

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 546.05; 546.832

ЦЕНТРОБЕЖНЫЙ АВТОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Mo–Si–B

© 2020 г. Д. Е. Андреев^{1*}, Ю. С. Вдовин¹, В. И. Юхвид¹, Н. В. Сачкова¹, И. Д. Ковалев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: ade@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 08.02.2019;
после доработки 01.04.2019;
принята в печать 22.04.2019

Молибден — тугоплавкий металл с температурой плавления 2900 К. Его сплавы с В и Si, полученные методами порошковой металлургии, обладают высокими жаропрочностью и жаростойкостью и имеют перспективу для использования в авиационном двигателестроении. В настоящей работе авторы рассмотрели возможности центробежного автоволнового синтеза композиционных материалов Mo–Si–B. Для синтеза материала Mo–Si–B использовали комбинацию высокоэнтальпийной (MoO₃/Al/Si/B) и низкоэнтальпийной (Mo/Si/B) смесей. В широком интервале соотношений масс этих смесей температура горения превышает 3000 °С, что позволяет получать продукты горения в литом виде. В исследованиях показано, что вариация состава смеси и величины центробежного воздействия позволяет управлять параметрами горения, составом и структурой силикобوريدов молибдена.

Ключевые слова: горение, центробежный автоволновой синтез, литые композиционные материалы, жаропрочный материал, силикобориды молибдена.

DOI: 10.31857/S0207401X20030024

ВВЕДЕНИЕ

Силициды молибдена имеют высокую стойкость к окислению в атмосфере воздуха при температурах 1000–1650 °С, но подвержены каталитическому окислению при температурах 600–800 °С [1–3]. Добавление В в композицию Mo–Si позволяет сформировать плотное боросиликатное стекло и защитить композиционные материалы (КМ) от окисления. Было показано [4, 5], что при нагреве смеси порошков Mo с 2.8 мас.% Si и 1 мас.% В в последующем быстром охлаждении формируется микроструктура, включающая в себя матрицу из твердого раствора на основе Mo, в которой распределены включения Mo₃Si и/или Mo₅SiB₂. Полученные состав и микроструктура обеспечивают повышение сопротивления ползучести и окислению.

В настоящей работе авторы впервые рассмотрели возможности центробежного автоволнового синтеза литых целевых продуктов КМ/Mo–Si–B. Для получения таких материалов на основе системы Mo–Si редко используют методы и подходы печной металлургии (плавления) из-за высокой температуры плавления. Как правило, применяют многостадийные методы порошковой металлургии. Так, методика получения образцов жаро-

прочного материала Mo–3Nb–9Si–8B диаметром 50 мм и длиной 200 мм в проекте ULTIMAT включает в себя следующие стадии: 1) механоактивация в вертикальном атриторе в течение 10 ч для полного растворения Nb, Si и В в Mo-матрице; 2) спекание при 1450 °С, 3) горячее изостатическое прессование при 1500 °С и давлении 200 МПа [6].

Термодинамический анализ

Термодинамические расчеты по программе Термо [7] показали (табл. 1), что при горении стехиометрической смеси MoO₃/2Al реализуется высокая температура (до 3800 К), при которой конденсированные продукты горения: Mo и Al₂O₃, находятся в жидкофазном состоянии. Было показано, что высокая температура горения (T_c) позволяет вводить в смесь MoO₃/Al различные легирующие и технологические добавки и получать литые сплавы на основе молибдена. Так, при вариации соотношения масс (α) высокоэнтальпийного (MoO₃/Al) с добавками Si и В и низкоэнтальпийного элементного составов (Mo/Si/B) от 0 до 45% (табл. 2) сохраняется возможность реализации $T_c > 3000$ К и получения литых целевых

Таблица 1. Расчетные температура горения и состав продуктов горения смеси $\text{MoO}_3/2\text{Al}$

