



Д. т. н. **А. М. Столин**<sup>1,2</sup>, к. т. н. **П. М. Бажин**<sup>1,2</sup>, **М. В. Михеев**<sup>1,2</sup> (✉),  
д. т. н. **М. Р. Филонов**<sup>2</sup>, к. т. н. **Д. В. Кузнецов**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН», г. Черноголовка Московской обл., Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС)», Москва, Россия

УДК 666.762.95:66.091

## СИНТЕЗ СИЛИЦИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ\*<sup>1</sup>

Показана принципиальная возможность использования методов СВС-экструзии и СВС-сжатия, сочетающих процессы горения и высокотемпературного деформирования, для получения компактных материалов и изделий из силицидной керамики на основе  $\text{MoSi}_2$ . Исследована формуемость силицидной керамики методом свободного СВС-сжатия. Изучено влияние времени задержки перед высокотемпературным деформированием, температуры нагрева и содержания металлической связки в исходной шихтовой заготовке на степень деформации синтезированного материала. Представлена макро- и микроструктура образцов, полученных методом СВС-экструзии, а также исследовано влияние высокотемпературного нагрева на их удельное электрическое сопротивление.

**Ключевые слова:** СВС-экструзия, СВС-сжатие, высокотемпературное деформирование, силицидная керамика, дисилицид молибдена, формуемость.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов получения силицидной керамики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Метод СВС основан на использовании внутренней энергии исходных компонентов. Особенность метода заключается в возможности протекания самораспространяющейся реакции в узкой зоне, которая перемещается по всему веществу за счет теплопередачи после локального кратковременного инициирования в исходной смеси реагентов [1].

Среди силицидной керамики наиболее распространена керамика из дисилицида молибдена  $\text{MoSi}_2$ . Она характеризуется малым электрическим сопротивлением (170–200 мкОм·см), стойкостью в окислительных средах (до 1700 °С), расплавах металлов и солей. Материалы на основе дисилицида молибдена на сегодняшний день наиболее перспективны с учетом уровня их высокотемпературных показателей жаро-,

крипо- и трещиностойкости [2, 3]. Из материалов на основе дисилицида молибдена изготавливают высокотемпературные нагревательные элементы (ВНЭ), используемые в печах электросопротивления для разогрева до 1700 °С [4, 5]. Для повышения сопротивления ползучести эти материалы легируют ниобием, вольфрамом, бором и др. [6, 7], однако это приводит к снижению их трещиностойкости [8]. Балансировка указанных требований достигается путем введения в сплав силицидов и оксидов тугоплавких металлов, при этом важным оказывается комбинирование различных силицидов [9] и других легирующих добавок [8].

Малоисследованной, но перспективной задачей является получение компактных изделий из силицидной керамики в условиях сочетания процесса горения с высокотемпературным деформированием под влиянием внешних механических воздействий. Это сочетание реализуется в методах СВС-экструзии и СВС-сжатия [10, 11], в которых материал подвергается сдвиговому деформированию. Возможность метода базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для СВС-материалов такая деформация может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне (интервале переработки) от температуры горения (1900 °С) до температуры живучести (1750 °С), выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформиро-

\*<sup>1</sup> По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



М. В. Михеев  
E-mail: mixeev777@rambler.ru

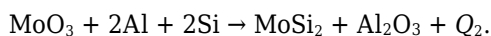
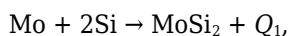
ванию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства. Способность к высокотемпературному макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов (роста и коагуляции зерен, кристаллизации) и условий деформирования.

В настоящей работе изучено влияние времени задержки перед высокотемпературным деформированием, температуры нагрева и содержания металлической связки в исходной заготовке на степень деформации синтезированного материала. Проведено исследование формуемости силицидной керамики методом свободного СВС-сжатия. Изучена макро- и микроструктура образцов, полученных методом СВС-экструзии, а также исследовано влияние высокотемпературного нагрева на их удельное электрическое сопротивление.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны исходные порошки Mo, MoO<sub>3</sub>, Si, Al (см. таблицу). Выбор этих компонентов обусловлен тем, что при синтезе образуется 85–95 мас. % дисилицида молибдена и 5–15 мас. % оксида алюминия, который вызывает повышение удельного электрического сопротивления в синтезированном материале, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически не взаимодействует с MoSi<sub>2</sub> и входит в состав промышленных нагревателей в том же количестве.

