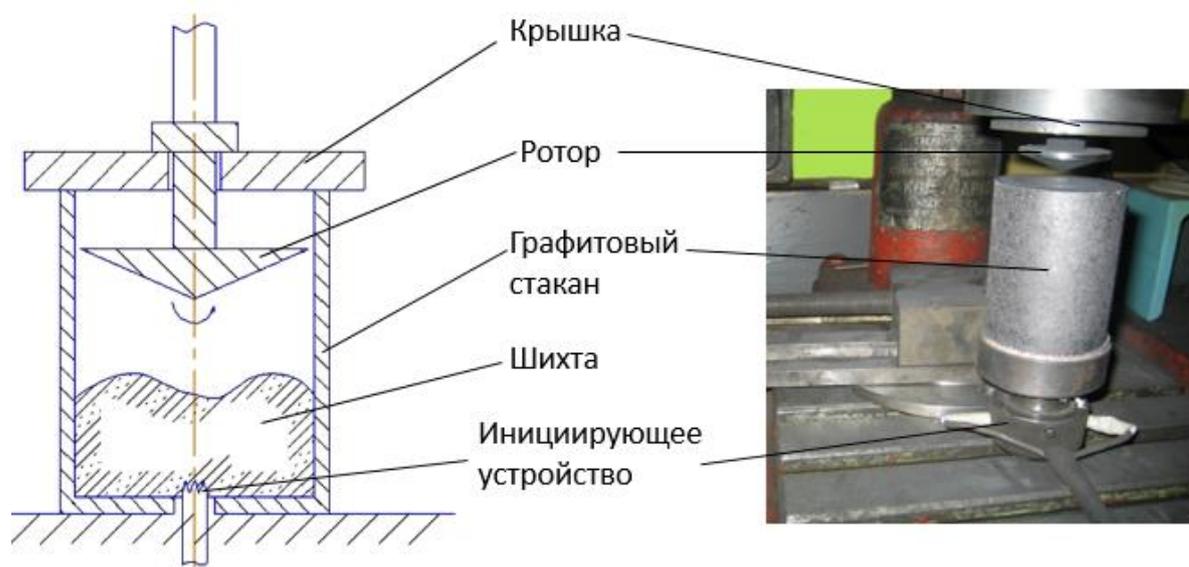


Рисунок 1 – Установка для СВС – измельчения закрытого типа

Изучение микроструктуры и фазового состава полученных материалов проводились при помощи стандартных взаимодополняющих аттестованных методов и методик: сканирующая, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

В третьей главе внимание уделено изучению реологических свойств порошковых заготовок. Основной задачей, ставившейся при проведении данных исследований, является определение величины оптимального давления при предварительном холодном прессовании

для обеспечения необходимого значения плотности заготовок, которое удовлетворяет условию полноты прохождения реакции при синтезе материала. Выбор оптимальных условий прессования осуществлялся на основании реологических кривых "напряжение - деформация", получаемых путем одноосного холодного прессования порошковых материалов, при постоянных скоростях нагружения 5, 10 и 20 мм/с.

По полученным зависимостям были найдены модуль сжимаемости G , конечное значение деформации линейного участка кривой ϵ^* , коэффициент сжимаемости $k_{сж}$ и установлены интервалы давления прессования, удовлетворяющие требованиям плотности шихтовой заготовки. В таблице 3 приведены вышеперечисленные значения, полученные при скорости нагружения 5 мм/с.

Таблица 3

Значения реологических характеристик шихтовых материалов, полученные при скорости нагружения 5 мм/с

Состав	А	Б	В	Г	Д	Ж	И	К
G , МПа	12,12	8,39	10,29	8,16	8,27	8,48	8,60	8,65
ϵ^*	0,25	0,26	0,27	0,25	0,23	0,23	0,21	0,21
$k_{сж}$, Па*10 ⁻¹	0,08*10 ⁻⁶	0,12*10 ⁻⁶	0,09*10 ⁻⁶	0,12*10 ⁻⁶				
Интервал давлений прессования, МПа	2,6- 29	2,3- 26	2,2- 22	3,6- 32	3,8 - 35	4 - 37	4,8 - 38	5 - 40

При данных интервалах давления прессования, в шихтовых заготовках накапливается доля пластической деформации, а плотность заготовки удовлетворяет требованиям целостности и прочности, что является необходимыми условиями для прохождения процесса синтеза.

Четвертая глава посвящена изучению характеристик горения шихтовых заготовок и исследованию формуемости материала. Расчет адиабатической температуры производился в программе «THERMO». Экспериментально полученные характеристики горения сведены в таблицу 4.

Таблица 4

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

Для изучения формуемости синтезированного материала на основе дисилицида молибдена в качестве модельного состава был взят: 95масс.% MoSi₂+5масс.% Al₂O₃. На рисунке 2 представлен вид образцов после проведения свободного СВС – сжатия.

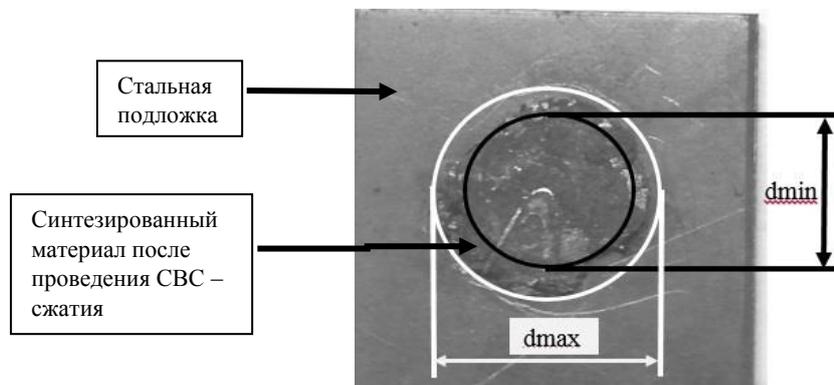


Рисунок 2 – Образец после проведения СВС – сжатия

В качестве критерия формоустойчивости материалов выбрана степень деформации, определяемая по формуле:

$$\Psi = 1 - \frac{S_n}{S_k}$$

где S_n – площадь горизонтального сечения исходной шихтовой заготовки, мм^2 ; S_k – площадь горизонтального сечения материала, деформированного после синтеза, мм^2 . Поскольку, после деформирования сечение образца приближается к окружности, для расчета S_k берется его усредненное значение.

