

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
«МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ»

На правах рукописи

ПОТАНИН АРТЁМ ЮРЬЕВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ
Mo-Si-B И Cr-Al-Si-B МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
Е. А. Левашов

Москва 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1 Основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	15
1.2 CBC боридов и силицидов	20
1.2.1 CBC в системах Cr–B и Mo–B	20
1.2.2 CBC в системах Mo–Si	25
1.3 Высокотемпературная керамика на основе Mo ₅ SiB ₂	28
1.4 Силовое CBC- компактирование перспективных материалов	32
1.5 Катоды-мишени для ионно-плазменного напыления покрытий	36
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Исходные порошки и реакционные смеси	46
2.2 Расчет адиабатической температуры горения	48
2.3 Методики измерения температуры и скорости горения, расчет эффективной энергии активации	49
2.4 Динамическая дифрактография рентгеновского излучения	51
2.5 Методика остановленного фронта горения (ОФГ) закалкой в медном клине	53
2.6 Рентгеноструктурный фазовый анализ	56
2.7 Приготовление металлографических шлифов	56
2.8 Сканирующая электронная микроскопия	57
2.9 Силовое CBC- компактирование	58
2.10 Измерение плотности компактных продуктов синтеза	61
2.11 Измерение твердости компактных продуктов синтеза	63
2.12 Измерение скорости распространения звука в компактных продуктах синтеза	64

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Mo–Si–B	65
3.1 Расчет адиабатической температуры горения. Анализ возможных механизмов СВС	65
3.2 Исследование влияния начальной температуры на температуру и скорость горения	68
3.3 Исследование механизма горения. Расчет эффективной энергии активации процесса	75
3.4 Анализ стадийности протекания химических реакций в волне горения методом динамического рентгеноструктурного анализа	76
3.5 Результаты экспериментов по закалке фронта горения. Исследование ОФГ	78
3.6 Получение и исследование состава, структуры и свойств компактных продуктов синтеза	84
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Cr–Al–Si–B	89
4.1 Расчет адиабатической температуры горения. Анализ возможных механизмов СВС	89
4.2 Исследование влияния начальной температуры на температуру и скорость горения	91
4.3 Исследование механизма горения. Расчет эффективной энергии активации процесса	93
4.4 Результаты экспериментов по закалке фронта горения. Исследование ОФГ	95
4.5 Анализ стадийности протекания химических реакций в волне горения методом динамического рентгеноструктурного анализа	102
4.6 Получение и исследование состава, структуры и свойств компактных продуктов синтеза	107
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	117

ПРИЛОЖЕНИЕ А ТИ 44-11301236-2014 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе карбидов, боридов и силицидов титана, хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Б ТУ 1984-032-11301236-2013 керамические мишеней-катоды на основе карбидов, боридов и силицидов титана, хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий	137
ПРИЛОЖЕНИЕ В Ноу-хай: Способ получения керамических композиционных мишеней-катодов на основе борида, алюминида и силицида хрома для магнетронного осаждения жаростойких покрытий	138
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Ноу-хай: Способ получения керамических композиционных мишеней-катодов на основе борида и силицида молибдена для магнетронного осаждения жаростойких покрытий	139
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Акт опытно-промышленной проверки СВС- технологии получения дисковых мишеней-катодов в системах Mo–Si–B, Cr–Al–Si–B	140
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Акт апробации дисковых керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий	142

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних лет во всем мире активно ведется разработка новых многофункциональных покрытий [1–4] для промышленного применения в таких отраслях как машиностроение, авиационное и ракетно-космическое двигателестроение, инструментальное производство и многих других. Нанесение нанокомпозиционных и многофункциональных покрытий, сочетающих в себе уникальную структуру и комбинацию таких свойств, как твердость, прочность, термическая стабильность, жаростойкость, износостойкость, а также относительно низкий коэффициент трения позволит резко повысить эксплуатационные характеристики различных изделий и продлить их срок службы [5,6]. Для обеспечения высокого комплекса служебных (химических, механических и трибологических) свойств весьма перспективным является использование многокомпонентных покрытий на основе карбидов, боридов, нитридов, силицидов переходных металлов и интерметаллидов [7,8]. Поэтому крайне актуальной задачей является разработка фундаментальных основ синтеза твердых износостойких покрытий на основе перечисленных групп соединений с высокой термической стабильностью при температурах выше 1000 °C, жаро- и коррозионной стойкостью. В области инженерии поверхности в настоящее время все более активно ведется разработка новых составов катодных материалов для нанесения многофункциональных покрытий с использованием методов, основанных на использовании концентрированных потоков энергии, к которым относится такой метод как вакуумное ионно-плазменное осаждение [9].

Одним из наиболее перспективных методов ионно-плазменного осаждения защитных покрытий является магнетронное распыление (MP) [10] с использованием керамических мишеней-катодов с заданным комплексом свойств, в составе которых уже имеются все необходимые элементы. Это позволяет существенно упростить процесс MP, увеличить однородность покрытий по составу, повысить воспроизводимость результатов и сократить время осаждения. Метод магнетронного распыления позволяет осаждать покрытия широкого спектра

составов: металлические, на основе тугоплавких бескислородных соединений, оксидов, композитныеnanoструктурные без изменения геометрических размеров и не требующих дополнительной обработки. Данные покрытия обладают высокой сплошностью, характеризуются отсутствием дефектов, высокой адгезионной прочностью к подложкам различной геометрии за счет использования предварительной ионной обработки и атомарного перемешивания компонентов основы и покрытия в пограничном слое [11–13].

В связи с этим разработка новых составов мишеней-катодов является весьма актуальной задачей. Получение многокомпонентной керамики в системах Mo–Si–B, Cr–Si–B–Al трудно осуществить в рамках традиционных технологий порошковой металлургии и требует привлечения новых подходов и методов. Альтернативой технологиям печного синтеза и спекания служит самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [14–22], основанный на использовании внутренней энергии химического взаимодействия исходных реагентов. Проведение в одной установке сначала СВС, а затем силового уплотнения горячих продуктов синтеза (технология СВС-компактирования) позволяет в одну стадию получать компактные заготовки из материалов на основе тугоплавких соединений с высокой степенью химической чистоты благодаря эффекту самоочистки продуктов синтеза от растворенных и адсорбированных на поверхности порошков примесей. В отличие от традиционных прессования-спекания, горячего прессования синтез материала в волне горения осуществляется в течение нескольких секунд.

Изучение процессов, протекающих при высокотемпературном синтезе, носит характер фундаментальных поисковых исследований. Одной из наиболее актуальных задач в области СВС керамических материалов является исследование закономерностей и механизмов горения, процессов фазо- и структурообразования в волне горения, т.к. знания в данной области позволяют эффективно управлять структурой и свойствами материалов [23]. До настоящего времени остаются малоизученными механизмы и кинетика горения, процессы фазо- и структурообразования продуктов синтеза в реагирующих трех и четырех компонентных системах. Поэтому изучение СВС процессов в системах Mo–Si–B,

Cr–Si–B–Al носит фундаментальный характер, и имеет конкретное прикладное значение. Наибольший интерес представляет изучение стадийности химических реакций, эволюции фазовых и структурных превращений в волне горения. Полученные фундаментальные результаты позволяют установить взаимосвязь между макрокинетическими параметрами процесса горения, структурой и свойствами продуктов синтеза, и, следовательно, предоставляют возможность эффективно управлять процессом структурообразования в волне горения, что, в свою очередь, позволит получить качественные керамические материалов, в частности мишени-катоды для ионно-плазменного распыления на основе боридов и силицидов молибдена и хрома.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- ГК № 14.513.11.0051 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по теме: «Разработка новых материалов композиционных мишеней и защитных наноструктурных покрытий с повышенной жаростойкостью для перспективных образцов ракетно-космической техники»;

- ГК № 02.740.11.0133 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» по теме: «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области создания и обработки композиционных керамических материалов»;

- Хоздоговор № 12179.021.38.00.3т.03 от 04 июня 2013 г. с ОАО НПО ЦНИИТМАШ по теме: «Разработка технологических принципов спекания заготовок мишеней и катодов для магнетронного и вакуумно-дугового напыления из предварительно синтезированных легированных карбидных соединений»;

- Грант НИТУ «МИСиС» № К2-2014-012 от 15.04.2014 в рамках федеральной программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований для проведения научного исследования по направлению: «Разработка перспективных функциональных неорганических материалов и покрытий с участием ведущих ученых»;

- Проект РФФИ № 13-08-01267 от 16 мая 2013 г.: «Исследование закономерностей горения и механизмов фазо- и структурообразования СВС-композиционных материалов на основе карбидов, боридов и силицидов».

Цель работы состоит в создании технологии получения новых керамических мишеней-катодов для ионно-плазменного осаждения жаростойких покрытий на основе исследований процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза реакционных смесей в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение кинетики и механизмов взаимодействия компонентов в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B в процессе горения, а также влияния условий СВС и состава реакционных смесей на макрокинетические характеристики процесса;

- изучение механизма фазо- и структурообразования в процессе химических превращений исследуемых систем в волне горения;

- анализ влияния технологических параметров силового СВС-компактирования реакционных смесей на фазовый состав, структуру и свойства керамических материалов;

- изготовление керамических мишеней-катодов в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B по технологии силового СВС-компактирования.