Синтез исходных компонентов проходит в две стадии:



Горение по реакции первой стадии неустойчивое, протекающее в пульсирующем режиме, тепловой эффект реакции низкий ( $Q_1 = 31,4$  ккал/моль)\*<sup>2</sup>. Даже небольшой избыток кремния или большие размеры частиц исходных компонентов могут привести к прекращению реакции. Однако эта реакция дает основной вклад в образование конечного продукта MoSi<sub>2</sub>. Реакция второй стадии — восстановление оксида молибдена алюминием и кремнием высокоэкзотермичная, протекает с плавлением всех исходных компонентов и дает основной вклад тепла в синтез материала ( $Q_2 = 124,4$  ккал/моль). Выделяющегося тепла вполне достаточно для протекания первой реакции.

Для получения изделий из силицидной керамики были использованы разработанные нами ранее методы свободного СВС-сжатия и СВС-экструзии. Метод свободного СВС-сжатия позволяет изучить способность к формованию

продуктов СВС [11]. Сущность метода заключается в уплотнении и формовании материала под действием постоянного невысокого давления (10–100 МПа). К преимуществам метода можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, способствующей «залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале. Следует отметить также еще одно преимущество метода СВС-сжатия. Обычно при СВС-компактировании используются специальные пресс-формы, которые должны выдерживать достаточно высокие давления (~1000 МПа) и тепловые нагрузки (~2000 °С). Методом СВС-сжатия предусматривается возможность уплотнения синтезированных материалов без применения специальных пресс-форм.

Эксперименты по СВС-сжатию проводили следующим образом. В верхней части таблетки инициировалась волна горения в режиме СВС при помощи вольфрамовой спирали (рис. 1). Далее осуществлялось прессование под давлением  $P$  от 5 до 100 МПа с предварительным временем задержки  $\tau_D$  от 0 до 12 с и последующей выдержкой  $\tau_E$  под давлением в течение 30 с.

В качестве критерия формуемости материалов была выбрана степень деформации материала, определяемая по формуле

$$\psi = 1 - \frac{S_n}{S_k},$$

где  $\psi$  — степень деформации синтезированного материала;  $S_n$  — площадь горизонтального сечения исходной шихтовой заготовки, мм<sup>2</sup>;  $S_k$  — площадь горизонтального сечения деформированного синтезированного материала, мм<sup>2</sup>.

Метод СВС-экструзии позволяет получать длинномерные изделия из силицидной керамики с минимальной пористостью (до 98 %) [10, 12]. Его сущность заключается в проведении синтеза целевого продукта (рис. 2, а) с последующим

### Содержание исходных компонентов

| Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в синтезируемом материале, мас. % | Соотношение исходных компонентов, мас. % |                             |          |            |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|----------|------------|
|                                                                             | Mo (МПЧ)                                 | MoO <sub>3</sub> (ч. д. а.) | Si (КРО) | Al (АСД-1) |
| 5                                                                           | 55,2                                     | 7,1                         | 35,1     | 2,6        |
| 10                                                                          | 47,4                                     | 14,1                        | 33,2     | 5,3        |
| 15                                                                          | 39,5                                     | 21,2                        | 31,3     | 8,0        |

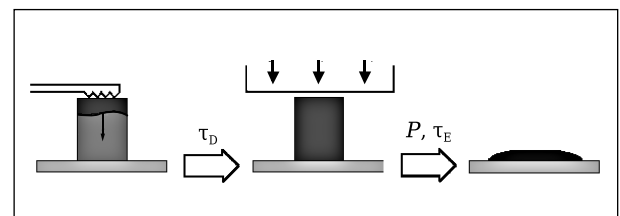


Рис. 1. Схема эксперимента

\*<sup>2</sup> 1 ккал = 4,2 кДж.

выдавливанием через определенное время задержки горячего синтезированного материала через формующую матрицу (рис. 2, б). При этом поперечное сечение экструдированного материала соответствует сечению матрицы.