На рисунке 3(а) приведены зависимости степени деформации синтезированного материала от времени задержки перед прессованием без предварительного нагрева исходной заготовки. Для составов с содержанием титана более 2 масс. % не удалось инициировать химическую реакцию из-за низкой экзотермичности смеси. Полученные зависимости имеют экстремальный вид. При малых временах задержки (0 - 2 с) материал еще не успевает полностью прореагировать и при деформировании не успевает консолидироваться. При t_3 10 с материал остывает, кристаллизуется и теряет способность к пластическому высокотемпературному деформированию. Таким образом, время задержки, при котором материал находится в интервале температуры живучести, можно считать 6 - 8 с. Введение в исходную шихту 2 % титана приводит к увеличению степени деформации материала с 0,7 до 0,8.

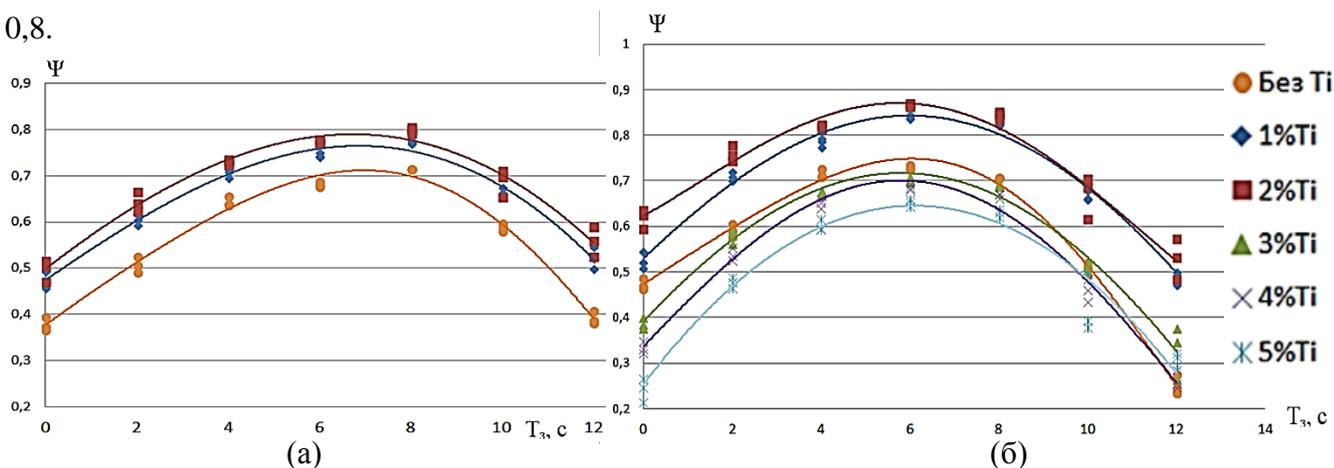
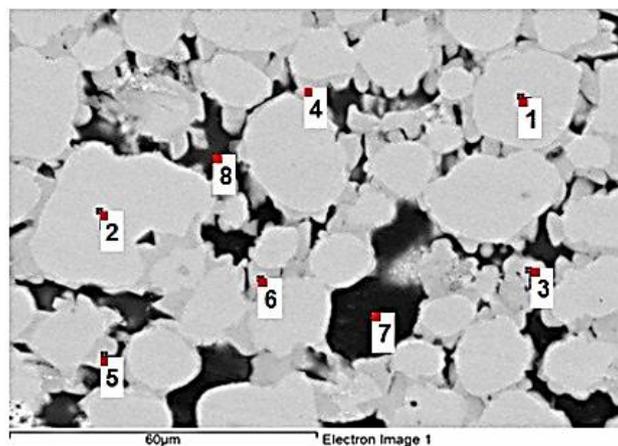
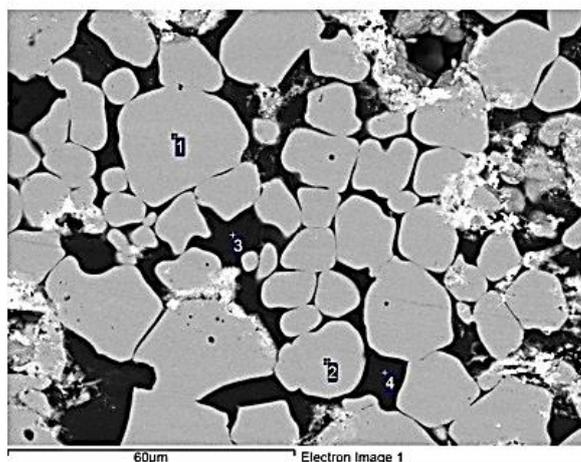


Рисунок 3 - Зависимость степени деформации от времени задержки:
(а) - без предварительного нагрева исходной заготовки; (б) - с предварительным нагревом до 150 °С

Предварительный нагрев до $T = 150$ °С приводит к тому, что при содержании более 2 масс. % титана исходные заготовки поджигаются вольфрамовой спиралью и горение при этом

носит устойчивый характер. Полученные зависимости степени деформации от времени задержки перед прессованием приведены на рисунке 3(б).

Степень деформации материала без добавки металла - связки при его нагреве увеличилась незначительно – до 0,73. Введение в исходную шихту 1 – 2 масс.% титана и нагрев исходной заготовки приводят к увеличению степени деформации материала до 0,88. Большее содержание титана (3 – 5 масс.%) приводит к снижению степени деформации материала до 0,5 – 0,7. Характерная микроструктура деформированного материала после свободного СВС – сжатия, рисунок 4(а), представляет округлые зерна дисилицида молибдена неправильной формы размерами 5 – 30 мкм (светлые области – спектры 1, 2) и оксид алюминия (темные области – 3, 4), расположенный между ними.



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

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

(а) (б)
Рисунок 4 - Микроструктура синтезированного материала:
(а) – без титана; (б) – с содержанием 2 масс.% титана

При введении в исходную шихту титана характер микроструктуры синтезированного материала меняется: титан (спектры 3 – 6) расположен между зёрнами дисилицида молибдена. Факт распределения титана по границам зёрен дисилицида молибдена подтверждается фотографиями микроструктуры синтезированного материала с добавкой 2 масс. % титана в характеристическом изображении элементов, рисунок 5. Увеличение формуемости материала на основе дисилицида молибдена при введении металла связки связано с тем, что при прохождении СВС титан, находясь еще в расплавленном состоянии, обволакивает закристаллизовавшиеся зёрна $MoSi_2$ и при последующем деформировании улучшает их скольжение относительно друг друга.