Научная новизна работы

1. Установлен механизм и стадийность химических превращений в волне горения смесей системы Mo–Si–B. При комнатной начальной температуре смеси химические реакции в волне протекают последовательно: первоначально на поверхности частиц молибдена образуется пленка Mo₃Si, диффузия через которую лимитирует дальнейшее образование соединения MoSi₂, а фаза MoB образуется спустя 1,25 с из расплава кремния после растворения в нем бора и молибдена.
2. В случае состава Mo–4,4%Si–5,1%B обнаружен экстремальный характер зависимости скорости горения от начальной температуры при $T_0 = 665$ К,

обусловленный пространственно-временным разделением химических реакций: образование силицида молибдена происходит по термически активированному механизму реакционной диффузии, в то время как образование борида молибдена, контролируется переносом через газовую фазу реагентов MoO_3 и B_2O_2 .

3. Определены условия получения по технологии силового СВС-компактирования однофазной керамики Mo_5SiB_2 (T_2 -фаза) с плотностью больше 95 %.
4. Установлен механизм и стадийность химических превращений в волне горения смесей $\text{Cr}-\text{Al}-\text{Si}-\text{B}$, состоящий в том, что первоначально образуется моноборид хрома CrB , а фазы $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ и Cr_5Si_3 - спустя 1,00 с. При этом увеличение концентрации Al приводит к увеличению доли эвтектики $\text{Al}-12,2\text{Si}$ ат.-% и 2-х кратному снижению эффективной энергии активации процесса горения с 290 до 110 кДж/моль.

Практическая значимость работы

1. Установлены оптимальные технологические режимы силового СВС-компактирования мишеней-катодов в системе $\text{Mo}-\text{Si}-\text{B}$ на основе Mo_2B , MoB , MoSi_2 , Mo_5SiB_2 и в системе $\text{Cr}-\text{Al}-\text{Si}-\text{B}$ на основе CrB , Cr_5Si_3 , $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$, $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$. На технологические режимы оформлены 2 ноу-хай № 20-164-2013 ОИС от 30.04.2013 г. и № 20-164-2014 ОИС от 01.09.2014 г., которые зарегистрированы в Депозитарии Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС»;
2. Разработана технологическая инструкция ТИ 44-11301236-2014 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов молибдена и хрома для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий.
3. Разработаны технические условия ТУ 1984-032-11301236-2013 «Керамические мишени-катоды на основе карбидов, боридов и силицидов титана, хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных

жаростойких покрытий», зарегистрированные во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ».

4. Осуществлена апробация технологии производства дисковых керамических мишеней-катодов в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B и проведены испытания по распылению керамических CBC мишеней-катодов различных составов в условиях опытно-производственного участка ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ» – НИТУ «МИСиС».

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: IX-XI всероссийские с международным участием школы-семинары по структурной макрокинетике для молодых ученых (Россия, Черноголовка, 2011, 2012, 2013 г.); 5-ая Всероссийская конференция по наноматериалам, (Россия, Звенигород, 2013 г.); III всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Россия, Москва, 2012 г.); Международные научно-технические конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)» (Россия, Санкт-Петербург, 2012 г.) и «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'14)» (Россия, Санкт-Петербург, 2014 г.); XII Международный симпозиум по CBC (South Padre Island, Texas, USA, 2013 г.); 13-ая Международная конференция по керамике (Montecatini Terme, Italy, 2014 г.).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Установленные закономерности условий синтеза и состава реакционных смесей в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B на макрокинетические характеристики процессов горения;
2. Механизмы горения, стадийности химических и структурных превращений в волне горения смесей Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B;
3. Технология силового СВС- компактирования керамических мишеней-катодов в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B;
4. Результаты комплексных исследований фазового состава, структуры и свойств компактных продуктов синтеза.

Публикации

По материалам диссертации имеется 16 публикаций, в том числе 5 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 9 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, а также 2 “Ноу-хай”:

1. Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Левашов Е.А., Новиков А.В., Свиридова Т.А., Кочетов Н.А. Синтез высокотемпературной керамики на основе Mo_5SiB_2 в режиме горения. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013, № 3, с. 54–60.
2. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю., Швындина Н.В., Свиридова Т.А., Тимофеев А.Н. Особенности горения в системе Mo–Si–B. Часть 1. Механизм и кинетика. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013, № 4, с. 19–31.
3. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridova T.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation. // Ceramics International. 2014, Vol. 40, Iss. 5, pp. 6541–6552.
4. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kovalev D.Yu., Novikov A.V. Features of structural and phase transformations in Mo–Si–B and Cr–Al–Si–B

- systems during self-propagating high-temperature synthesis // Eurasian Chemico-Technological Journal 16 (2014) 53–58.
5. Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Kovalev D.Yu. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system. // Ceramics International. 2014, Vol. 40, Iss. 10, pp. 16299–16308;
 6. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез электродных материалов на основе боридов и силицидов молибдена для осаждения жаростойких покрытий. // III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва. 29 мая – 1 июня 2012 г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, 476–477 с.
 7. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А. Композиционные СВС- материалы на основе борида и силицида молибдена для осаждения наноструктурных покрытий высокотемпературного применения. // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): Труды международной научно-технической конференции. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2012. 509–512 с.
 8. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Исследование закономерностей горения и механизмов фазо- и структурообразования СВС- композиционных материалов на основе борида и силицида молибдена. // Десятая Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, 2012, Черноголовка, Россия, с. 60–62.
 9. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Власова А.Ю., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. СВС керамических катодов в системе Cr-Al-Si-B для осаждения наноструктурных жаростойких покрытий. // V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013». Звенигород. 23-27 сентября 2013 г. / Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2013, 520 с.
 10. Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Novikov A.V., Kovalev D.Yu.,

- Kochetov N.A., Shvindina N.V. Peculiarities of combustion and structure formation of multicomponent Cr-Al-Si-B ceramics. // XII International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2013), 21-24 october 2013, South Padre Island, Texas, USA, P. 129–130.
11. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Patsera E.I., Kurbatkina V.V., Filonov M.R. Peculiarities of combustion and chemical reactions in system Mo-Si-B advanced for heat resistance materials production. // XII International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS 2013), 21-24 october 2013, South Padre Island, Texas, USA, P. 176–177.
12. Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Получение электродных материалов в системе Cr-Al-Si-B методом СВС для осаждения покрытий, стойких к высокотемпературному окислению. // Одиннадцатая Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, 2013, Черноголовка, Россия, с. 40–41.
13. Levashov E.A, Patsera E.I., Potanin A.Yu, Pogozhev Yu.S., Kurbatkina V.V., Kochetov N.A. Peculiarities of Combustion and Structure Formation Routes in Multicomponent SHS-Systems with Participation of Gas Transport Reactions. // 13th Int / Ceramics Congress (CIMTEC 2014), 8-13 June 2014, Montecatini Terme, Italy, CB-9.1:IL02, http://www.cimtec-congress.org/abstracts_special_session_cb-9.
14. Потанин А.Ю., Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Ковалев Д.Ю., Новиков А.В. Особенности структурно-фазовых превращений в волне горения многокомпонентных СВС- систем Mo-Si-B, Cr-Al-Si-B. // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'14): Труды международной научно-технической конференции. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2014. 324–330 с.
15. Левашов Е.А., Штанский Д.В., Погожев Ю.С., Кудряшов А.Е., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Новиков А.В., Купцов К.А., Пацера Е.И., Потанин А.Ю. Ноу-хау: Способ получения керамических композиционных мишеней-катодов на основе борида, алюминида и силицида хрома для магнетронного осаждения жаростойких покрытий. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела

защиты интеллектуальной собственности № 20-164-2013 ОИС от «30» апреля 2013 г.

16. Ноу-хау: Способ получения керамических композиционных мишеней-катодов на основе борида и силицида молибдена для магнетронного осаждения жаростойких покрытий. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности № 20-164-2014 ОИС от «01» сентября 2014 г.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, общих выводов, списка использованных источников и 6 приложений. Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 18 таблиц, 32 рисунка, 20 формул. Список использованной литературы содержит 168 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

В современном материаловедении самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сокращенно СВС, является одним из перспективных методов получения неорганических материалов. Начало этому направлению послужило открытие в 1967 г. в ОИХФ АН СССР советскими учеными А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской и В. М. Шкиро явления волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций [24,25]. Суть явления заключается в прохождении экзотермических химических реакций между исходными компонентами в виде самопроизвольной распространяющейся волны горения. Температура реакции и скорость распространения реагирующего слоя зависят от многих физико-химических параметров. К ним относятся [14]:

- термодинамические (теплота образования нового химического соединения, теплоемкости продуктов реакции, начальная температура процесса, состав смеси);
- физические (теплопроводность смеси порошков, плотность брикета, внешнее давление газа, форма и размер частиц, степень наклена или дефектность структуры частиц компонентов, наличие внешних воздействий);
- технологические (равномерность перемешивания компонентов смеси, степень активации порошков);
- химические (степень увлажненности порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и растворенных газов).

На данный момент под СВС понимается широкий класс самоподдерживающихся процессов типа горения, в результате которых образуются полезные твердофазные продукты. Схематически данный процесс может быть представлен в следующем виде [15]:



где А – первый реагент, чаще металл в твердом состоянии (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ni, Co, Fe, Cu, Si и др.); В – второй реагент, чаще неметалл в твердом, жидким или

газообразном состоянии (C, B, Si, S, Se, Al, Ni, N₂, O₂, H₂ и др.); AB – продукты синтеза (карбиды, бориды, силициды, селениды, нитриды, оксиды, гидриды, твердые растворы, интерметаллиды); x – стехиометрический коэффициент; Q – тепло, выделяющееся при протекании экзотермической реакции. Некоторые элементы могут выступать в роли как первого, так и второго реагента, например:



В таблице 1.1 приведены обобщенные характеристики исходных реакционных систем и параметры синтеза [16,17].