Отметим, что при СВС-экструзии структурообразование материала происходит в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования. Именно эта особенность метода привлекает внимание к СВС-экструзии как к процессу, в котором проявляется малоизученное свойство порошков тугоплавких неорганических соединений — способность к пластическому деформированию в области высоких температур (выше 1000 °С) и при сравнительно невысоких давлениях ( $P < 500$  МПа). Условия проведения процесса необычны: высокие температуры и чрезвычайно большие скорости нагрева (до 2,1 град/с), кратковременность процесса формования изделия (1–10 с). Вследствие потерь тепла в окружающую среду образец быстро остывает до температуры окружающей среды, обычно за время 10–100 с. Чем больше образец и меньше теплопотери, тем длительнее остывание. Все это обуславливает принципиальные различия в механизмах и кинетике структурообразования при высокотемпературном деформировании.

Перечисленные особенности процесса СВС-экструзии создают благоприятные предпосылки для получения беспористых материалов из порошков неорганических соединений. Однако для их реализации необходимо предъявить определенные требования к выбору исходного объекта (плотности шихтовой заготовки и ее исходного состава), условий синтеза продуктов в процессе горения, их уплотнения и формования изделий методом СВС-экструзии.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе формования материал подвергается сдвиговому высокотемпературному деформированию, возможность которого основывается на способности еще горячей и пластичной массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для расширения интервала переработки необходимо увеличить термодинамические характеристики горения исходного состава (температуру и скорость горения) путем нагрева исходной заготовки, возможно также добавление металла-связки.

В качестве модельного материала был выбран исходный состав смеси, который при синтезе приводит к образованию 10 % массовых долей  $Al_2O_3$ . На рис. 3 показана зависимость степени деформации выбранного материала от времени задержки и температуры нагрева исходной шихтовой заготовки. Видно, что предварительный нагрев исходной заготовки приводит к увеличению степени деформации на 10 %. При этом оптимальный

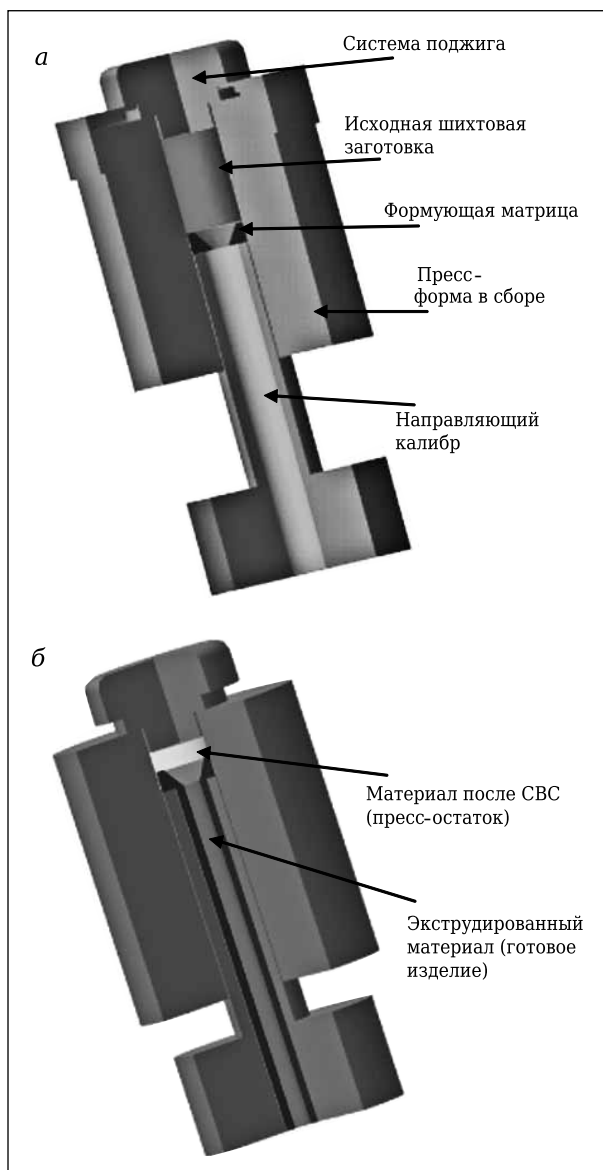


Рис. 2. Схема процесса СВС-экструзии: а — до СВС-экструзии (пресс-форма в сборе), б — после СВС-экструзии