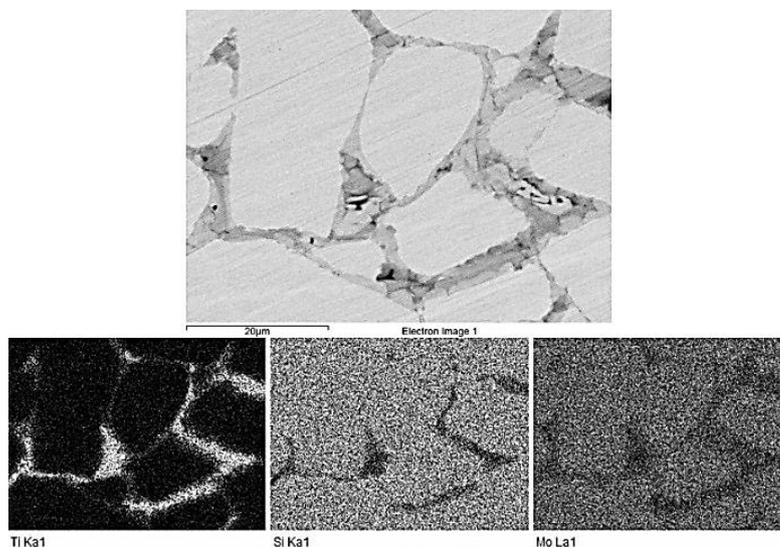


Рисунок 5 – Микроструктура синтезированного материала состава 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃ , с добавкой 2 масс.%Ti в характеристическом изображении элементов

В пятой главе теоретически и экспериментально изучался технологический процесс получения компактных образцов из материалов на основе дисилицида молибдена методом СВС –экструзии.

Для теоретических исследований использовалась «Программа расчета температурных полей в материале образца при СВС-экструзии на стадиях горения, прессования и выдавливания», позволяющая прогнозировать длину получаемых стержней в зависимости от геометрических, физических и технологических параметров процесса. Были получены результаты математического моделирования процесса СВС – экструзии материала состава 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃, прогнозирующие длину выдавленной части стержня, рисунок 6.

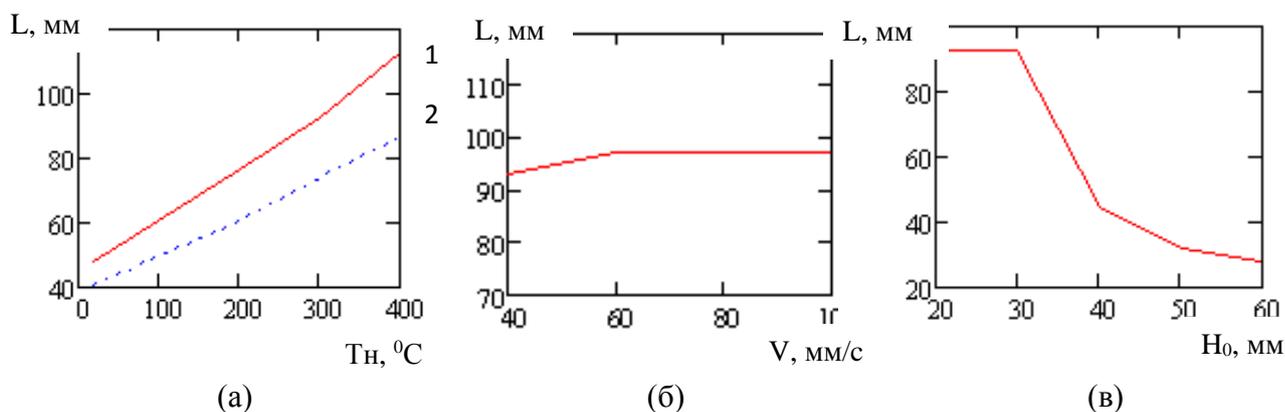


Рисунок 6 – Зависимости длины выдавленной части от (а) – начальной температуры подогрева заготовки и пресс – оснастки; (б) – скорости плунжера пресса; (в) – высоты заготовки

Рисунок 6(а) отражает влияние температуры подогрева шихтовой заготовки и пресс – оснастки на длину выдавленной части: кривая 1 - диаметр стержня равен 6 мм, кривая 2 - диаметр стержня равен 8мм. Видно, что для получения более длинных стержней температуру подогрева необходимо увеличивать более 300 °С.

Важным технологическим параметром процесса СВС – экструзии является скорость плунжера пресса. Как показали теоретические исследования увеличение скорости до 60 мм/с

приводит к увеличению длины получаемого стержня (рисунок 6, б), дальнейшее же увеличение скорости не оказывает влияние на длину.

Увеличение высоты шихтовой заготовки должно приводить к увеличению теплосодержания и, как следствие, к увеличению длины получаемых стержней. Однако для медленно горящих составов, каковым является состав 90масс. % MoSi_2 +10масс. % Al_2O_3 ($U_T=4,6$ мм/с), более высокий образец успевае сильно остыть к моменту, когда волна горения дойдет до конца образца и это приводит не к увеличению, а к уменьшению длины стержней, что отражено на рисунке 6(б).

Так же моделировались разные условия теплоотвода, в зависимости от толщины изолирующего слоя асбестовой ткани, рисунок 7.