Таблица 1.1 – Типичные характеристики СВС процесса

Исходная система		Процесс СВС	
Параметр	Значение	Параметр	Значение
Размер частиц, r , мкм:			
Металлов –	1 ÷ 100	Задержка зажигания t_{ign} , с	0,2 ÷ 1,2
Неметаллов –	0,1 ÷ 10		
Относительная плотность образцов, Δ	0,3 ÷ 0,7	Мощность зажигания q_{ign} , кДж/(см ² ·с)	40 ÷ 840
Размер образцов:			
диаметр, d , мм –	5 ÷ 40	Температура зажигания T_{ign} , К	800 ÷ 1200
длина, L , мм –	(2 ÷ 5) d		
Начальная температура, T_0 , К	300 ÷ 800	Температура горения, T_r , К	1300 ÷ 3800
Давление газа, P_0 , МПа	0,1 ÷ 15	Скорость горения, U_r , см/с	0,1 ÷ 20
		Скорость нагрева вещества в волне СВС, К/с	10^3 ÷ 10^6
		Температурный градиент в волне СВС, К/см	До 10^5

При сравнении процессов получения тугоплавких соединений (например, TiC и TiN) методом СВС и методом порошковой металлургии можно выделить следующие преимущества СВС [18].

Во-первых, это низкое энергопотребление. Для нагрева поджигающей спиралей и инициирования СВС в исходных порошках нужно минимум энергии. Далее в результате экзотермической реакции процесс синтеза идет за счет собственного внутреннего тепловыделения.

Во-вторых, для метода СВС характерно простое и малогабаритное оборудование. Нет необходимости в длительном высокотемпературном внешнем нагреве, в громоздких печах со сложными системами нагрева и водоохлаждения, теплозащиты и терморегуляции.

В-третьих, большие скорости горения ($0,1 \div 20$ см/с) обеспечивают высокую производительность СВС процесса. Длительность синтеза в реакторе занимает от нескольких секунд до нескольких минут.

В-четвертых, метод СВС отличается высокой чистотой продуктов. Это связано с высокими температурами ($1300 \div 3800$ К), развивающимися в зоне горения, по сравнению со спеканием в печах. При таких температурах вредные примеси разлагаются и испаряются из продукта, обеспечивая его повышенную чистоту.

В-пятых, метод СВС позволяет получать широкую гамму материалов: порошки, пористые материалы, беспористые компактные, литые, композиционные, наплавки и покрытия, которые можно получить практически на одном и том же оборудовании.

В-шестых, продукты СВС находят практическое применение во многих отраслях промышленности: машиностроение (абразивы, твердые сплавы, инструментальные материалы); металлургия (огнеупоры, ферросплавы); электротехника и электроника (нагревательные элементы, ферриты, сверхпроводники, высокотеплопроводные керамики, клеи-герметики, электропроводные твердые смазки); химическая промышленность (катализаторы); медицина (материалы с памятью формы).

Главное ограничение СВС – возможность инициирования и протекания высокой экзотермической реакции взаимодействия между исходными реагентами. Однако достоинства СВС значительно перевешивают его недостатки, вследствие чего этот перспективный процесс привлекает большое внимание как ученых, так и производственников в качестве альтернативы традиционной печной технологии.

В настоящее время СВС сформировался как крупное технологическое направление, способное решать сложные задачи по получению [14]:

- химических продуктов заданного состава;
- материалов заданной структуры;
- деталей определенной формы и размеров, в том числе с покрытиями;
- изделий с требуемым уровнем эксплуатационных свойств.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получено более 1000 различных неорганических соединений, материалов и изделий, которые можно разделить на классы (таблица 1.2) [19], разработано около 100 технологических разновидностей СВС, объединенных академиком А. Г. Мержановым в шесть технологических типов [20,21]:

- 1) СВС- технология заготовок и порошков;
- 2) СВС- спекание;
- 3) силовое СВС- компактирование;
- 4) СВС- металлургия;
- 5) СВС- сварка;
- 6) технология газотранспортных СВС- покрытий.

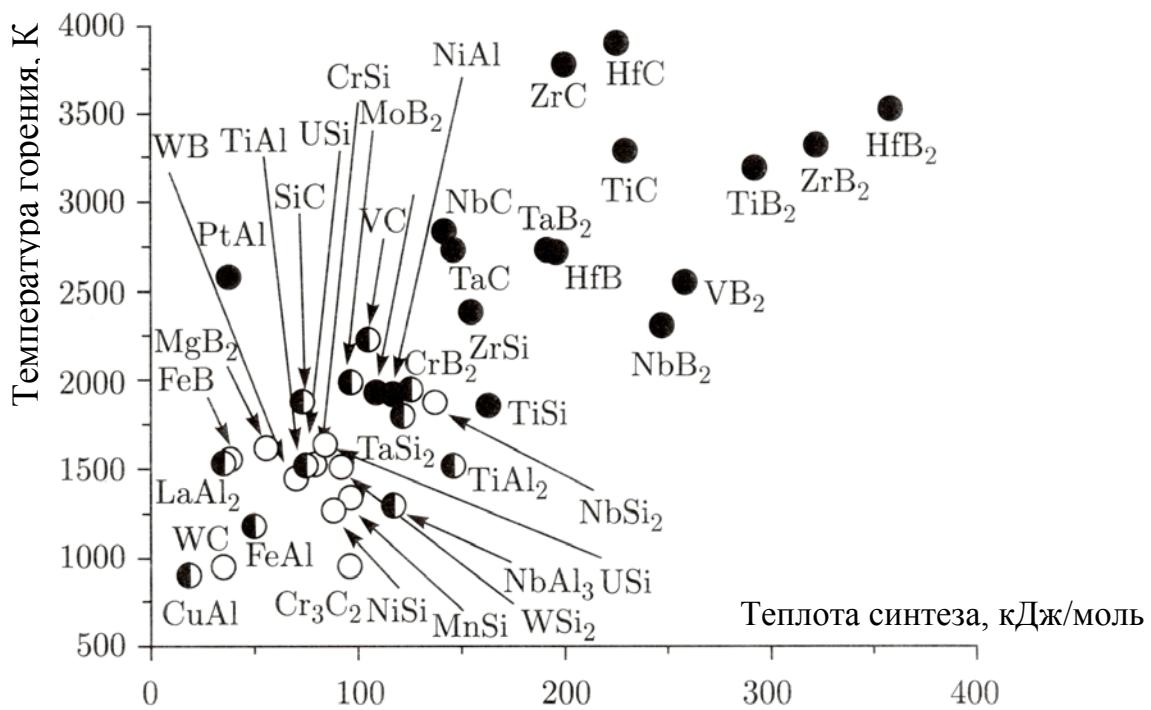
В зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов реакции процессы СВС можно разделить на безгазовые, малогазовые, фильтрационные и металлотермические. Теоретические основы и практические результаты, полученные в рамках различных СВС- технологий, обобщены, систематизированы и отражены во многих статьях, сборниках, обзорах и монографиях [22].

В настоящее время детально исследованы как закономерности горения, так и продукты синтеза для десятков простых соединений, приведенных на рисунке 1.1 [15]. Из диаграммы видна общая закономерность: все соединения, обладающие

большой теплотой образования из элементов, могут быть синтезированы в режиме безгазового горения. Соединения с умеренной теплотой образования также могут быть получены методом СВС, но требуют дополнительного внешнего подогрева. Для соединений с относительно малой теплотой образования, как правило, отсутствуют сообщения о синтезе в режиме горения. Изучено также множество тройных и многокомпонентных систем, получены продукты и материалы на их основе.

Таблица 1.2 – Классы СВС продуктов

№	Класс	Соединение
1	Карбиды	TiC _x , ZrC _x , HfC, VC, NbC, Nb ₂ C, TaC, SiC, WC, Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Mo ₂ C...
2	Бориды	TiB ₂ , TiB, ZrB ₂ , ZrB ₁₂ , HfB ₂ , VB ₂ , VB, NbB, NbB ₂ , TaB, TaB ₂ , CrB ₂ , CrB, MoB, MoB ₂ , WB ₂ ...
3	Нитриды	BN, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, Ta ₂ N...
4	Силициды	TiSi, TiSi ₂ , ZrSi ₂ , ZrSi, WSi...
5	Халькогениды	TiSe ₂ , NbSe ₂ , TaSe ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , WSe ₂ ...
6	Твердые растворы	TiC–Cr ₃ C ₂ , TiC–WC, TiC–TiN, NbC–NbN, MoS ₂ –NbS ₂ , TaC–TaN, Nb _x Zr _{1-x} C _y N _{1-y} ...
7	Интерметаллиды	Ni ₃ Al, NiAl, TiAl, TiNi, Cu ₃ Al, TiCo, CoAl, Nb ₃ Al...
8	Оксиды	YAlO ₃ , MgAl ₂ O ₄ , LiNbO ₃ , NaNbO ₃ , BaNb ₂ O ₆ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Cb ₂ Ga ₅ O ₁₂ , CoFe ₂ O ₄ , BaFe ₂ O ₄ , Li ₂ Fe ₂ O ₄ , BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , BiMoO ₆ , PbMoO ₄ , YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} , LaBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} ...
9	Керамика	BN, TiC–TiB ₂ , TiB ₂ –Al ₂ O ₃ , AlN–BN, AlN–TiB ₂ , Si ₃ N ₄ –TiN–SiC, SiAlO _x N _y ...
10	Керметы	TiC–Ni–Mo, TiC–Cr ₃ C ₂ –Ni, TiC–TiN–NiAl–Mo ₂ C–Cr, TiB–Ti...