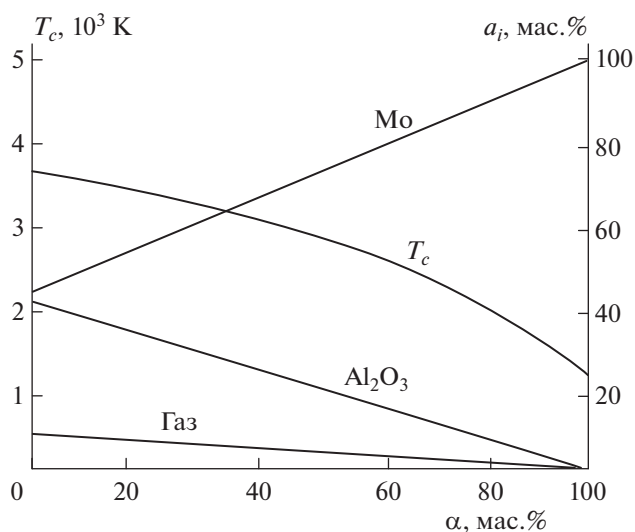
T_c , К	Продукты горения, мас.%		
	Mo	Al_2O_3	газовая фаза
3800	43.5	46.5	10.0

Таблица 2. Составы исходных смесей для экспериментов

Смеси	MoO_3	Al	Si	B	Mo
№ 1	71.6	26.5	1.4	0.5	—
№ 2	—	—	2.8	1.0	96.2

продуктов КМ/Mo—Si—B (рис. 1 и табл. 3), в том числе с составом, близким к полученному в [6].

В расчетном составе продуктов горения присутствует значительное количество газов, паров металлов (Al и Mo) и субоксидов (Al_2O , Al_2O_2 , MoO, MoO_2 , BO, SiO). С ростом α температура горения T_c и суммарное содержание газообразных продуктов, a_g , уменьшаются (рис. 1). Горение смесей термитного типа с высоким уровнем газообразования сопровождается интенсивным разбросом смеси [8], поэтому с целью его подавления эксперименты по синтезу целевых продуктов КМ/Mo—Si—B проводили на центробежных установках под воздействием перегрузки.


 Рис. 1. Влияние соотношения смесей № 1 и № 2 (α) на температуру (T_c) и состав (a_i) продуктов горения.

Методика проведения экспериментов

Для синтеза материала на основе Mo—Si—B использовали комбинации высокоэкзотермической смеси $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ и низкоэкзотермической смеси Mo/Si/B (табл. 2). Эксперименты проводили в центробежных установках под воздействием перегрузки 1–400g. Смесей массой 20 г сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 25 мм и высотой 70 мм. Более подробно методика проведения экспериментов описана в предыдущих публикациях [8, 9].

В экспериментах определяли линейную скорость горения (u), относительную потерю массы при горении (η_1) и полноту выхода целевых элементов в слиток (η_2). Характеристики рассчитывали по формулам $u = h/t_c$, $\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100\%$, $\eta_2 = (m/m_{cal}) \cdot 100\%$,

где h — высота слоя исходной смеси, t_c — время горения слоя, m_1 и m_2 — массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_{cal} — экспериментальная и расчетная массы слитка. Для определения химического состава и структуры продуктов синтеза использовали автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra plus на базе микроскопа Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, в котором в качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были проведены две серии экспериментов. В 1-й серии при заданной величине перегрузки варьировали соотношение масс α высокоэкзотермического ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$) и низкоэкзотермического (Mo/Si/B) составов в исходной смеси, которое рассчитывали по формуле $\alpha = M_2/(M_1 + M_2) \cdot 100\%$, где M_1 — масса высокоэкзотермического состава $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$, а M_2 — масса низкоэкзотермического состава Mo/Si/B в исходной смеси. Расчетное содержание целевых элементов (Mo, Si и B) в обоих составах было одинаковым: Mo — 96.2 мас.%, Si — 2.8 мас.%, B — 1.0 мас.%. Во 2-й серии экспериментов для состава, выбранного по результатам 1-й серии, изучено влияние перегрузки (a/g). Эксперименты показали, что при вариациях α от 0 до 40 мас.% и перегрузки от 1 до 400g продукты горения формируются в виде двуслойного слитка: нижний слой — Mo—Si—B (целевой продукт) и верхний слой — Al_2O_3 (шлаковый продукт).