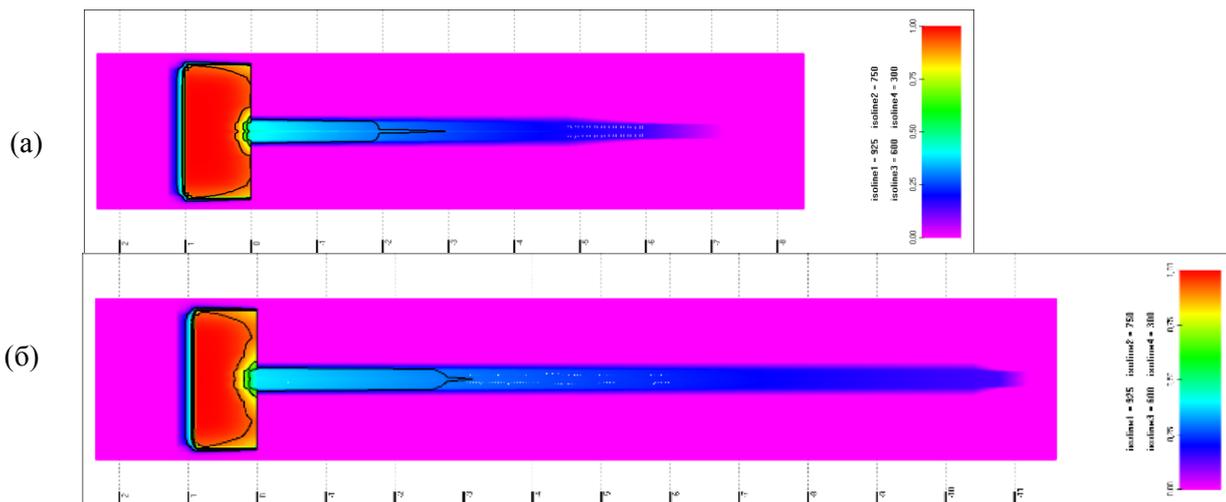


Рисунок 7 - Распределение безразмерной температуры в образце по высоте и по радиусу при толщине асбестовой ткани: (а) $\delta=1,5$ мм; (б) $\delta=3$ мм

При наиболее благоприятных условиях для проведения процесса СВС – экструзии материала на основе MoSi_2 , а именно: подогрев образца и пресс – оснастки до 300 градусов, скорость плунжера прессы $V_{п}=60$ мм/с, длина экструдированного стержня достигает 97 мм (рисунок 7(а)). Если же уменьшить теплоотвод в стенки экструзионной пресс – формы (например, увеличив толщину асбестовой ткани с 1,5 мм (рисунок 7(а)) до 3 мм (рисунок 7(б)), то длина увеличивается до 151 мм. На рисунке 64 произведено сравнение экспериментальных данных с теоретическими для состава 90масс.% MoSi_2 +10масс.% Al_2O_3 . На рисунке 8 произведено сравнение экспериментальных данных с теоретическими для состава 90масс.% MoSi_2 +10масс.% Al_2O_3 .

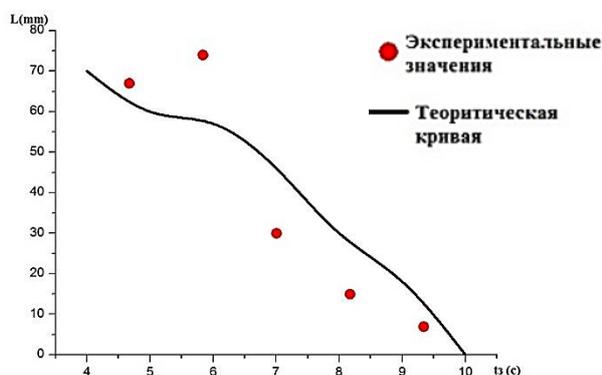


Рисунок 8 – Сопоставление теоретических и экспериментальных данных длины экструдированной части от времени задержки для состава 90масс.% MoSi_2 +10масс.% Al_2O_3

Получение изделий методом СВС – экструзии в металлической пресс – форме разбивается на ряд стадий: инициирование реакции, горение шихтовой заготовки, выдержка продуктов в течение времени задержки (T_z , с), по прошествии которого плунжер прессы опускается с задаваемой скоростью ($V_{п}$, мм/с), нагружая пресс – форму под давлением (P , МПа). Перед проведением эксперимента шихтовая заготовка и пресс – оснастка подогревались до температуры $T_n=300$ °С.

В ходе проведения экспериментов, были выявлены следующие особенности процесса экструзии материалов на основе дисилицида молибдена:

Эффект разбухания струи. После выхода материала из отверстия матрицы, образующийся стержень имеет диаметр больший, чем диаметр отверстия матрицы. Для преодоления данного вредного эффекта применялся направляющий кварцевый калибр, диаметром равным диаметру выходного отверстия матрицы;

Высокая дефектность начальной части стержня. После экструзии материала начальная часть стержня обладает высокой открытой пористостью, а на поверхности множественные трещины. Для преодоления этого эффекта необходимо заставить остыть конечные слои шихтовой заготовки после синтеза. Наиболее эффективно является установка алюминиевой заглушки толщиной 2 мм между шихтовой заготовкой и матрицей, принимающей часть тепла на свое расплавление.

Варьируя техническими характеристиками и применяя конструкционные решения, удалось получить компактные стержни следующих составов:

1. 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃. Получены стержни диаметром 8 мм максимальной длины 45 мм, с бездефектной частью 36 мм, при следующих технологических параметрах: $P=70$ МПа, $V_{п}=60$ мм/с, $T_z=5$ с.

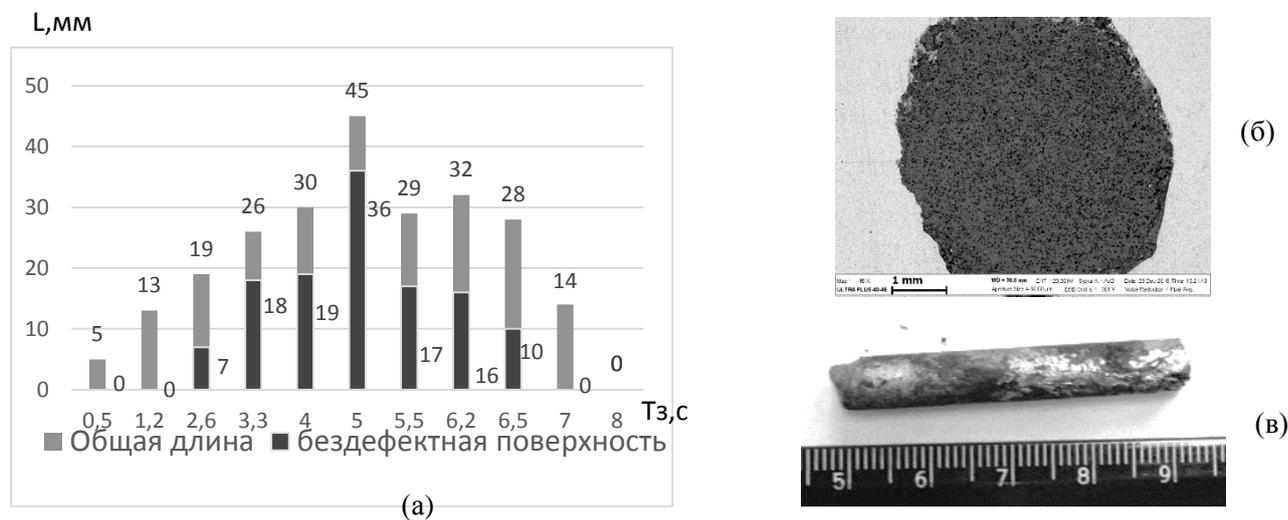
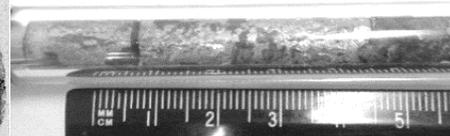
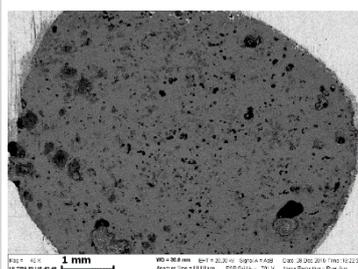
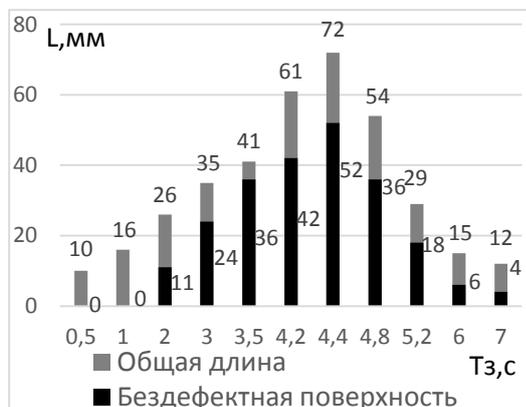