- – доказана возможность СВС в волновом режиме горения
- – нет данных о синтезе методом СВС из элементов
- ◐ – СВС возможен с дополнительным подогревом или в режиме теплового взрыва

Рисунок 1.1 – Адиабатические температуры горения и теплоты образования из элементов для некоторых двухкомпонентных систем

1.2 СВС боридов и силицидов

1.2.1 СВС в системах Cr–B и Mo–B

Как известно, в режиме СВС могут быть синтезированы бориды Ti, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W (таблица 1.2) и сложные (двойные, тройные и т.д.) соединения. Данные системы можно разделить на две большие группы: системы, в которых температура плавления металла превышает температуру плавления бора, и системы с обратным соотношением температур плавления [15]. К первой группе относятся Nb–B, Mo–B, Ta–B, W–B; ко второй – Ti–B, Cr–B, Zr–B. Система Hf–B относится ко второй группе в случае использования чистого кристаллического бора, но может

перейти в первую группу, если используется бор с пониженной точкой плавления (присутствие примесей или структурных дефектов).

Для систем металл–бор Смоляковым В. К. и Некрасовым Е. А. [26,27] были построены математические модели горения для механизмов диффузии через слой продуктов и последующего растворения в расплаве. Согласно этим моделям, на границе реагентов образуются слои всех боридов, согласно диаграмме состояния в рассматриваемой системе, и дальнейший рост этих слоев определяется изменением растворимости реагентов в расплаве, температуры, а также коэффициентами диффузии (также зависящими от температуры).

Система Cr–B. В работах [28–30] процесс СВС осуществлялся в смеси порошков хрома с бором из расчета образования диборида хрома CrB_2 . По данным рентгенофазового анализа, в продуктах горения шихты системы Cr–B присутствовали промежуточные продукты реакции – низшие бориды CrB и Cr_3B_4 , имеющие более низкие значения теплоты образования. Определено оптимальное время механической активации (МА) шихты, составляющее $\tau_{\text{МА}} = 21$ мин. Дальнейшее активирование приводило к уменьшению тепловыделения, что объяснялось началом механохимических реакций образования боридов хрома в процессе МА. В работе [30] авторами были выявлены особенности распространения волны горения активированных реакционных смесей $\text{Cr} + 2\text{B}$, проявляющиеся в переходе из стационарного в автоколебательный режим, что объяснялось увеличением концентрации адсорбированного кислорода с увеличением длительности процесса МА. Обнаружена новая разновидность волны СВС, сочетающая в себе одновременно черты автоколебательного и спинового режимов горения. Кроме того, в работе [30] подробно описывается механизм химического взаимодействия при СВС, в котором важную роль при образовании боридов хрома играют газотранспортные химические реакции с участием кислорода, обеспечивающие массоперенос бора к поверхности частиц хрома по следующей реакции:



В работе [31] C. L. Yeh и H. J. Wang описывают процесс получения боридов хрома за счет восстановления бором оксида Cr_2O_3 по следующим реакциям:



Экспериментально было установлено, что реакция СВС реакция возможна при коэффициенте соотношения исходных компонентов $\text{B}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в интервале $4 \div 9$. Максимальная температура ($830 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и скорость ($0,256 \text{ см/с}$) горения достигались при коэффициенте равным 6. Стоит отметить, что начальная температура подогрева составляла $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$. В процессе синтеза оксид Cr_2O_3 полностью восстанавливается до боридных соединений Cr_5B_3 , CrB , и CrB_2 . РФА показал, что порошковые смеси при соотношении $\text{B}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 4, 5$ и 9 полностью получались однофазными Cr_5B_3 , CrB , и CrB_2 соответственно.

Этими же авторами [32] описывается метод боротермического и алюмотермического восстановления оксида хрома Cr_2O_3 до существующих различных боридов хрома (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 и CrB_4). Образование боридов хрома за счет боротермического восстановления было возможным при варьировании В в интервале $4 \div 9$ в реакции $\text{Cr}_2\text{O}_3 + x\text{B}$. С увеличением содержания бора, температура и скорость горения увеличивались и достигали максимума 1103 K и $0,256 \text{ см/с}$ при $x = 6$ соответственно. По результатам РФА при коэффициенте содержания бора равным $4, 5$ и 9 сгоревшие образцы получались полностью однофазными: Cr_5B_3 , CrB и CrB_2 соответственно. При алюмотермическом восстановлении по уравнению $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + y\text{B}$ содержание бора варьировалось в интервале $1 \div 8$. Все полученные образцы содержали небольшое количество Al_2O_3 . За счет экзотермической реакции алюминия с оксидом значения температуры ($1503 \div 1853 \text{ K}$) и скорости ($0,76 \div 1,85 \text{ см/с}$) горения были выше для образцов системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}\text{--B}$ чем в случае системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--B}$. По результатам РФА при коэффициенте содержания бора равным $1,2, 3, 7$ или 8 сгоревшие образцы получались полностью однофазными: Cr_2B , CrB и CrB_2 соответственно.

Система Mo–B.

В соответствии с термодинамическими расчетами максимальная температура горения в системе Mo–B достигает 2323 К [17]. Это значение ниже температуры плавления бора, молибдена и конечного продукта MoB. В работах [33–36] при горении системы Mo–B сообщалось о ведущей роли газовой фазы. В работе [33] были обнаружены активные добавки, влияющие на скорость горения. Данный механизм сводился к тому, что с помощью окислительных или восстановительных добавок изменялся состав и количество газовой фазы в системе.

Работа [34] посвящена изучению закономерностей горения и характеристик продукта в системе Mo–B и выяснению роли молибдена и оксида бора в массопереносе. При рассмотрении этого вопроса был проведен предварительный термодинамический анализ систем Mo–B–MoO₃ и Mo–B–B₂O₃. Было рассчитано, что при добавлении в исходную смесь порядка 6 % MoO₃ по массе, адиабатическая температура горения ($T_g^{\text{ад}}$) в системе Mo–B увеличивается всего лишь на 60 °C. При добавлении такого же количества B₂O₃, $T_g^{\text{ад}}$ понижается на 400 °C. В последнем случае оксид играет роль инертной добавки и образуется по следующей реакции: 3B_(тв) + MoO_{3(г)} → MoB_(тв) + B₂O_{3(ж)}. При проведении экспериментов [34] было установлено, что при температуре около 500 °C происходит перераспределение кислорода между MoO₃ и бором, в соответствии с приведенной реакцией. На основе результатов анализа особенностей горения в системе Mo–B–MoO₃ (B₂O₃), изучалась зависимость характеристик горения от добавки оксидов. Эксперименты показали, что добавление 4 % (по массе) B₂O₃ в исходную смесь приводит к понижению температуры горения на 100 °C и понижает скорость горения в три раза. При добавлении 6 мас.% MoO₃, температура горения возрастает на 80 °C, скорость горения возрастает в три раза. Сопоставление результатов эксперимента и термодинамических расчетов позволяет сделать вывод, что массоперенос реагентов при горении в системе Mo–B происходит благодаря переносу газообразных оксидов (B₂O₃ и B₂O₂).

В работе [35] показано, что скорость горения Mo + B прямо пропорциональна общему содержанию кислорода в системе, если кислород добавляется в виде MoO₃.

Добавка B_2O_3 , напротив, понижала скорость горения. Были проведены кинетические оценки возможных элементарных стадий. Высказано предположение о ведущей роли газификации молибдена через реакцию образования его летучего субоксида MoO_3 при взаимодействии Mo с примесным кислородом. На поверхности частиц молибдена и бора протекают реакции:



и процесс не лимитируется диффузией реагентов через слой MoB , так как принимается, что продукт представляет собой пористое соединение. Десорбция кислорода происходит мгновенно, а бор не окисляется.

Авторами О. Е. Kashireninov и I. A. Yuranov [36] методом динамической масс-спектрометрии было изучено распределение паров оксидов бора в волне горения системы $Mo + B$ для проверки гипотезы о ключевой роли газотранспортной реакции при твердофазном взаимодействии. Было обнаружено, что распределение давления паров оксида бора вдоль волны горения соответствует известным зонам нагрева, реагирования и догорания. Быстрое повышение давления B_2O_2 происходит в зоне предварительного нагрева в результате реакции $B_{(тв)} + B_2O_3_{(г)} \rightarrow B_2O_2_{(г)}$. Оксиды бора не наблюдаются в зоне реагирования из-за полного их разложения при взаимодействии с $Mo_{(тв)}$ с образованием борида молибдена. Наличие паров оксида бора над зоной догорания объясняется за счет испарения $B_2O_3_{(ж)}$. Были рассчитаны эффективные кинетические параметры. Результаты показывают, что твердофазное горение системы $Mo + B$ протекают преимущественно через образование оксидов бора в газовой фазе.

Использование окиси молибдена в качестве исходного реагента для получения боридов молибдена было описано С. L. Yeh и W. S. Hsu [37]. Авторы за счет протекания экзотермической СВС реакции между исходными компонентами MoO_3 , Mo и B синтезировали бориды молибдена различной стехиометрии (Mo_2B , MoB_2 и Mo_2B_5).

Авторами [38] изучалось влияние параметров механического активирования на реакционную способность смеси $Mo-B$, удельную поверхность, скорость

распространения тепла, энергию активации, температуру горения и скорость горения. Реакционная поверхность и скорость горения значительно возрастили в случае предварительной МА обработки смеси Mo–В. Такой позитивный результат был достигнут благодаря следующему: размеры частиц (особенно Mo) уменьшаются; реакционная способность смеси возрастает благодаря микронапряжениям и скрытой энергии пластической деформации; возрастает концентрация адсорбированного кислорода; скорость разогрева возрастает более чем в три раза. Энергия активации процесса горения уменьшается до значения 24 ± 5 кДж/моль. При анализе зависимости $U(T_0)$, при температуре около 600 К, был обнаружен неожиданный эффект, связанный со скачкообразным изменением энергии активации от $E \approx 191 \pm 6$ кДж/моль до $E \approx 780 \pm 90$ кДж/моль для активированной смеси. Это связано с изменением механизма горения при этой температуре.