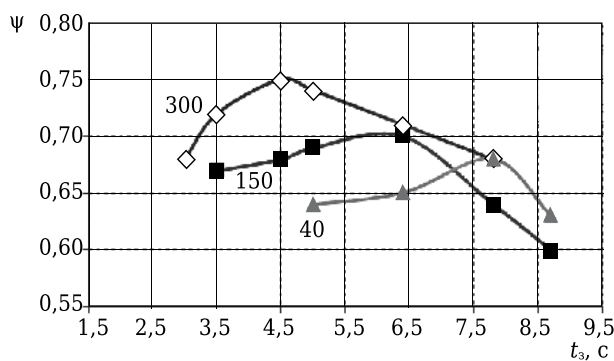


Рис. 3. Зависимость степени деформации материала  $\psi$  от температуры нагрева (указана на кривых, °С) исходной заготовки и времени задержки  $t_з$

интервал времени задержки 4–5 с. Фактически материал находится в пластичном состоянии в течение 1 с. При этом его можно деформировать и формовать из него готовое изделие. Этот интервал смещается относительно оси абсцисс влево, так как при предварительном нагреве исходной заготовки термодинамические характеристики возрастают. Максимальное значение степени деформации материала 0,75.

Для увеличения пластичности материала было предложено применить металлическое связующее в виде 2 % массовых долей титана. При СВС титан плавится и при последующем деформировании, распределяясь между зернами дисилицида молибдена, улучшает скольжение зерен одно относительно другого и тем самым увеличивает пластичность всего материала. На рис. 4 показана зависимость степени деформации

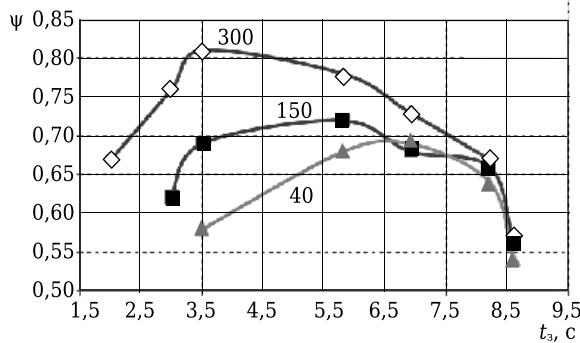
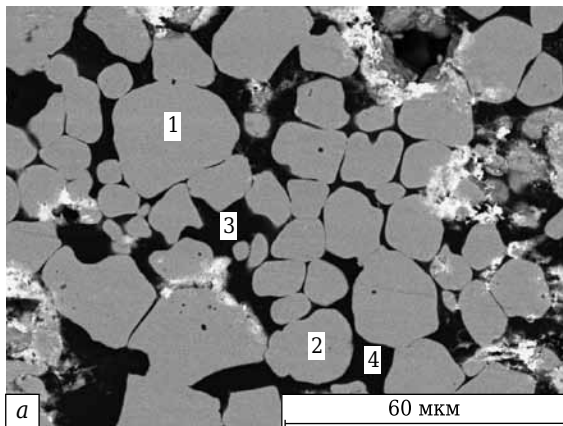


Рис. 4. Зависимость степени деформации материала  $\psi$  от температуры нагрева (указана на кривых, °C) исходной заготовки с добавкой 2 % Ti и времени задержки  $t_z$

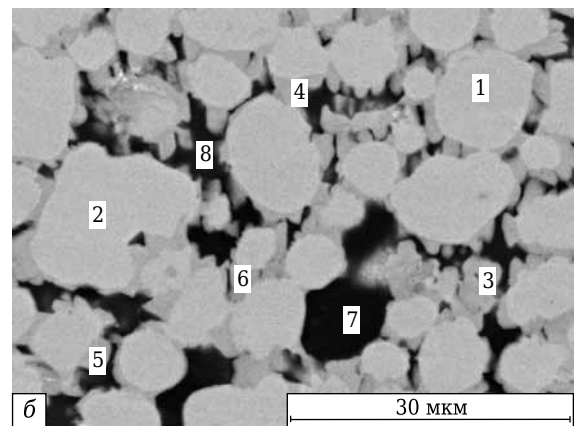
материала от времени задержки и температуры нагрева исходной шихтовой заготовки. Добавление в исходную шихту титана приводит к увеличению степени деформации до 0,82. Таким образом, степень деформации увеличивается на 20 % по сравнению с этим показателем материала без добавления титана, без нагрева заготовки, и до 9 % при нагреве до 300 °C. При меньших температурах нагрева заготовки степень деформации увеличивается незначительно. При нагреве до 300 °C оптимальный интервал времени задержки при деформировании материала с добавлением титана 3–6 с, что в 3 раза больше, чем для материала без добавки.