Рисунок 9 - Состав 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃

(а) – зависимость полноты выдавливания от времени задержки; (б) – микроструктура поперечного среза; (в) – фото образца

2. 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃. Получены стержни диаметром 8 мм максимальной длины 72 мм, с бездефектной частью 52 мм, при следующих технологических параметрах: $P=60$ МПа, $V_{п}=60$ мм/с, $T_z=4,4$ с.



(в)

(б)

(а)

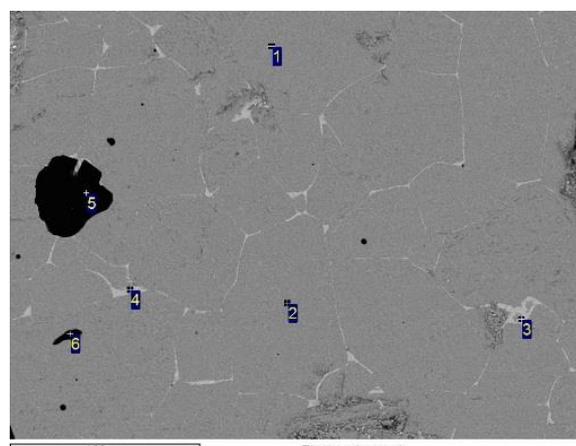
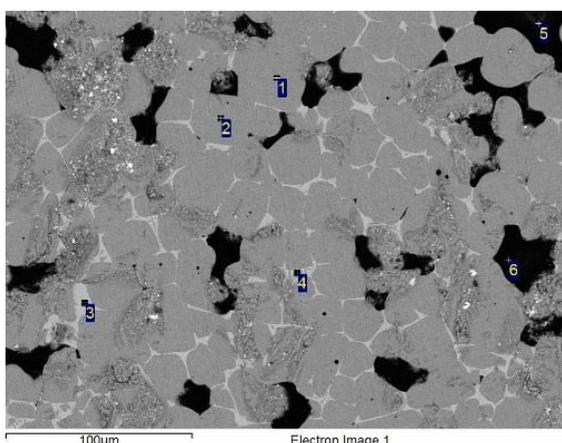
Рисунок 10 - Состав 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃

(а) – зависимость полноты выдавливания от времени задержки; (б) – микроструктура поперечного среза; (в) – фото образца

На рисунках 11 и 12 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 95масс.%MoSi₂+5масс.%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 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃ оксидная фаза распределена более равномерно чем в образцах состава 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃.

(а)

(б)



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

Зона съемки	O	Al	Si	Mo
1	1,65	0,47	34,84	63,04
2	1,65	0,59	35,16	62,60
3	1,91	0,66	23,86	73,57
4	2,72	0,51	16,41	80,36
5	54,06	45,22	0,60	0,12
6	51,41	47,80	0,28	0,52

Рисунок 11 – Результаты СЭМ полученных образцов

(а) – состав 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃; (б) – состав 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃

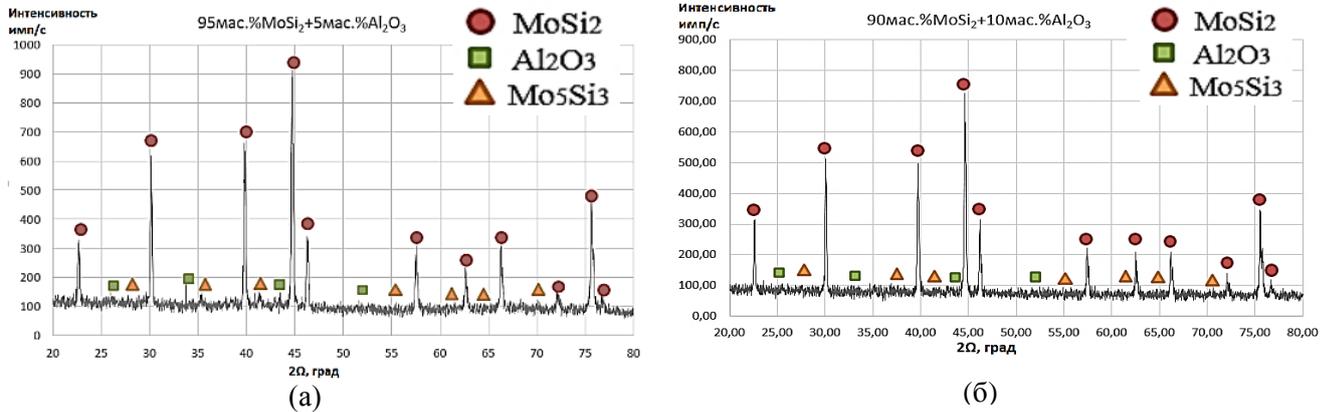


Рисунок 12 – Результаты РФА полученных образцов
 (а) – состав 95масс.%MoSi₂+5масс.%Al₂O₃; (б) – состав 90масс.%MoSi₂+10масс.%Al₂O₃

Методом гидростатического взвешивания были измерены истинные плотности образцов, затем рассчитана пористость.