1.2.2 СВС в системах Mo–Si

Среди широкого класса соединений металлов с кремнием большое распространение получили материалы на основе силицидов молибдена, имеющие высокую температуру плавления, высокие значения прочности, сопротивления ползучести и стойкости к окислению при повышенных температурах [39]. Набор таких свойств делают данные соединения привлекательными для конструирования перспективных материалов. Наиболее широкое применение в технике, особенно в производстве высокотемпературных нагревателей, имеет дисилицид молибдена MoSi_2 .

Синтез горением соединения дисилицида молибдена впервые был исследован Саркисяном с соавт. [40]. В работе исследована зависимость скорости горения от соотношения между Mo и Si в исходной шихте. Полученная зависимость имеет хорошо выраженный максимум, приходящийся на $\text{Mo}+2\text{Si}$. Экспериментально определена максимальная температура горения в системе Mo–Si с различным соотношением исходных компонентов на образцах различного диаметра (рисунок

1.2). Как видно из рисунка, при $d = 20$ мм температура горения имеет горизонтальную зависимость, при этом наибольшее значение T_g приходится на состав MoSi_2 .

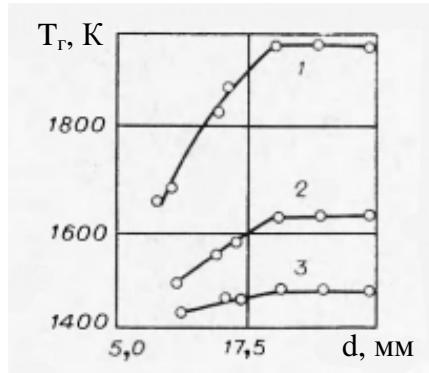


Рисунок 1.2 – Зависимость температуры горения системы $\text{Mo}-\text{Si}$ от диаметра образца: 1 – $\text{Mo}+2\text{Si}$; 2 – $\text{Mo}+1,4\text{Si}$; 3 – $\text{Mo}+2,4\text{Si}$.

Влияние стехиометрии и температуры подогрева на химический состав конечных СВС продуктов исследовался в работе [41]. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза были получены силициды молибдена: Mo_3Si , Mo_5Si_3 и MoSi_2 . Синтез MoSi_2 был возможен без применения внешнего подогрева, и конечный продукт получался полностью однофазным. Для синтеза остальных соединений был необходим начальный подогрев, и конечные продукты реакции включали несколько фаз. Из полученных зависимостей температуры и скорости горения от начальной температуры для состава MoSi_2 была рассчитана энергия активации, равная 139,4 кДж/моль. Данное значение согласовывается с другим значением (167,2 кДж/моль), полученным Bloshenko с соавт. [42]. При этом оба этих значения оказались ниже, чем энергия активации, полученная при исследовании диффузии кремния в молибден [43].

Эксперименты [44–48] в системе $\text{Mo}-\text{Si}$ показывают образование слоев промежуточных силицидов за счет плавления и растекания кремния по поверхности твердого металла, т.е. механизм реакционной диффузии. В зависимости от условий горения и размера частиц тугоплавкого реагента продукт может образовываться в виде слоя на поверхности тугоплавких частиц (если последние достаточно крупные)

либо выделяться из расплава (если тугоплавкие частицы очень мелкие).

F. Baras с соавт. [44] построили модели для формирования слоев силицидов молибдена. Модель рассматривается для ситуации выше температуры плавления кремния и описывается реакцией твердо-жидкость, имеющей место на поверхности каждой отдельной частицы молибдена, окруженной расплавом кремния. Был получен набор кинетических уравнений для описания поверхности раздела между различными слоями ($\text{Mo}/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ и $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{MoSi}_2$) на твердой частице и изменения состава расплава. Такой подход дает возможность понять специфику микроструктуры наблюдаемой при образовании силицидов молибдена и оценить роль параметров синтеза, таких как начальный размер частиц, температура горения или стехиометрический коэффициент.

S. C. Deevi в работе [46] исследовал механизм реакции, протекающей при синтезе MoSi_2 во фронте горения. Сущность механизма исследовалась путем сопоставления результатов термического анализа с различным временным разрешением в процессе горения. Было получено, что при низкой внешней скорости нагрева ситуация близка к естественному случаю распространения волны горения. Предположительно, первоначально формируется Mo_5Si_3 согласно твердофазной реакции, которая протекает в зоне предварительного нагрева перед зоной фронта горения. Однако как только температура превышает температуру плавления Si, расплав кремния диффундирует через Mo_5Si_3 и формирует внешний слой продукта MoSi_2 менее чем за 2 с. Диффузия Si к внутренней твердой границе $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Mo}$ поддерживает образование Mo_5Si_3 . Непрореагированное ядро Mo наблюдалось в продуктах реакции. Аналогичные заключения были получены в других работах [49,50].

Механизм образования MoSi_2 СВС методом также изучался путем закалки фронта горения в жидким азотом и медном блоке [51]. Анализ микроструктуры указывает на то, что формирование дисилицида молибдена протекает через растворение Mo в расплаве кремния с последующим выделением MoSi_2 .

Экспериментальные исследования, проведенные в работе [52], по получению MoSi_2 и $\text{MoSi}_2-\text{Mo}_5\text{Si}_3$ композитов методом СВС показывают, что стехиометрия

исходной смеси $\text{Mo}+\xi\text{Si}$ значительно влияет как на характеристики горения (режим распространения фронта, скорость и температура горения) так и на природу конечных продуктов.

Для увеличения реакционной способности смесей в системе Mo–Si в работах [49,53–55] использовалось механическое активирование (МА) исходных компонентов. В работе [53] было установлено, что активация в течение 10 мин позволяет снизить температуру начала взаимодействия с 820 до 420 °C. Также при данном времени достигается максимум в количестве выделяемого тепла (~2,6 кДж/г). Дальнейшее увеличение продолжительности активирования приводило к образованию MoSi_2 в процессе механической активации.

1.3 Высокотемпературная керамика на основе Mo_5SiB_2

Одним из интенсивно развивающихся современных направлений научных исследований является создание высокотемпературных керамических и композиционных материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации при температуре более 1600 °C, что превышает верхний предел для традиционных никелевых и титановых жаропрочных сплавов [56]. Весьма перспективными в данной области являются материалы на основе силицидов молибдена с высокой температурой плавления, которые обладают высокой прочностью, хорошим сопротивлением ползучести и превосходной стойкостью к окислению при повышенных температурах [39]. В системе Mo–Si, самой высокой температурой плавления (2453 К) обладает соединение Mo_5Si_3 , которое также характеризуется отличной высокотемпературной прочностью, однако, его стойкость к окислению несколько ниже, чем у соединения MoSi_2 [57]. Для существенного увеличения жаростойкости материалов на основе Mo_5Si_3 в диапазоне температур 800–1450 °C в их состав вводят небольшие добавки бора (до 11 ат. %), при этом сохраняется высокое сопротивление ползучести [58]. В работах [59–61] были изучены свойства сплавов в тройной системе Mo–Si–B при варьировании концентраций Si и B в интервалах 9–12 ат.% и 8–20 ат.% соответственно. Показано, что данные материалы

помимо высокотемпературной прочности и стойкости к окислению обладают высокой вязкостью разрушения. Повышение стойкости к окислению связано с образованием соединения Mo_5SiB_2 (T_2), которое приводит к формированию сплошного боросиликатного покрытия, имеющего самовосстанавливающиеся свойства [62].

Впервые фазовые равновесия в системе Mo–Si–B в области богатой Mo были исследованы Nowotny с соавт. [63]. Был построен изотермический разрез исходя из результатов дифракционного рентгена порошковой смеси, отожженной в течение 12 часов при 1600 °C. В ходе исследований было обнаружено тройное стехиометрическое соединение состава Mo_5SiB_2 (T_2). Эта фаза находилась в равновесии с Mo_3Si , Mo_5Si_3 (T_1), Mo_2B , MoB и α -Mo. Дальнейшее исследование области $\text{MoB}-\text{T}_1-(\text{Mo})$ фазовой диаграммы было проведено Perepezko с соавт. [64]. Общие фазовые закономерности между исследованиями [63,64] сопоставимы между собой. Единственное расхождение заключалось в области гомогенности T_2 фазы. Perepezko [64] обнаружил, что T_2 фаза имеет область гомогенности вокруг стехиометрического состава. При этом нестехиометрическая область T_2 фазы обогащена B при соотношении B/Si более 2,0. Кроме того имеется неопределенная степень нестехиометричности по отношению к содержанию Mo. Nunes с соавт. [65] установил, что с понижением температуры, растворимость Mo в T_2 фазе уменьшается. Изменение растворимости Mo в T_2 фазе в зависимости от температуры хорошо согласуется с экспериментальными данными в работе [66], где (Mo) выделялся в качестве осадка в фазе Mo_5SiB_2 .

На основе кривых охлаждения сплавов $\text{Mo}_{0.625}\text{Si}_{0.125}\text{B}_{0.25}$ и $\text{Mo}_{0.72}\text{Si}_{0.1}\text{B}_{0.18}$, Schneibel с соавт. [67] рассчитал, что температура плавления T_2 фазы составляет 2400 K, а конечное затвердевание сплавов в области богатой Mo около 2200 K.