Закономерности горения

Из результатов экспериментов следует, что u и η_1 уменьшаются, а η_2 возрастает при увеличении

α от 0 до 40 мас.% (рис. 2) и достигает 50% от расчетного значения. При $\alpha > 60$ мас.% полнота выхода целевого продукта в слиток резко снижается и при $\alpha = 70$ мас.% достигает нуля (предел гравитационной сепарации). При $\alpha = 80$ мас.% прекращается горение (достигается предел горения). В экспериментах при горении в атмосферных условиях без перегрузки горение протекает с полным выбросом продуктов горения из кварцевого стаканчика. При горении на центробежной установке с ростом перегрузки от 1 до 400g величины u и η_2 возрастают, а разброс значений η_1 заметно уменьшается (рис. 3). Из рис. 1 и 2 следует, что для получения литого материала Mo–Si–B оптимальными являются значения $\alpha = 30$ –60 мас.% и $a > 100$ g. Продукты горения смеси, полученные в этих условиях, представляют собой слиток, четко разделенный на два слоя.

Формирование химического и фазового составов литого КМ

Влияние соотношения составов № 1 и № 2 и перегрузки a/g на химический и фазовый составы литых КМ представлено на рис. 4–6. С увеличением α от 0 до 40 мас.% содержание Mo и B возрастает, а содержания Si и примесей Al и O уменьшаются в литом КМ (рис. 4). Следует отметить, что при малых α содержание Si существенно больше расчетной величины. Появление избытка Si в продуктах горения, по-видимому, связано с плавлением поверхностного слоя кварцевого стаканчика, протеканием реакции $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и переходом Si в состав КМ.

С увеличением a/g от 1 до 400 можно отметить слабый рост содержания Mo и B и небольшое падение содержания всех других элементов (рис. 5). По данным рентгенофазового анализа литой ма-

Таблица 3. Влияние значения α на содержание B и Si в продуктах горения

α , %	B, мас.%	Si, мас.%
0	0	0
20	0	0
40	0.6	0
60	0.7	0.2
80	0.8	2.3
100	1.0	2.8

териал КМ/Mo–Si–B содержит три фазы – Mo, Mo_5SiB_2 и Mo_3Si (рис. 6). Из сопоставления пиков с максимальной интенсивностью на дифрактограмме следует, что основу КМ составляет фаза с решеткой молибдена, в которой распределены упрочняющие фазы с решетками фаз Mo_5SiB_2 и Mo_3Si .

Микроструктура и состав структурных составляющих литого КМ

Визуальный анализ шлифа и локальный электронный анализ его структурных составляющих (рис. 7 и табл. 4) выявили, что крупные зерна раствора Mo–Si (зоны 1 и 2 светло-серого цвета) окружены границами, состоящими из Mo–Si–Al (зоны 3 и 4 серого цвета), а в объеме границ имеются включения из Mo–Si–B–Al (зоны 5 и 6 темно-серого цвета). Сопоставление данных рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показало, что зоны 1 и 2 представляют собой раствор с решеткой молибдена, зоны 3 и 4 – фазу на основе Mo_3Si , а зоны 5 и 6 – фазу на основе Mo_5SiB_2 .