Полученные положительные результаты по увеличению интервала времени, при котором материал сохраняет пластичное состояние, были использованы при разработке длинномерных изделий методом СВС-экструзии. Выбраны следующие технологические и конструктивные параметры СВС-экструзии: время задержки 3–6 с, температура нагрева исходной заготовки 300 °C, давление прессования 30–50 МПа, скорость перемещения плунжера пресса 50 мм/с, диаметр выходного отверстия матрицы 8 мм.

При данных параметрах получены экструдированные образцы в виде цилиндрических стержней диаметром 8 и длиной 100–120 мм. Микроструктура поперечного сечения образцов (рис. 5, а) представлена округлыми зернами дисилицида молибдена размерами 5–30 мкм (светлые области, спектры 1 и 2) и оксида алюминия (темные области, спектры 3 и 4), распо-



| Спектр | Элементный состав, % |       |       |       |
|--------|----------------------|-------|-------|-------|
|        | 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, % |       |       |      |      |
|--------|----------------------|-------|-------|------|------|
|        | Mo                   | Si    | Al    | O    | Ti   |
| 1      | 62,88                | 35,44 | 1,24  | –    | –    |
| 2      | 63,00                | 35,52 | 1,00  | –    | –    |
| 3      | 51,04                | 38,47 | 1,84  | 8,27 | 8,27 |
| 4      | 48,87                | 39,48 | 1,41  | 9,74 | 9,74 |
| 5      | 47,61                | 40,17 | 3,39  | 8,53 | 8,53 |
| 6      | 46,60                | 41,20 | 2,01  | 9,87 | 9,87 |
| 7      | –                    | 16,21 | 53,79 | –    | –    |
| 8      | 4,96                 | 91,78 | 1,14  | 1,86 | 1,86 |

Рис. 5. Микроструктура синтезированного материала: а — без титана, б — с содержанием 2 % титана

ложенного между ними. У промышленных ВНЭ пространство между зернами  $\text{MoSi}_2$  в основном заполнено бентонитовой глиной. При рентгеноструктурном анализе не удалось обнаружить метастабильных фаз, что позволяет сделать выводы о хорошей химической совместимости и устойчивости конечной структуры экструдированного образца.

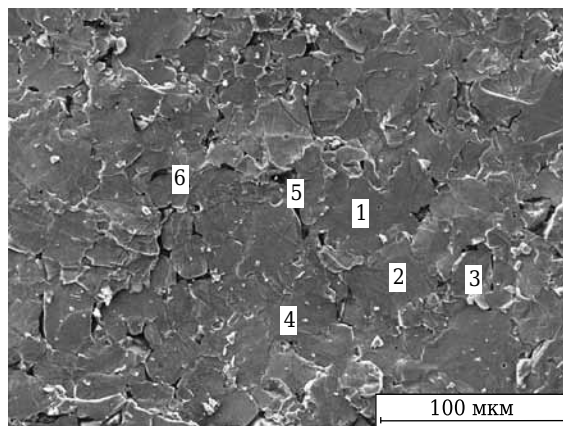
При введении в исходную шихту металлического связующего в виде титана характер микроструктуры синтезированного материала несколько меняется. На рис. 5, б видно, что титан расположен между зернами дисилицида молибдена. Это показывает, что титан, находясь еще в расплавленном состоянии, обволакивает закристаллизовавшиеся зерна  $\text{MoSi}_2$ , тем самым улучшая способность к пластическому деформированию и расширяя температурный интервал переработки этого материала.

Микроструктура излома полученного образца показана на рис. 6. Видно, что зерна  $\text{MoSi}_2$  равномерно распределены по объему и находятся в сплавленном друг с другом состоянии. Такое распределение дисилицида молибдена будет предотвращать внутренний локальный перегрев при работе ВНЭ, что положительным образом повлияет на его срок службы.