Таблица 5

Пористость и плотность образцов

Состав	$\rho_c, \text{г/см}^3$	$\rho_t, \text{г/см}^3$	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 13). 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».

90масс.%MoSi₂ + 10масс.%Al₂O₃
 T_{комн}: $\rho=0,018 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$
 T₁₂₀₀: $\rho=0,36 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$

95масс.%MoSi₂ + 5масс.%Al₂O₃
 T_{комн}: $\rho=0,024 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$
 T₁₂₀₀: $\rho=0,29 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$

Марка Moly-D
 T_{комн}: $\rho=0,035 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$
 T₁₂₀₀: $\rho=0,24 \cdot 10^{-3}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$

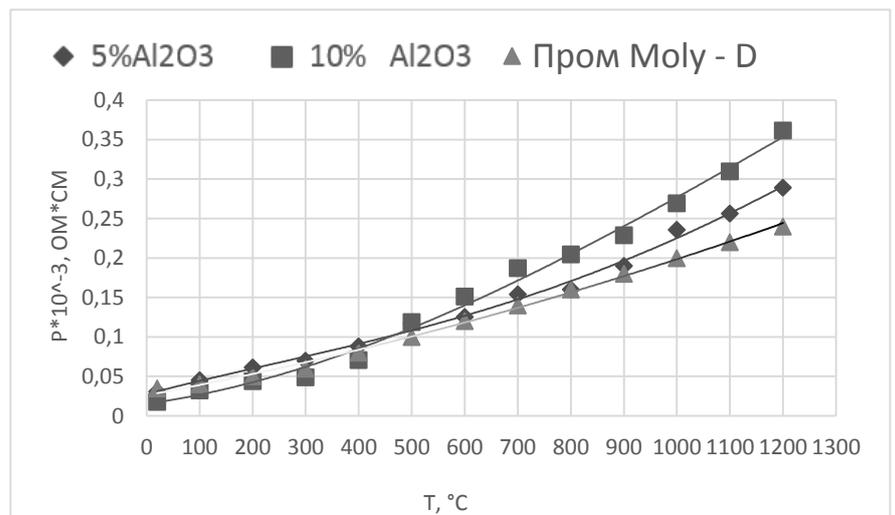


Рисунок 13 – Зависимости удельного электросопротивления образцов от температуры

Шестая глава посвящена изучению влияния давления и сдвиговой деформации при СВС на фазовый, гранулометрический состав и микроструктуру получаемого порошка MoSi_2 .

Результаты РФА, рисунок 14(а), показали, что синтезированный материал без деформационных воздействий состоит из основной фазы MoSi_2 , низшего силицида Mo_5Si_3 , а также непрореагировавших Mo и Si расположенными в местах соприкосновения с реактором. Их присутствие объясняется интенсивным теплоотводом в стенки реактора, где горение затухает. Так же в процессе синтеза окисляется Si , на рентгенограмме имеются пики SiO_2 .

При давлении вращающегося ротора, рисунок 14 (б), (в), на синтезируемый материал его фазообразование протекает более полно, по сравнению с материалом, полученным при СВС без воздействий. Количество свободного Mo и Si уменьшается, а при увеличении времени задержки до 5 секунд материал практически полностью состоит из фазы MoSi_2 .

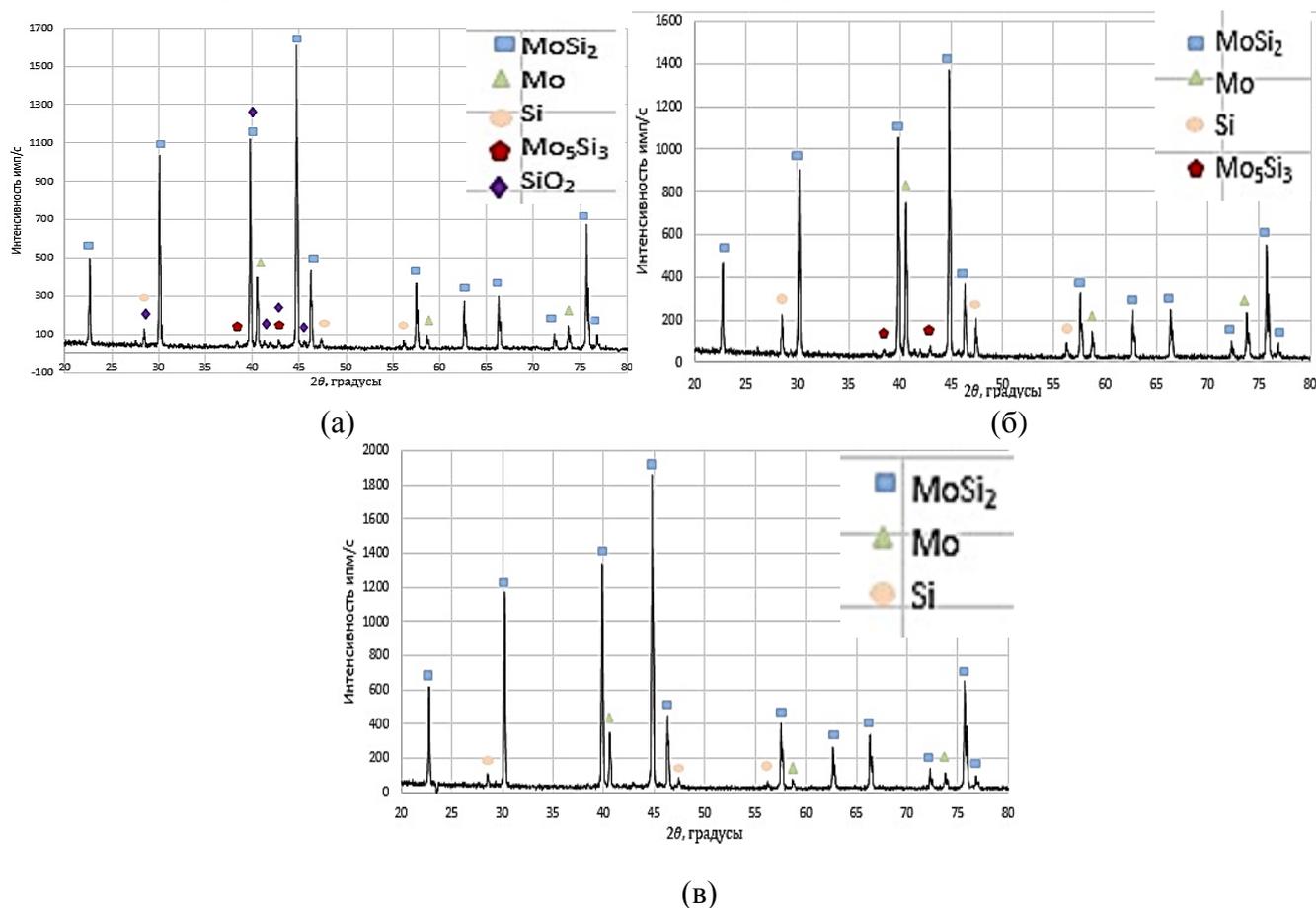


Рисунок 14 - Дифрактограммы синтезированного MoSi_2
 (а) – без механических воздействий; (б) – при $t_3 = 0$ с; (в) – при $t_3 = 5$ с