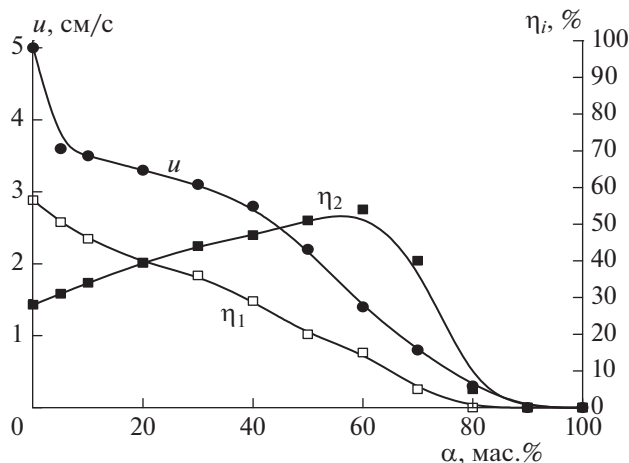


Рис. 2. Влияние величины α на изменение параметров u , η_1 и η_2 ; $a/g = 40$.

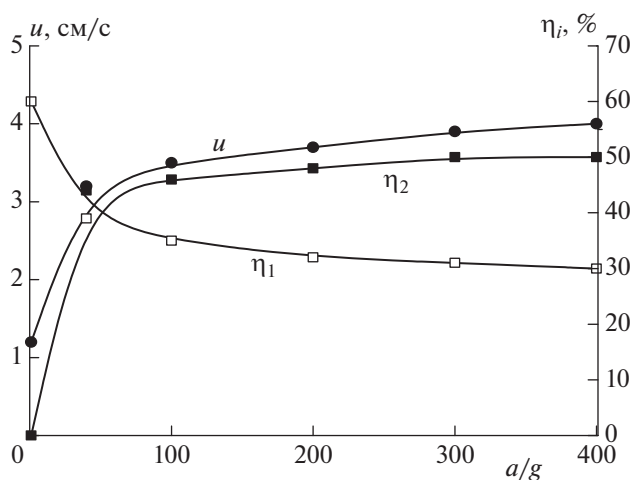


Рис. 3. Влияние величины a/g на изменение параметров u , η_1 и η_2 ; $\alpha = 30$ мас.%.

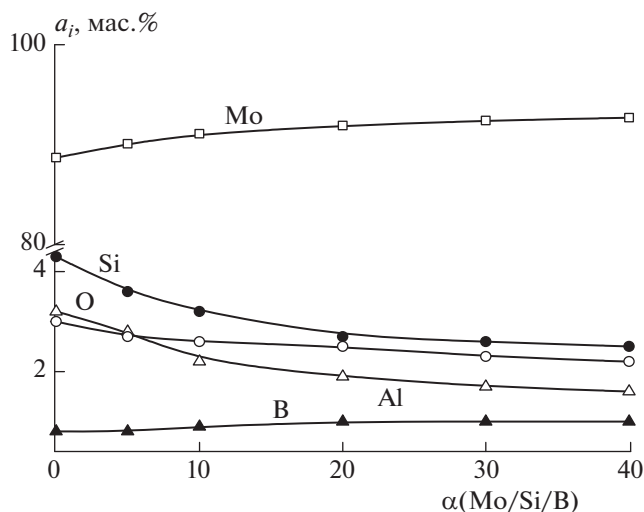


Рис. 4. Влияние величины α на химический состав смеси Мо–Si–В. Исходная смесь: $(\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}) + \alpha(\text{Mo}/\text{Si}/\text{B})$; $a = 40\text{g}$.

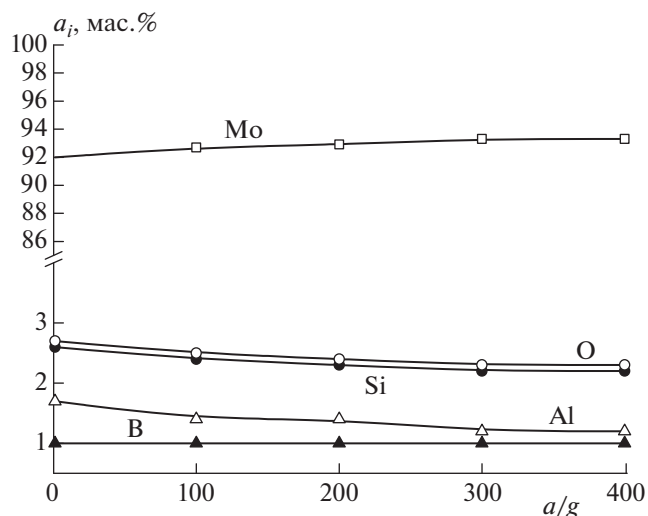


Рис. 5. Влияние величины a/g на химический состав смеси Мо–Si–В. Исходная смесь: 70% $(\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}) + 30\%$ $(\text{Mo}/\text{Si}/\text{B})$; $a = 1\text{--}400\text{g}$.