На рис. 7 представлена макроструктура поперечного сечения полученного образца. На ней видно, что на поверхности образца образуется защитная оксидная пленка из  $\text{SiO}_2$  (темная область). Это позволит в последующем использовать ВНЭ, полученные методом СВС-экструзии, без предварительного окислительного нагрева, необходимого для нагревателей, полученных печным методом.

Первые испытания экструдированных образцов показали, что они хорошо выдерживают тепловые нагрузки до  $1650^\circ\text{C}$ . Никаких видимых изменений с испытуемыми образцами не происходило: существенного роста зерен и увеличения размеров пор не наблюдалось. Это можно объяснить тем, что в состав материала, получаемого методами СВС в условиях высокотемпературного деформирования, не входят легкоплавкие и легколетучие компоненты, а лишь оксид алюминия, выполняющий роль диэлектрической составляющей и имеющий температуру плавления  $2050^\circ\text{C}$ .

Удельное электрическое сопротивление  $\rho$  полученных образцов, измеренное четырехточечным методом при комнатной температуре, составило  $0,44\text{--}0,45\text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . Зависимость удельного электросопротивления от температуры нагрева ВНЭ, полученного СВС-экструзией и печным методом, представлена на рис. 8. С повышением температуры кривая  $\rho(t)$  имеет плавный вид, при этом  $\rho$  возрастает, что свидетельствует об устойчивости ВНЭ к воздействию на них больших тепловых нагрузок. Эксперимен-



| Спектр | Элементный состав, массовые доли, % |       |       |       |
|--------|-------------------------------------|-------|-------|-------|
|        | O                                   | Al    | Si    | Mo    |
| 1      | 1,52                                | 0,38  | 35,52 | 62,57 |
| 2      | 2,04                                | 0,22  | 35,06 | 62,68 |
| 3      | 2,41                                | 0,46  | 34,71 | 62,41 |
| 4      | 0,91                                | 0,35  | 35,25 | 63,49 |
| 5      | 55,89                               | 29,43 | 14,68 | —     |
| 6      | 53,80                               | 36,46 | 9,75  | —     |

Рис. 6. Микроструктура излома поперечного сечения экструдированного образца

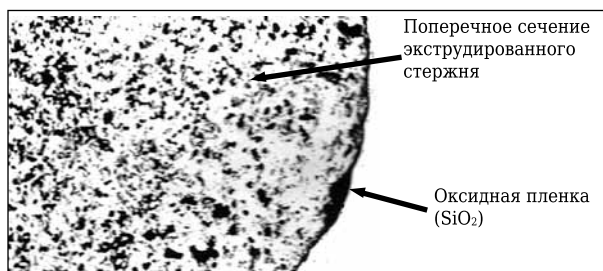


Рис. 7. Макроструктура поверхности перпендикулярного сечения образца

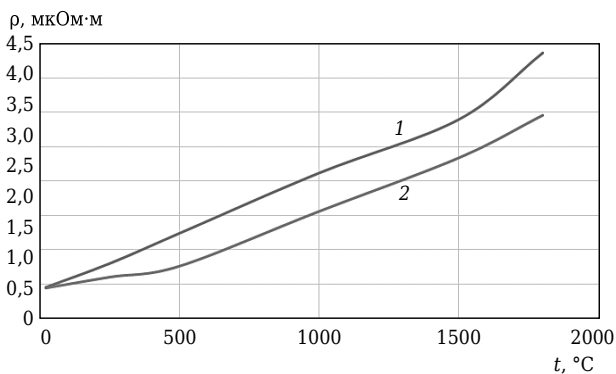


Рис. 8. Зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  от температуры  $t$  нагрева ВНЭ, полученного СВС-экструзией (1) и печным методом (2)

ты показали, что ВНЭ, изготовленные методом СВС-экструзии, при нагреве имеют более высокое электросопротивление, чем ВНЭ, полученные печным методом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность использования методов СВС-экструзии и СВС-сжатия, сочетающих процессы горения и высокотемпературного деформирования, для получения компактных материалов и изделий из силицидной керамики на основе  $\text{MoSi}_2$ .

