

К. т. н. **П. М. Бажин** (✉), д. ф.-м. н. **А. М. Столин**, **М. В. Михеев**,  
К. т. н. **И. Д. Ковалев**

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения им. академика А. Г. Мерджанова РАН»,  
г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 546.05,544-971.2

## СИНТЕЗ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $\text{MoSi}_2$ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДАВЛЕНИЯ СО СДВИГОМ

Методом СВС-измельчения получен порошковый материал на основе дисилицида молибдена при восстановлении оксида молибдена алюминием и кремнием. Показано, что механические воздействия, приложенные к материалу после прохождения волны горения в режиме СВС, приводят к разрушению синтезированного брикета, характерного для традиционного СВС-синтеза. Увеличение интенсивности механических воздействий при СВС-измельчении приводит к разрушению агломерированных частиц до более мелкой фракции, а также изменению морфологии синтезированного порошка.

**Ключевые слова:** дисилицид молибдена, СВС-измельчение, порошковый материал, высокотемпературное деформирование.

### ВВЕДЕНИЕ

**Д**ля улучшения формовочной способности, повышения эффективности распределения мелких частиц и заполнителей, обеспечения получения высокой плотности огнеупоров, улучшения их реологических и механических свойств широко используются модифицирующие добавки [1–3], к которым можно отнести тугоплавкие частицы  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoSi}_2$  и другие. Согласно диаграмме фазового равновесия системы  $\text{Mo-Si}$ , наиболее легкоплавкая эвтектика является достаточно высокотемпературной (1400 °С), поэтому дисилицид молибдена  $\text{MoSi}_2$  является перспективным материалом для создания жаропрочных сплавов и композитов с металлической матрицей, огнеупоров для футеровки высокотемпературных агрегатов (ковшей и тиглей для выплавки, обработки и транспортировки различных металлов) [4–6].

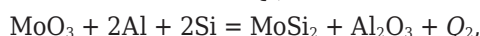
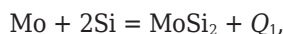
Широкие возможности создания новых порошковых материалов на основе дисилицида молибдена открывает использование процесса СВС-измельчения [7]. Воздействие давления со сдвигом в условиях СВС-измельчения приводит к перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры и подавляет развитие процессов кристаллизации и рекристаллизации. Деформационные параметры процесса, прежде всего скорость деформирования, оказывают сильное влияние на процессы горения, структурообразования и размеры зерен. Меняя эти параметры

в широком диапазоне, можно изменить качество получаемого порошка и его морфологию.

Цель настоящей работы — исследование влияния механических воздействий на фазообразование, структурообразование и морфологию синтезированных порошковых материалов на основе дисилицида молибдена в условиях СВС-измельчения.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ранее в работе [8] установлено, что при синтезе дисилицида молибдена по прямой реакции химического взаимодействия между молибденом и кремнием получен материал с массовой долей  $\text{MoSi}_2$  (87 %). Учитывая низкую экзотермичность прямой реакции между молибденом и кремнием, было предложено в настоящей работе получать дисилицид молибдена двухстадийно:



где  $Q_1$ ,  $Q_2$  — тепловые эффекты реакций.

Процесс горения по первой схеме неустойчив и протекает в пульсирующем режиме. Тепловой эффект реакции низкий ( $Q_1 = 131,37$  кДж/моль). Однако эта реакция дает основной вклад в образование конечного продукта  $\text{MoSi}_2$ . Реакция по второй схеме — восстановление оксида молибдена алюминием и кремнием — высокоэкзотермична, протекает с плавлением всех исходных компонентов и дает основной вклад тепла в горение и синтез материала ( $Q_2 = 520,49$  кДж/моль). Выделяющегося тепла достаточно для протекания первой реакции.

Состав исходных компонентов рассчитывался таким образом, чтобы в синтезируемом материале



П. М. Бажин  
E-mail: bazhin@ism.ac.ru

было 5 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Присутствие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в силицидной керамике является положительным, так как приводит к повышению удельного электрического сопротивления в синтезированном материале, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практически не взаимодействует с  $\text{MoSi}_2$  и имеет высокие показатели твердости. Содержание исходных компонентов, мас. %: Mo (МПЧ) 55,2,  $\text{MoO}_3$  (ЧДА) 7,1, Si (КРО) 35,1, Al (АСД-1) 2,6.

Проведенные термодинамические расчеты синтеза материала на основе  $\text{MoSi}_2$  с 5 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показали, что адиабатическая температура составляет 2300 К и не зависит от нагрева исходной заготовки. Это связано с плавлением в ходе синтеза образующегося  $\text{MoSi}_2$ , который при плавлении забирает часть образовавшегося тепла в ходе реакции.