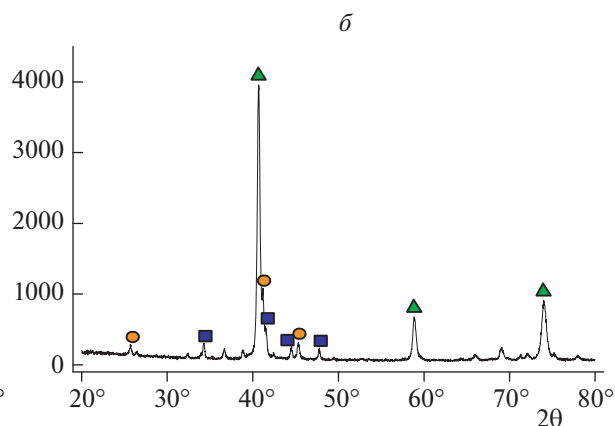
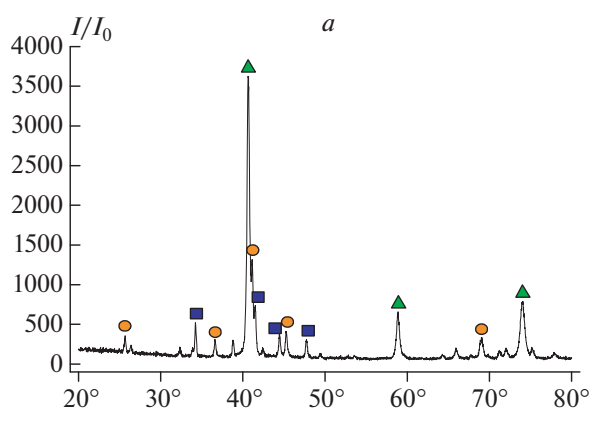


Рис. 6. Рентгенограммы литого материала Мо–Si–В: $a = 40\text{g}$, $b = 400\text{g}$; $\circ$ — Mo_3Si , $\blacksquare$ — Mo_5SiB_2 , $\blacktriangle$ — Мо.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования выявили следующую последовательность процессов, протекающих после воспламенения смеси высокоэкзотер-

Таблица 4. Состав структурных составляющих КМ при $\alpha = 20\%$, $a = 400\text{g}$

№	Mo	Si	B	Al
1	98.1	0.7	—	1.2
2	97.7	1.0	—	1.3
3	92.5	5.8	—	1.7
4	92.5	5.9	—	1.6
5	93.7	4.7	0.9	0.7
6	94.7	4.7	—	0.6

мического $(\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B})$ и низкоэкзотермического $(\text{Mo}/\text{Si}/\text{B})$ составов. Формируется фронт горения, который распространяется по смеси. Во фронте горения протекает химическое превращение исходной смеси в конечные продукты. Высокая температура горения смесей приводит к плавлению исходных реагентов и продуктов горения. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов металлической и оксидной фаз продуктов горения. На завершающей стадии происходит охлаждение двухфазного расплава, формирование фазового состава и структуры жаропрочного материала и шлакового слоя.