Изучена формуемость силицидной керамики на основе  $\text{MoSi}_2$  в зависимости от технологических параметров свободного СВС-сжатия, таких как время задержки и температура нагрева исходной заготовки. Установлено, что для увеличения интервала времени, при котором синтезированный материал находится в пластичном состоянии, в исходный состав смеси необходимо добавлять металлическое связующее (титан) и проводить предварительный нагрев исходной заготовки.

Показано, что содержание 2 % массовых долей титана в исходной смеси увеличивает степень деформации синтезированного материала на 23 % по сравнению с этим показателем материала без добавления титана. При нагреве ис-

ходной заготовки до 300 °С оптимальный интервал времени задержки перед деформированием синтезированного материала увеличивается в 3 раза и составляет 3–6 с.

Проведенные исследования макро- и микроструктуры образцов из силицидной керамики на основе  $\text{MoSi}_2$  показали, что зерна дисилицида молибдена равномерно распределены по объему и находятся в сплавленном друг с другом состоянии. При этом по всей поверхности полученных образцов образуется оксидная пленка  $\text{SiO}_2$ , которая будет надежной защитой от высокотемпературного окисления поверхности.

Первые испытания при температуре нагрева до 1650 °С показали устойчивость полученных образцов к воздействию на них больших тепловых нагрузок.

\*\*\*

*Работа выполняется по проекту ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», Соглашение № RFMEFI57614X0014.*

## Библиографический список

1. **Мержанов, А. Г.** Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов; под ред. В. Т. Телепы, А. В. Хачояна. — Черноголовка : ИСМАН, 1998. — 512 с.
2. **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. Refractory Metals & Hard Materials. — 2014. — Vol. 45. — P. 23–30.
3. **Sharif, A. A.** Strength of  $\text{MoSi}_2$ -based crystals at ultrahigh temperature / A. A. Sharif, A. Misra, T. E. Mitchell // Scripta Materialia. — 2005. — Vol. 52. — P. 399–402.
4. **Кислый, П. С.** Высокотемпературные неметаллические нагреватели / П. С. Кислый, А. Х. Бадян, В. С. Киндышева [и др.]. — Киев : Наукова думка, 1981. — 160 с.
5. **Ткачев, Л. Г.** Компьютерный расчет нагревателей электропечей сопротивления, применяемых в металлургии / Л. Г. Ткачев, М. Я. Погребисский // Электрометаллургия. — 2000. — № 9. — С. 42–46.
6. **Chen, Yue.** Influence of vibrational entropy on structural stability of Nb–Si and Mo–Si systems at elevated temperatures / Yue Chen, T. Hammerschmidt, D. G. Pettifor [et al.] // Acta Materialia. — 2009. — Vol. 57. — P. 2657–2664.
7. **Riout, F. A.** Transient oxidation of Mo–Si–B alloys: Effect of the microstructure size scale / F. A. Riout, S. D. Imhoff, R. Sakidja [et al.] // Acta Materialia. — 2009. — Vol. 57. — P. 4600–4613.
8. **Mileiko, S. T.** High-temperature metal matrix composites / S. T. Mileiko // J. Applied Mechanics and Technical Physics. — Vol. 55, № 1. — P. 136–146.
9. **Grammenos, I.** Study of the role of Hf, Mo and W additions in the microstructure of Nb–20Si silicide based alloys / I. Grammenos, P. Tsakiropoulos // Intermetallics. — 2011. — Vol. 19. — P. 1612–1621.
10. **Столин, А. М.** Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин // Теоретические основы химической технологии. — 2014. — Т. 48, № 6. — С. 1–13.
11. **Галышев, С. Н.** Получение интерметаллидных материалов на основе алюминидов никеля методом свободного СВС-сжатия / С. Н. Галышев, А. М. Столин, П. М. Бажин // Инженерная физика. — 2009. — № 9. — С. 25–28.
12. **Stolin, A. M.** SHS extrusion: an overview / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // Int. J. of Self Propagating High-Temperature Synthesis. — 2014. — Vol. 23, № 2. — P. 65–73. ■

Получено 27.02.15

© А. М. Столин, П. М. Бажин, М. В. Мухеев, М. Р. Филонов, Д. В. Кузнецов, 2015 г.