В ходе работы было изучено влияние интенсивности деформации, характеризующейся типом воздействующего ротора (в виде конуса или фрезы), на гранулометрический состав и морфологию синтезированного порошка. Давление вращающимся ротором, приложенное к материалу после прохождения волны горения в режиме СВС, приводит к измельчению брикета. Установлено, что тип ротора влияет на гранулометрический состав синтезированного порошка, что отражает таблица 6.

Таблица 6

Гранулометрический состав, масс. % синтезированных порошков состава MoSi_2

Технологические параметры	$d > 1000$ мкм	$500 < d < 1000$ мкм	$d < 500$ мкм
$t_z = 10$ с, конус	72%	5%	23%
$t_z = 10$ с, фреза	52%	11%	37%
$t_z = 15$ с, фреза	31%	13%	56%

Использование ротора в форме конуса приводит к увеличению доли частиц с размерами менее 1000 мкм, из них 23 % – частицы размерами менее 500 мкм. Ротор в форме фрезы увеличивает интенсивность механических воздействий, что приводит к разрушению агломерированных частиц до более мелкой фракции. Использование фрезы приводит к получению 48 массовых долей, % частиц с размерами менее 1000 мкм, из них 37 % – частицы размерами менее 500 мкм. При этом увеличение времени задержки до 15 с приводит к увеличению до 69 % частиц размерами менее 1000 мкм, из которых 56 % – частицы размерами менее 500 мкм.

Аналогичным образом выяснялось влияние типа деформирующего устройства на гранулометрический состав материала состава 95масс.% MoSi_2 + 5масс.% Al_2O_3 . По сравнению с предыдущими экспериментами, скорость горения для состава больше, соответственно, и время задержки перед приложением механических воздействий меньше и составляет 5 – 10 с. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

Гранулометрический состав, масс. % синтезированных порошков состава 95масс.% MoSi_2 + 5масс.% Al_2O_3

Параметры	$d > 1000$ мкм	$500 < d < 1000$ мкм	$d < 500$ мкм
$t_z = 5$ с, конус	97%	1%	2%
$t_z = 5$ с, фреза	65%	8%	27%
$t_z = 10$ с, фреза	71%	7%	22%

Был проведен анализ микроструктуры синтезированного MoSi_2 . На рисунке 15 приведены фотографии образцов. Порошок, синтезированный без механических воздействий, представляет собой пластинчатые зерна дисилицида молибдена размерами 10 – 20 мкм, рисунок 15(а). Деформирующие воздействия приводят к уменьшению размера зерна. При использовании ротора в виде конуса, рисунок 15(б), частицы дисилицида молибдена представляют округлые зерна размерами 2 – 3 мкм, окруженными более мелкими зернами, встречаются и крупные зерна, размерами более 5 мкм. Использование ротора – фрезы приводит к образованию губчатой морфологии, рисунок 15(в). Размер зерен при этом уменьшается до 1-2 мкм.

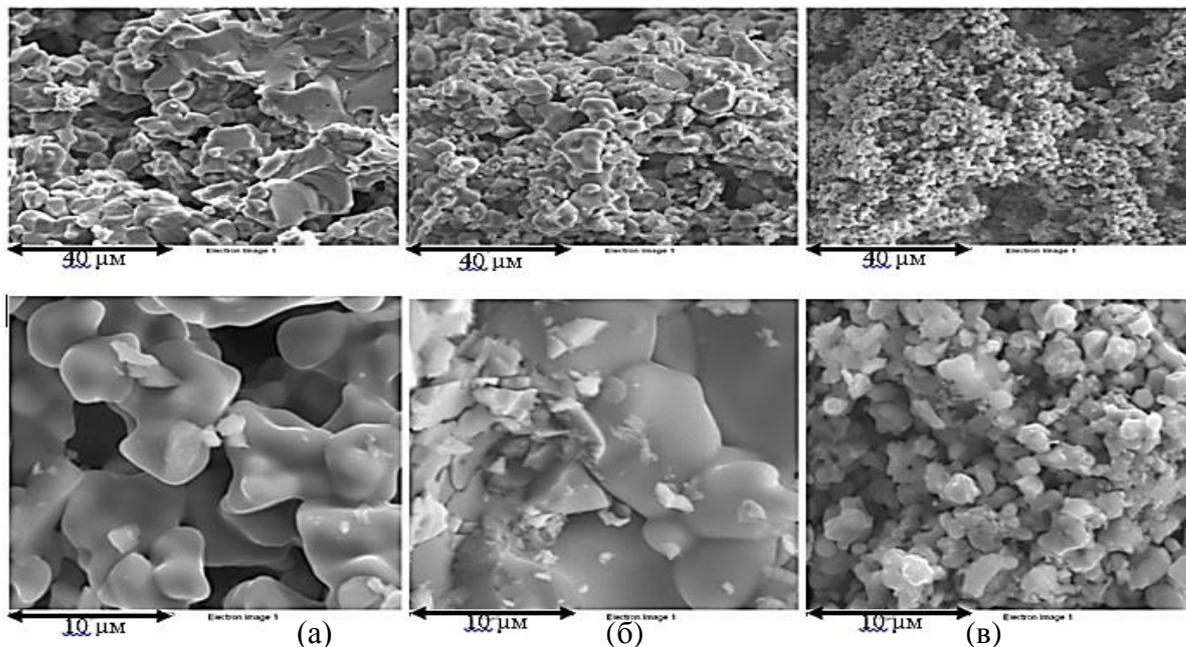


Рисунок 15 - Микроструктура синтезированного порошка MoSi_2
 (а) без механических воздействий; (б) ротор – конус; (в) ротор – фреза

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать вывод, что высокотемпературное сдвиговое деформирование после СВС препятствует спеканию и агломерированию образовавшихся частиц друг с другом, а также их укрупнению при остывании. Прикладывая сдвиговые нагрузки к еще несформированному материалу, удастся влиять на структуру и морфологию получаемого порошка.