Анализ процессов, протекающих на стадии горения, с учетом представлений, полученных при моделировании горения систем термитного типа [8–10], позволяет представить следующую модель горения

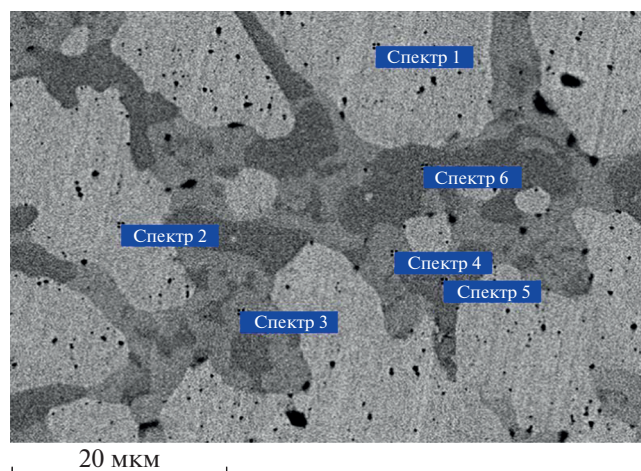
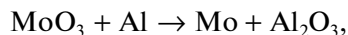


Рис. 7. Микроструктура литого материала Mo–Si–B; $\alpha = 30\%$, $a = 400g$. Номера спектров соответствуют нумерации из табл. 4.

смеси $n(\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}) + m(\text{Mo}/\text{Si}/\text{B})$. Согласно термодинамическим расчетам и полученным экспериментальным результатам, в достаточно широком интервале соотношений $\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$ и $\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$ температура горения превышает 3000 К. В этом случае в зоне прогрева волны горения компоненты смеси претерпевают следующие превращения: плавление MoO_3 при $T = 1070$ К и последующее кипение (без разложения) при $T = 1480$ К [11]; пары MoO_3 фильтруются по исходной смеси в зону химического превращения; при температуре 2300 К, после плавления защитной пленки Al_2O_3 на поверхности частиц Al, происходят воспламенение и последующее горение Al в парах MoO_3 ; высокотемпературные продукты горения вступают в тепло- и массообмен с другими “холодными” компонентами смеси, которые после разогрева вступают в химические взаимодействия. Брутто-схему превращений в реакционных ячейках можно представить в виде



После завершения химических превращений и теплообмена устанавливается тепловое и химическое равновесие в расплаве конечных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показаны широкие возможности СВС-металлургии по получению литых тугоплавких силикоборидов молибдена — перспективных материалов для решения задач авиационного двигателестроения.

2. Показано, что использование интегральных составов, включающих в себя высокоэкзотермическую ($\text{MoO}_3/\text{Al}/\text{Si}/\text{B}$) и низкоэкзотермическую ($\text{Mo}/\text{Si}/\text{B}$) смеси, и воздействие на процесс перегрузки позволяют получать силикобориды молибдена, близкие по составу к полученным промышленными методами, которые обладают высокой жаропрочностью и жаростойкостью.

3. Показано, что вариация состава смеси (температуры горения) и величины перегрузки позволяет управлять параметрами горения, составом и структурой силикоборидов молибдена.

Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 18-08-00228).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jéhanno P., Heilmaier M., Saage H. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 463. № 1–2. P. 216; <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.125>
2. Jéhanno P., Heilmaier M., Kestler H. et al. // Metall. Mater. Trans. 2005. V. 36. № 3. P. 515; <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0165-5>
3. Терентьева В.С., Жестков Б.Е. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 64.
4. Jéhanno P., Heilmaier M., Saage H. et al. // Scripta Mater. 2006. V. 55. № 6. P. 525; <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.05.033>
5. Berczik D.M. Oxidation Resistant Molybdenum Alloys: US Patent // 1997. № 5. P. 595.
6. Drawin S., Justin J.F. // AerospaceLab. 2011. № 3. P. 1.
7. Shiryayev A.A. // Intern. J. SHS. 1995. V. 4. № 4. P. 351.
8. Юхвид В.И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 5. С. 62.
9. Yukhvid V.I. // Adv. Mater. & Technol. 2016. № 4. P. 23.
10. Yukhvid V.I., Maklakov S.L., Zhirkov P.V. et al. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 1915.
11. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2006.