Как выяснилось из литературы, данных о термодинамических свойствах системы Mo–Si–B нет. Используя программное обеспечение ChemSage, Fan с соавт. [68] разработал набор термодинамических параметров для системы Mo–Si–B. В их работе, только T_2 и T_1 фаза были термодинамически смоделированы, а оставшиеся фазы были просто экстраполированы. Фазу Mo_5SiB_2 обрабатывали без учета области

гомогенности открытой Perepezko с соавт. [64]. Исходя из термодинамического описания, расчетная фазовая диаграмма показывает, что T_2 формируется конгруэнтным плавлением, что противоречит экспериментальным наблюдениям [65,69], то есть T_2 фаза формируется по перетектической реакции Жидкость + MoB \rightarrow T_2 . Кроме того, несмотря на доступность обильной экспериментальной информации, проекция ликвидуса не была оптимизирована.

Из литературных сведений [65,70–75] известно, что фаза Mo_5SiB_2 (T_2) в системе Mo–Si–B имеет ряд привлекательных физических свойств при крайне высоких температурах, таких как высокая температура плавления не менее 2200 °C [65], практически изотропный коэффициент термического расширения, высокий модуль Юнга и объемный модуль упругости [70,71], а также отличную высокотемпературную стойкость к окислению [72].

Из тройной диаграммы Mo–Si–B [73] известно, что T_2 находится в равновесии с твердым раствором на основе Mo, и, следовательно, можно получить эвтектическую микроструктуру T_2 –Mo. Двухфазная микроструктура стабильна до 2100 °C, и таким образом, имеется хороший баланс между трещиностойкостью при комнатной температуре, высокотемпературной прочностью и жаростойкостью [76]. Например, скорость ползучести у [021] ориентированного монокристалла при температуре 1500 °C составляет 10^{-8} – 10^{-9} с⁻¹ [70]. Сопротивление ползучести монокристаллических и поликристаллических образцов с T_2 фазой гораздо лучше, чем у базовой конструкционной керамики $MoSi_2$ и Si_3N_4 . При температуре 1300 °C скорость ползучести монокристаллической образца с T_2 фазой и ориентацией [021] на три порядка ниже, чем монокристалла $MoSi_2$ с трудной [001] ориентацией [74].

В работе [77] авторами исследовалось поведение T_2 при окислении, а также изучалось влияние небольших изменений состава сплава на стойкость к окислению. Микроструктура сплава Mo-12.5Si-25B состояла из Mo- T_2 - Mo_3Si эвтектических включений в T_2 матрицу с распределенными в ней отдельными частицами Mo порядка 1 мкм. Микроструктура сплава Mo-14Si-28B состояла из T_2 матрицы с фазами T_1 и MoB в виде включений. Данные по кинетике окисления показали, что стойкость к окислению сплавов Mo-12.5Si-25B и Mo-14Si-28B при температуре 1000

°С очень близки. Однако при температурах 1200 и 1300 °С сплав Mo-14Si-28B имеет лучшую стойкость к окислению, чем Mo-12.5Si-25B. После 10 мин выдержки, у сплавов Mo-12.5Si-25B и Mo-14Si-28B формировался несплошной и пористый оксидный слой, состоящий в основном из кристаллического и аморфного SiO_2 . После 2 часа выдержки, у сплава Mo-12.5Si-25B внешний оксидный слой содержал большие трещины, в то время как сплав Mo-14Si-28B состоял из прочного и непрерывного слоя. После 100 часов испытаний, Mo-12.5Si-25B и Mo-14Si-28B сплавы формировали прочный и непрерывный слой толщиной около 50-75 мкм и 40-45 мкм соответственно. В состав оксидного слоя обоих сплавов входил аморфный SiO_2 и прослойки твердого раствора на основе Mo между оксидным слоем и подложкой. Лучшая стойкость к окислению у сплава Mo-14Si-28B заключалась в образовании прочного и сплошного $\text{B}-\text{SiO}_2$ слоя на начальной стадии окисления.

Сплавы на основе Mo_5SiB_2 могут быть получены с помощью различных методов, таких как литье и электродугового переплава в инертной атмосфере [59,60,65,69,70,73,74,77–79] или порошковая металлургия [80–83] включая горячее прессование, [83–86]. Также имеется ряд работ, в которых используются более современные и перспективные технологии – метод механического легирования (МЛ) [61,75,87] и искрового плазменного спекания (SPS) [88].

Основная задача состоит в том, чтобы получить однофазный сплав T_2 с мелкозернистой, полностью плотной структурой. Технология электродугового переплава многостадийна, требует длительной изотермической выдержки при температурах выше 1600 °С и является очень чувствительной к небольшим отклонениям технологических режимов, приводящим к изменению фазового состава [73]. Еще одна проблема при получении 100 % T_2 фазы заключается с первичным выделением MoB [65]. Даже после изотермического отжига при высоких температурах в течение длительного времени сплавы, полученные дуговым переплавом, с номинальным составом Mo_5SiB_2 все равно содержат промежуточные соединения MoB и Mo_5Si_3 [79]. При механическом легировании реакционной смеси Mo-12.5Si-25B (ат.%) полного образования тройного соединения не происходит

ввиду значительного количества, оставшегося Mo [77]. Последующая температурная обработка приводит к тому, что остаточный Mo преобразуется в многофазные продукты вместо T_2 [87].

Альтернативным методом изготовления керамики на основе T_2 -фазы может быть предложен самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать различные тугоплавкие соединения без высоких энергетических затрат. Метод основан на использовании тепла, выделяющегося при протекании химических реакций в режиме горения между компонентами реакционной смеси. Синтез целевого материала из шихтовой заготовки в режиме горения происходит за $5 \div 10$ с, а продолжительность одного цикла СВС-компактирования составляет не более $10 \div 15$ мин. Осуществление СВС из элементов в смеси Mo–Si–B, рассчитанной на образование 100 % T_2 -фазы (в области, богатой молибденом), при начальной комнатной температуре затруднено в связи с низкой экзотермичностью, тепловой эффект взаимодействия Mo с B и Si составляет менее 1 кДж/г [16,19,38]. Реализовать процесс горения в стационарном режиме позволяет предварительный подогрев шихтовой смеси от внешнего источника энергии.

1.4 Силовое СВС-компактирование перспективных материалов

В настоящее время имеются множество способов получения керамических материалов. Одним из методов является горячее прессование (ГП) [89,90], являющееся разновидностью методов классической порошковой металлургии, представляющее собой совмещение процесса прессования и спекания. Процесс ГП проводится при температурах равных $0,5 \div 0,95$ от температуры плавления основы порошкового материала. Для нагрева порошковой формовки используют, как правило, электрический ток. Наиболее распространенным материалом для изготовления пресс-форм является графит, в том числе силицированный. При сравнительно низких температурах прессования (до $900 \div 1000$ °C) используют металлические пресс-формы из жаропрочных сплавов, например, на основе никеля и молибдена. Также известно применение пресс-форм из тугоплавких оксидов,

силикатов и других соединений. Для предохранения прессуемого материала от окисления применяют защитные среды или вакуумирование.

Также известны и другие методы получения композиционных многокомпонентных материалов, например, горячее изостатическое прессование (ГИП) [91], плазменное искровое спекание (spark plasma sintering – SPS) [88,92].

В отличие от этих методов получения композиционных материалов технология силового СВС- компактирования [14,18,19,93] обладает целым рядом преимуществ. Прежде всего, к ним относится самоочистка продуктов, что обеспечивается высокими значениями температуры, скорости горения и температурным градиентом в волне горения. Это позволяет быстро и эффективно удалять адсорбированные и растворенные легколетучие примеси. Кроме этого, за счет малых характерных времен СВС (единицы секунд) представляется возможным сохранить (без деструкции и испарения) в составе продуктов синтеза заданную концентрацию специально введенных в исходную шихту функциональных легирующих добавок, таких как фосфатные и кальциево-фосфатные соединения и др.

Технология силового СВС- компактирования, развитая в работах И. П. Боровинской, В. И. Ратникова, А. Н. Питюлина, В. Л. Кванина, Н. Т. Балихиной, Е. А. Левашова, успешно применяются сегодня для получения уникальных ответственных изделий [14,19], таких как крупногабаритные твердосплавные изделия в виде валков, пресс-матриц, волок, неперетачиваемые режущие пластины, мишени для магнетронного напыления резистивных пленок, износостойких и коррозионностойких покрытий [7,94], а также покрытий биомедицинского назначения [95], электродные материалы для электроискрового легирования [96–101] и процессов сварки, а также функциональные градиентные материалы (ФГМ) с переменными по объему составом и свойствами [102].

Данный тип технологии заключается в прессовании до практически беспористого состояния шихтовой заготовки после протекания в ней процесса СВС. Помимо прессования внешними силовыми воздействиями также могут быть экструзия [103] или прокатка [104]. В процессе развития и создания технологии

СВС- компактирования были выявлены основные факторы, отвечающие за качество получаемого материала (время задержки, время выдержки, давление подпрессовки и другие). Большое внимание уделено исследованию процесса дегазации, сопутствующего СВС- компактированию. Каждый из этих параметров влияет на структуру и свойства компактного материала.

Достоинством технологии СВС- компактирования является простота процесса, а недостатком – трудность воспроизведения формы, заданной исходной шихтовой заготовке. Весь технологический цикл СВС- компактирования занимает несколько минут от стадии размещения брикета в пресс-форме до стадии извлечения горячего материала. На рисунке 1.3 представлена временная диаграмма процесса силового СВС- компактирования.



Рисунок 1.3 – Временная диаграмма процесса СВС- компактирования

Условием однородности и сохранности заготовки в процессе всего технологического цикла является выполнение следующих неравенств:

$$t_1 \ll t_2; t_2 - t_1 \ll t_p,$$

где t_p – время тепловой релаксации образца.