Выводы по работе:

1. Впервые проведены экспериментальные исследования реологического поведения шихтовых материалов на основе систем $\text{Mo-MoO}_3\text{-Si-Al}$ и $\text{Mo-MoO}_3\text{-Si-Al} + \text{Ti}$. 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 $\text{Mo-MoO}_3\text{-Si-Al}$; Установлено, что меньшие показатели имеет материал состава MoSi_2 ($T_{г}=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{г}=1,7\text{ мм/с}$). При синтезе композиции 95масс.% MoSi_2 +5масс.% Al_2O_3 показатели растут ($T_{г}=1800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{г}=3,8\text{ мм/с}$). С увеличением содержания алюминия в исходной шихте температура и скорость горения увеличивается ($T_{г}=1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{г}=4,6\text{ мм/с}$ и $T_{г}=2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{г}=5,1\text{ мм/с}$), соответственно для составов 90масс.% MoSi_2 +10 масс.% Al_2O_3 и 85 масс.% MoSi_2 +15 масс.% Al_2O_3 ;

3. Изучена формуемость материала 95масс.% MoSi_2 +5масс.% Al_2O_3 и закономерности влияния 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 масс. % 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 проведено изучение и анализ температурных полей и зависимостей длины и полноты выдавливания образцов 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. 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.

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.

Публикации по теме диссертации

1. Михеев М.В., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошка карбида титана в условиях давления со сдвигом/ **Михеев М.В.**, Бажин П.М., Столин А.М., Алымов М.И. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. №6. С. 547 – 553.

2. Михеев М.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом/ **Михеев М.В.**, Бажин П.М., Столин А.М., Алымов М.И. // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 473. № 5. С. 568 – 571.

3. Mikheev M.V. The effect of mechanical treatment on the phase formation of the synthesized material based on molybdenum disilicide/ **Mikheev M.V.**, Bazhin P.M., Stolin A.M., Chizhikov A.P., Konstantinov A.S. // Advanced materials and technologies. 2016. №1. pp. 4 – 8.

4. Mikheev M.V. Effect of titanium on the rheological properties of MoSi₂ - based materials/ **Mikheev M.V.**, Bazhin P.M., Stolin A.M., Alymov M.I. // Inorganic Materials. 2016. V.52. №. 2. pp. 141–146.

5. Михеев М.В., Синтез силицидной керамики на основе дисилицида молибдена в режиме горения в условиях высокотемпературного деформирования/ **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М., Филонов М.Р., Кузнецов Д.В. // Новые огнеупоры. 2015. №. 6. С. 56 – 61.

6. Mikheev M.V. Influence of Ti doping on the moldability of hot MoSi₂ – based composites/ **Mikheev M.V.**, Bazhin P.M., Stolin A.M. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2015. V. 24. №. 2. pp. 102 – 105.

7. Михеев М.В. Получение порошковой керамики на основе дисилицида молибдена при сочетании процесса СВС с приложением сдвиговой деформации и высокого давления/

Михеев М.В., Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. XIV Всероссийской с международным участием школы–семинара по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черноголовка. – 2016. – С. 119.

8. Михеев М.В. Влияние механических воздействий на фазообразование и микроструктуру синтезированных материалов на основе дисилицида молибдена/ **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. VIII Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, –2016. –С. 121.

9. Михеев М.В. Исследование формуемости силицидной керамики на основе дисилицида молибдена / **Михеев М.В.**, Бажин П.М., Столин А.М., Кузнецов Д.В. // Тез. докл. «Новые огнеупоры», Москва. –2015. –№3. –С.42.

10. Михеев М.В. Отработка технологических режимов СВС – экструзии материала на основе дисилицида молибдена/ **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. VII Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов. –2015. – С. 116.

11. Михеев М.В. Технология СВС – экструзии для получения дисилицид молибденовых высокотемпературных нагревательных элементов/ **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. XXVII Симпозиума «Современная химическая физика», Туапсе. –2015. – С. 99.

12. Михеев М.В. Влияние добавок титана на реологические свойства шихтовой заготовки для СВС – экструзии материала на основе дисилицида молибдена/ **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. IV Конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем», Москва. –2015. – С. 50.

13. Михеев М.В. Получение длинномерных стержней из материала на основе дисилицида молибдена методом СВС – экструзии/ **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва. –2015. – С. 284.

14. Михеев М.В. Влияние добавок титана на реологические свойства шихтовой заготовки и формуемость материала на основе дисилицида молибдена/ **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико – химия и технология неорганических материалов" (с международным участием), Москва. –2014 – С. 328

15. Михеев М.В. Влияние добавок титана на реологические свойства шихтовой заготовки материала на основе дисилицида молибдена / **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. VI Международной научно - инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов. –2014 – С. 119.

16. Михеев М.В. Влияние добавок титана на реологические свойства шихтовой заготовки и формуемость материала на основе дисилицида молибдена / **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. XXVII Симпозиума по реологии, Тверь. –2014. – С. 142.

17. Михеев М.В. Изучение формуемости тугоплавкого материала на основе системы $\text{MoSi}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, с использованием свободного СВС-сжатия / **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. XI Всероссийской с международным участием школы – семинара по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черногловка. –2013. – С. 123.

18. Михеев М.В. Исследование формуемости тугоплавкого материала на основе системы $\text{MoSi}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ / **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. V Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов. –2013. – С. 139.

19. Михеев М.В. Исследование характеристик горения шихтовых материалов на основе дисилицида молибдена, с дальнейшим получением длинномерного стержня методом СВС – экструзии / **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. X Всероссийской с международным участием школы - семинара по структурной макрокинетики для молодых ученых, Черногловка. –2012. – С. 108.

20. Михеев М.В. Исследование термодинамических характеристик шихтовых материалов на основе дисилицида молибдена в режиме СВС / **Михеев М.В.**, Столин А.М., Бажин П.М. // Тез. докл. IV Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов. –2012. – С. 90.

Патент:

1. Подана заявка на патент РФ (№2017143336 от 12.12.2017г.), Бажин П.М., Столин А.М., Михеев М.В., Константинов А.С.// Способ получения порошковых материалов тугоплавких соединений.