Порошок получали методом СВС-измельчения в реакторе закрытого типа с вращающимся ротором [8]. Использовали 2 типа ротора: конус и фреза с частотой вращения 450 об/мин. После синтеза порошок просеивали через сита с ячейками 500 и 1000 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при синтезе в реакторе закрытого типа при насыпной плотности исходных реагентов синтез проходит неполно, в синтезиро-

ванном материале содержались исходные порошки молибдена и кремния. Это связано с тем, что вблизи стенок реактора синтез протекает неполно или прекращается, а также с малым контактом между частицами в объеме. Для устранения этого недостатка были изготовлены предварительно спрессованные порошковые заготовки цилиндрической формы диаметром 12 мм, массой 22 г, относительной плотностью 0,6 г/см<sup>3</sup>.

После СВС без механических воздействий синтезированный материал представляет спеченный прочный брикет (рис. 1, а), на всей поверхности которого наблюдается оксидная пленка. Механические воздействия, приложенные к материалу после прохождения волны горения в режиме СВС, приводят к измельчению спеченного брикета. Установлено, что тип ротора влияет на гранулометрический состав синтезированного порошка. Использование ротора в форме конуса приводит к получению 28 мас. % частиц мельче 1000 мкм, из них 23 мас. % — частицы мельче 500 мкм (рис. 1, б). Использование ротора-фрезы приводит к получению 48 мас. % частиц мельче 1000 мкм, из них 37 мас. % — частицы мельче 500 мкм (рис. 1, в). Конструкция ротора в форме фрезы увеличивает интенсивность механических воздействий, прикладываемых к синтезированному материалу, что приводит к разрушению агломерированных частиц до более мелкой фракции. При этом увеличение времени задержки перед приложением механических воздействий до 15 с приводит к увеличению до 69 мас. % частиц мельче 1000 мкм, из которых 56 мас. % частиц мельче 500 мкм.

На рис. 2, а показана рентгенограмма материала, синтезированного без приложения внешних механических воздействий. Проведены эксперименты по синтезу материалов с приложением механических воздействий с временем задержки 5, 10, 15, 20 и 25 с. Рентгенограммы этих материалов имеют характерный вид (рис. 2, б). Все материалы, синтезированные данными способами, состоят из дисилицида молибдена с незначительным содержанием исходного порошка молибдена. При проведении синтеза дисилицида молибдена двухстадийно (с восстановлением оксида молибдена алюминием и кремнием) экзотермичность реакции достаточна для образования практически чистого  $\text{MoSi}_2$ . При этом приложение внешнего механического воздействия не вносит изменения в фазообразование конечного продукта и не приводит к искажению кристаллической решетки дисилицида молибдена. Однако механические воздействия влияют на морфологию и микроструктуру синтезированного порошка (рис. 3). Порошок, синтезированный без механических воздействий, представляет собой пластинчатые зерна дисилицида молибдена размерами 10–20 мкм (см. рис. 3, а). Механические воздействия приводят к уменьшению размера зерна, при этом их раз-

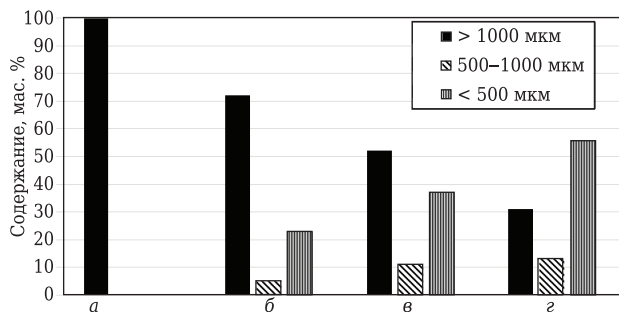


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам

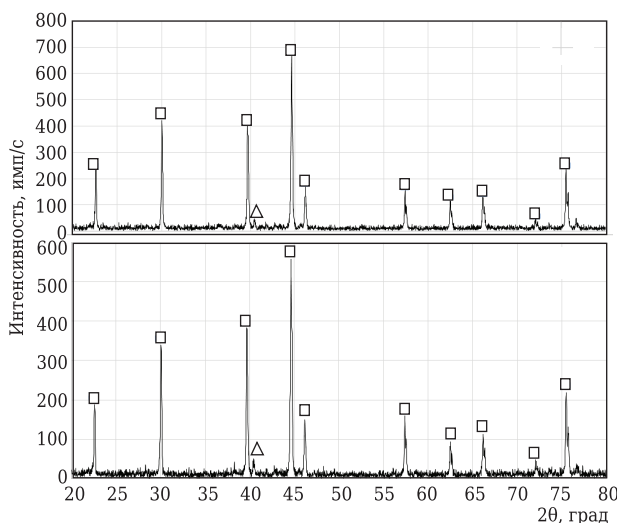
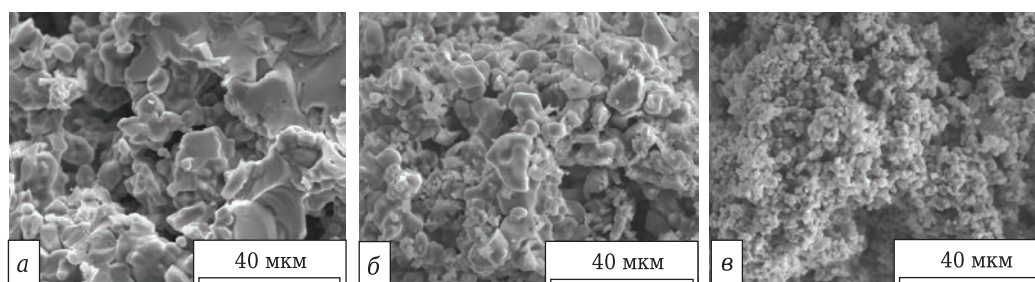