Условия получения материалов и изделий с наименьшей пористостью при сохранении формы и размеров:

$$t_{3,п.} = t_3 - t_2 = (t_{опт})_1;$$

$$t_b = t_4 - t_3 = (t_{опт})_2,$$

где $t_{3,п.}$ – время задержки прессования; t_b – время выдержки под давлением.

Количественные соотношения характерных времен силового СВС-

компактирования приведены в таблице 1.3.

В настоящее время на практике применяются две схемы проведения процесса силового СВС- компактирования [105].

Первая схема используется для получения тонких заготовок. В ней в качестве среды, передающей давление, используют порошки тугоплавких соединений ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC , BN или чаще всего песок. Данный вид среды играет роль теплоизолятора и выступает в качестве среды, отводящей при горении основной реакционной смеси адсорбированные на поверхности порошковых компонентов газы и легкоплавкие примеси.

Во второй схеме применяют “жесткие” пресс-формы. В них проходит синтез крупногабаритных заготовок, у которых отношение толщины к диаметру заготовки близок к 1 (диаметр больше 50 мм).

Таблица 1.3 – Временные характеристики технологии силового СВС-компактирования [19]

Параметр	Временной диапазон, с
Время инициирования t_1	0,3 ÷ 0,7
Время горения $t_2 - t_1$	0,5 ÷ 15,0
Время задержки прессования $t_3 - t_2$	1 ÷ 10
Время прессования и выдержки под давлением $t_4 - t_3$	30 ÷ 80
Время разгрузки пресс-формы	31 ÷ 20
Общее время процесса	35 ÷ 225

После приложения к продуктам горения внешнего давления прессования происходит уплотнение (усадка), механизм которой определяется составом конечных продуктов синтеза. Наибольшее уплотнение образца будет происходить в случае содержания расплава, по меньшей мере одной из фазовых составляющих. Наличие легкоплавкой металлической связки в составе продуктов синтеза значительно ускоряет процесс скольжения зерен тугоплавкого соединения (карбида, борида, нитрида и др.), а расплав в этом случае выполняет роль смазки [19]. Если в

процессе горения жидкую фазу не образуется и исходные реагенты и продукты синтеза находятся в твердом агрегатном состоянии (пример $\text{Mo} + \text{B} \rightarrow \text{MoB}$), то уплотнение возможно только за счет скольжения боридных зерен и исчезновения пор за счет диффузии. При компактировании продукта синтеза, который некоторое время находится в твердом, но вязкопластичном состоянии (пример $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$), уплотнение осуществляется в несколько стадий: 1) скольжение зерен; 2) пластическая деформация или течение по механизму межзеренного проскальзывания; 3) диффузионное залечивание пор [106].

В работах Е. А. Левашова с соавторами [107,108] на системах $\text{Ti}-\text{C}-\text{Ni}$ и $\text{Ti}-\text{C}-\text{Cr}-\text{Ni}$ показано, что ультразвуковое воздействие в процессе СВС-компактирования приводит к уменьшению размеров карбидных зерен, снижению дисперсии твердости по объему твердосплавной заготовки, увеличению предела прочности на изгиб.

1.5 Катоды-мишени для ионно-плазменного напыления покрытий

Использование керамических многокомпонентных катодов-мишней, полученных по технологии силового СВС-компактирования, позволяет существенно расширить возможности метода магнетронного распыления. Основное отличие процесса распыления данных мишеней от отдельных металлических состоит в том, что в первом случае перенос вещества осуществляется однородным потоком металлических и неметаллических атомов и ионов. При этом все необходимые для формирования покрытия элементы, в том числе неметаллические элементы, такие как C , O , N , P , могут распыляться из одной мишени.

В России значительный успех в этом направлении обеспечили работы научных коллективов под руководством профессоров И. П. Боровинской и Е. А. Левашова. Среди зарубежных стран подобные работы ведутся в Японии, США и Китае. СВС-прессованные материалы на основе тугоплавких соединений успешно используются для изготовления распыляемых многокомпонентных мишеней при нанесении функциональных покрытий, магнетронным методом [29,109–117].

Результаты данных исследований показывают возможность получения катодов-мишеней на основе карбидов, боридов и силицидов переходных металлов методом СВС-компактирования в условиях, необходимых для получения продуктов с наименьшей пористостью.

В работе [109] получены компактные керамические материалы на основе $M_{n+1}AX_n$ фаз в системе $Ti_{2-x}Cr_x-Al-C$, где $X = 0, 0,5, 1, 1,5$ и 2 . Установлено, что наибольшее (96–98 %) содержание $M_{n+1}AX_n$ фазы достигалось в образцах, соответствующих стехиометрическому составу Ti_2AlC и Cr_2AlC , в которых присутствовал только один основной элемент – титан или хром. Наибольшим отличием по фазовому составу, по сравнению с другими исследуемыми материалами в системе $Ti-Cr-Al-C$, обладали продукты синтеза при $X = 1$. Основной фазой являлся TiC (66 %) также в образце имелось небольшое количество фазы $(Cr,Ti)_2AlC$ (8 %), которая, вероятно, образовалась в результате химического взаимодействия промежуточных фаз карбида титана и алюминида хрома, образовавшихся на стадии первичного структурообразования. Помимо этого в конечных продуктах синтеза присутствовали интерметаллиды Cr_4Al_9 и Cr_2Al в количестве 20 % и 6 % соответственно. Максимальное значение скорости горения (2,1 см/с) наблюдалось при синтезе Ti_2AlC . Введение в состав смеси порошка Cr до соотношения $Ti:Cr = 1:1$ вело к снижению скорости горения до 0,9 см/с.

В работе [110] исследованы макрокинетические особенности протекания СВС-реакции в системе $Ti-B-Si-Al$. Шихта готовилась согласно уравнению реакции: $X(Ti + 2B) + (70-X)(5Ti + 3Si) + 30(Ti + Al)$, где $X = 40, 50$ и 60 . Показано, что при увеличении количества реагентов $Ti + 2B$ в исходной шихте возрастает скорость распространения волны горения. Содержание фазы $TiAl$ в продуктах реакции значительно ниже расчетных значений, что, по-видимому, связано с переходом части зашихтованного алюминия и титана в подрешетку Ti_5Si_3 и образованием трудноидентифицируемых фаз типа Ti_2AlN . По технологии силового СВС-компактирования были синтезированы керамические мишени различных размеров состава $TiB_2-Ti_5Si_3-TiAl-Ti_2AlN$, предназначенные для магнетронного напыления наноструктурных многофункциональных покрытий.

В работе [111] были полученные керамические материалы на основе соединений TiC_xN_y , Ti_5Si_3 и $TiAl_3$ из реакционных смесей в системе $Ti-Al-Si_3N_4-C$. Исходные компоненты рассчитывались по следующей формуле: $X(TiAl_3) + (100-X)(0,448TiC_{0,5} + 0,552(Ti_5Si_3 + 4AlN))$, где $X = 10, 20, 28,1$ и 40 .

Расчетное значение адиабатической температуры горения уменьшалось с 2309 К до 1733 К с ростом параметра зашихтовки X . По результатам термодинамических расчетов было получено, что в процессе СВС происходит полное превращение нитрида кремния – он распадается на элементы, которые вступают в реакцию с титаном, формируя нитридную и силицидную фазу. При $T_0 = 293$ К инициировать горение удалось лишь в смесях составов $X = 10\%$ ($T_r = 1906$ К, $U_r = 0,29$ см/с) и 20% ($T_r = 1823$ К, $U_r = 0,26$ см/с). Горение протекало в автоколебательном режиме. По результатам рентгенофазового анализа получено, что в образцах с параметром зашихтовки равным $10, 20$ и $28,1\%$ преобладающей фазой является карбонитрид титана TiC_xN_y , который образуется в результате химического взаимодействия титана с углеродом и азотом, выделяющимся при разложении нитрида кремния, при этом его содержание снижается с 55 до 39% с ростом параметра зашихтовки. Помимо этого в составе продуктов зафиксированы фазы интерметаллида и силицида титана ($TiAl_3$ и Ti_5Si_3). В образце при $X = 28,1\%$ присутствует фаза сложного двойного карбида Ti_3SiC_2 в количестве 10% , образование которого, вероятно, связано с взаимодействием промежуточной фазы карбида титана с силицидом титана в зоне догоорания при остывании продуктов синтеза. Фазовый состав продуктов синтеза при $X = 40\%$ также включал в себя интерметаллид $TiAl_3$ в количестве 39% и фазы Ti_5Si_3 и TiC_xN_y в количестве 13 и 9% соответственно. Увеличение параметра зашихтовки от 10 до 40% приводило к снижению доли керамических фаз TiC_xN_y и Ti_5Si_3 и увеличению доли металлической фазы $TiAl_3$.

В работе [112] приведены результаты исследований по синтезу в режиме горения биосовместимых компактных композиционных материалов танталсодержащих мишеней-катодов, полученных по технологии силового СВС-компактирования из смеси состава $Ti-Ta-C-Ca_3(PO_4)_2$ и предназначенных для ионно-плазменного напыления наноструктурных биосовместимых покрытий.

Показано, что увеличение относительной доли смеси Ta + C не приводит к заметному изменению скорости горения. В исследуемой системе зарегистрированы температурные профили с двумя максимумами тепловыделения, свидетельствующие о протекании параллельной и последовательной химических реакций образования карбидов титана и тантала. При увеличении относительной доли смеси Ta + C и начальной температуры происходило слияние этих двух максимумов. Стадийное горение переходило из режима отрыва в режим слияния. Состав продуктов синтеза представлял собой двойной карбид (Ti,Ta)C и незначительное количество фаз Ti_3PO_x , $CaTiO_3$, CaO . Увеличение относительной доли смеси Ta + C приводило к измельчению карбидного зерна и снижению относительной плотности.