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированного порошка: а — без механических воздействий; б — после СВС-измельчения; □ —  $\text{MoSi}_2$ ; △ — Mo



**Рис. 3.** СЭМ-изображение синтезированного порошка: а — без механических воздействий; б — СВС-измельчение, тип ротора — конус; в — СВС-измельчение, тип ротора — фреза

мер после использования ротора в форме конуса уменьшается до 10 мкм (см. рис. 3, б), а при роторе в форме фрезы менее 1–2 мкм (см. рис. 3, в).

Метод СВС-измельчения базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопической деформации, так как после окончания химической реакции в ней протекают различные физико-химические пост-процессы. Горячий пористый материал уплотняется под действием внешнего давления, из отдельных частиц образуется структурный каркас, в материале интенсивно идет спекание и затвердевание продуктов горения, связанное с остыванием. Кроме того, в материале идет структуро- и фазообразование, кристаллизация и рекристаллизация. Соприкасающиеся зерна кристаллического вещества при достаточном нагреве, как правило, срastaются, образуя общую границу, межзеренный контакт расширяется. Установлено, что при синтезе деформационные параметры оказывают сильное влияние на структурообразование материала: изменение размера зерна, его форму и параметры кристаллической решетки. Меняя технологические параметры синтеза в широком диапазоне, можно изменить свойства получаемого порошка и его морфологию.

#### Библиографический список

1. **Бирюкова, А. А.** Влияние модифицирующих добавок на синтез и свойства кордиеритомуллитовой керамики из сырья Казахстана / А. А. Бирюкова, Т. Д. Джиеналыев, А. В. Боронина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 148–152.
2. **Ханамирова, А. А.** Получение активного ультрадисперсного модифицированного корунда для производства огнеупоров и керамики / А. А. Ханамирова, А. Р. Адимосян, А. П. Апресян // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 9. — С. 7–11.
3. **Плетнев, П. М.** Физико-химические принципы получения огнеупоров для производства технической керамики / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. — 2016. — № 1 (36). — С. 21–26.
4. **Zaki, Z. I.** Synthesis of dense mullite/ $\text{MoSi}_2$  composite for high temperature applications / Z. I. Zaki, Y. M. Nasser, Y. M. Ahmed // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2014. — Vol. 45. — P. 23–30.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-измельчения синтезирован порошковый материал на основе  $\text{MoSi}_2$ . Показано, что 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, разрушающих агломерированные частицы до более мелкой фракции, приводит к более полному фазообразованию в продуктах синтеза и изменяет морфологию синтезированного порошка.

Установлено, что при проведении синтеза дисилицида молибдена через восстановление оксида молибдена алюминием и кремнием экзотермичность реакции достаточна для образования практически чистого  $\text{MoSi}_2$ . При этом приложение внешнего механического воздействия не вносит изменения в фазообразование конечного продукта и не искажает кристаллическую решетку дисилицида молибдена.

\*\*\*

Работа выполнена по гранту Президента РФ № МК-3213.2017.8.

5. **Литовченко, С. В.** Поведение композитов молибден-силицидное покрытие при механических и термических нагрузках / С. В. Литовченко, А. В. Петриченко, В. М. Береснев [и др.] // Физическая инженерия поверхности. — 2011. — Т. 9, № 1. — С. 87–93.
6. **Liang, H.** Structural stability of ultra-high temperature refractory material  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  under high pressure / H. Liang, F. Peng, C. Fan [et al.] // Chinese Physics B. — 2017. — Vol. 26, № 5. — № 053101.
7. **Бажин, П. М.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях совместного действия давления со сдвигом / П. М. Бажин, А. М. Столин, М. В. Михеев, М. И. Алымов // Доклады Академии наук, Химическая технология. — 2017. — Т. 473, № 5. — С. 568–571.
8. **Bazhin, P. M.** The effect of mechanical treatment on the phase formation of the synthesized material based on molybdenum disilicide / P. M. Bazhin, A. M. Stolin, A. P. Chizhikov [et al.] // Advanced Materials and Technologies. — 2016. — № 1. — P. 4–8. ■

Получено 07.09.18

© П. М. Бажин, А. М. Столин, М. В. Михеев, И. Д. Ковалев, 2018 г.