В работе [115] изучена макрокинетика СВС-процессов в системе Ti–B–Si. Показано, что скорость горения увеличивается с ростом удельной доли (Ti + 2B) в шихте. Проведен расчет адиабатической температуры горения смесей для трех случаев: параллельные химические реакции TiB_2 и Ti_5Si_3 ; последовательные химические реакции с ведущей ролью образования TiB_2 в зоне горения и Ti_5Si_3 в зоне догорания; протекание лишь одной реакции боридообразования, в которой кремний выступает в роли теплового балласта. По технологии силового СВС-компактирования изготовлены однородные и двухслойные функциональные градиентные мишени различного состава для магнетронного распыления. Показано, что независимо от состава рабочего слоя мишени образуются сравнительно широкие, до 1–2 мкм, переходные зоны между рабочим слоем и подслоем $TiC–TiB_2$. Данный факт позволил получить компактные высококачественные мишени с различным содержанием фаз TiB_2 , Ti_5Si_3 , Si.

В работе [29] исследовалась макрокинетика процесса горения предварительно механически активированных реакционных смесей системы Ti–Cr–B, а также возможность получения по технологии СВС-компактирования компактных керамических материалов. Содержание хрома составляло 30 и 40 вес.% при постоянном соотношении титана и бора равным 6,14. Было отмечено, что для неактивированных смесей наблюдается линейная зависимость между температурой

горения ($\sim 1650 \div 1750$ К) и температурой подогрева шихты ($\sim 250 \div 550$ К). Показано, что при данных температурах взаимодействие реагентов идет по твердофазному механизму. В механоактивированных смесях в области температур от комнатной до 450 К повышение начальной температуры практически не сказывается на температуре горения. В результате МА происходит увеличение содержания кислорода в шихте в связи, с чем возрастает роль газотранспортного переноса бора к поверхности металла, и лимитирующей стадией взаимодействия металла с бором становится реакционная диффузия. В продуктах горения шихты Ti–Cr–B методом рентгенофазового анализа установлено образование тройных соединений типа $\text{Cr}_4\text{Ti}_9\text{B}$ и CrTi_2B_2 .

В работе [118] предложен механизм формирования функционально-градиентных материалов (ФГМ), получаемых методом СВС-компактирования. При получении ФГМ образца происходит разделение во времени стадии синтеза пористого каркаса из тугоплавкого соединения и пропитки его металлической связкой. Таким образом, исходный образец представляет собой набор чередующихся слоев реакционной смеси и связки. После инициирования фронт горения распространяется по образцу и под действием капиллярных сил образующийся металлический расплав впитывается в пористый каркас. Далее осуществляется прессование конечного продукта до компактного состояния. Полученный материал отличается тем, что содержание связки изменяет яро толщине образца.

За последние несколько лет с помощью технологии силового СВС-компактирования были получены различные мишени-катоды включая многослойные и функционально-градиентные на основе карбидов, боридов, силицидов, нитридов, оксидов. Данные СВС-мишени прошли успешные испытания в установках разных типов – в магнетронных системах прямого тока, высокочастотных и импульсных магнетронных системах, магнетронных системах с дополнительной индуктивно-связанной плазмой, дуговых испарителях. На ряд ФГМ мишеней, успешно применяемых для напыления функциональных и многофункциональных покрытий (таблица 1.4), оформлен патент [119].

Таблица 1.4 – Мишени-катоды для технологии магнетронного распыления

Рабочий распыляемый слой мишени и продукты синтеза	Промежуточный слой мишени и продукты синтеза
Ti–Si (Ti ₅ Si ₃ , Ti)	Ti–B (TiB, Ti)
Ti–Si ₃ N ₄ (TiN, Ti ₅ Si ₃)	Ti–B–Si ₃ N ₄ (TiB, Ti, TiN, Ti ₅ Si ₃)
Ti–BN (TiB ₂ , TiN)	Ti–BN–B (Ti, TiB, TiB ₂ , TiN)
Ti–C–CaO (TiC, CaO)	Ti–B (TiB, Ti)
Ti–C–ZrO ₂ (TiC, ZrO ₂)	Ti–B (TiB, Ti)
Ta–C (TaC)	Ti–C (TiC, Ti)
Nb–Ti–B (TiB ₂ , NbB ₂)	Ti–B (TiB, Ti)
Cr–B–AlN (CrB ₂ , AlN)	Ti–B (TiB, Ti)
Ti–Si–CaO (Ti ₅ Si ₃ , CaO)	Ti–Ni (TiNi)
Ti–B–Al ₂ O ₃ (TiB ₂ , Al ₂ O ₃)	Ti–C (TiC, Ti)
Ti–C–TiO ₂ –CaO (TiC, CaTiO ₃)	Ti–B–C–TiO ₂ –CaO (TiB, Ti, TiC, CaTiO ₃)
Ti–C–Ca ₃ (PO ₄) ₂ (TiC, Ca ₃ (PO ₄) ₂)	Ti–B–C–Ca ₃ (PO ₄) ₂ (TiB, Ti, TiC, Ca ₃ (PO ₄) ₂)
Ti–C–Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (TiC, Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)	Ti–B–C–Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (TiB, Ti, TiC, Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)

Типичными примерами применения жаропрочных покрытий являются процессы, при которых рабочие температуры достигают 1000 и более градусов. Например, режущий инструмент для высокоскоростной обработки [5] или лопатки турбин для электростанций, двигателей самолетов, а также различных частей (передняя кромка крыла, сопла и т.д.) скоростных самолетов, ракет, многоразовых ракета-носителей, которые подвергаются действию экстремальных температур до 2000 °С [6]. Основными факторами использования покрытий для перечисленных выше применений являются существенная экономическая выгода и благоприятное влияние на экологию вследствие сокращения выбросов токсичных и агрессивных химических реагентов в атмосферу. Следовательно, существует серьезная

потребность в разработке новых твердых защитных покрытий, обладающих высокой термической стабильностью и жаростойкостью (способностью защищать подложку от окисления и воздействия внешней среды) при температурах 1000 и выше градусов.

Достаточно большое количество работ, проделанных за последние 10 лет, посвящено стойкости к окислению покрытий CrSiN, CrAlN или CrAlSiN [120–127]. В работе [120] исследовалось влияние Si на структуру и свойства покрытия CrN, осажденные с помощью дугового испарения на твердосплавные подложки. Соотношение $Si/(Cr+Si)$ изменялось в пределах от 0 до 15 %, что существенно влияло на свойства покрытий. Все исследуемые покрытия Cr–Si–N состояли из нанокристаллических зерен CrN, причем при увеличении концентрации кремния размер кристаллитов уменьшался. При малом содержании кремния покрытия обладали столбчатой структурой, которая с увеличением концентрации кремния становилась плотнее. Механические свойства также увеличивались с ростом концентрации кремния и достигали максимальных значений (твердость 26 ГПа, модуль Юнга 430 ГПа) при содержании кремния 6 ат. %, после чего наблюдалась деградация свойств. Серия отжигов, проведенных на воздухе, показала, что покрытия Cr–Si–N обладают великолепной стойкостью к окислению, которая сильно зависит от морфологии и их химического состава. Лучшей стойкостью к окислению обладали покрытия с наибольшей твердостью и средним содержанием кремния 6 ат.%, для которых появления оксида хрома (кристаллического) не было обнаружено даже при 1000 °C.

L. Wang с соавторами [122] осаждали нанокомпозиционные покрытия CrAlN с различным содержанием алюминия с помощью магнетронного распыления мишеней Cr и Al в реакционной газовой смеси. Покрытия обладали уникальной аморфно-кристаллической нанокомпозиционной микроструктурой с 5 нм кристаллитами, равномерно распределенными в аморфной матрице. По сравнению с CrN, CrAlN обладали меньшими кристаллитами и более плотной структурой, более высокой твердостью (33,4 ГПа максимум) и износостойкостью. Полученные результаты также согласуются с [123]. В этой работе стойкость покрытий к

окислению оценивалась в диапазоне от 400 до 900 °С. Структурные изменения, происходившие при нагреве, были изучены с помощью микрорамановской спектроскопии. Было установлено, что покрытия CrN окислялись уже при 600 °С, в то время как для покрытий, легированных алюминием, образования оксидов не обнаружено даже при 800 °С. После отжига на 700 °С покрытия CrN обладали твердостью не более 7,5 ГПа, а CrAlN- 22,5 ГПа. Также покрытия CrAlN продемонстрировали лучшую по сравнению с CrN коррозионную стойкость в растворе 3,5 % NaCl.

На сегодняшний день существует большое количество статей, посвященных последующему легированию покрытий CrAlN кремнием. Так, небольшое количество кремния позволяет существенно уменьшить размер кристаллитов, изменить фазовый состав и улучшить механические свойства [124,125]. В системах CrAlSiN кремний сегрегирует по границам зерен с образованием аморфного Si_xN_y , что приводит к формированию нанокомпозиционной структуры, ответственной за высокую твердость покрытий (даже при уменьшении внутренних напряжений) и высокую жаростойкость. Было установлено, что покрытия CrAlSiN обладают превосходной жаростойкостью и превосходят по этому параметру покрытия CrAlN [126]. В [127] S.K. Tien с соавторами показали, что зернограничная фаза Si_3N_4 обладает лучшей жаростойкостью по сравнению с CrAlN, и, следовательно, скорость окисления оксида кремния является определяющим фактором в процессе окисления.

Отдельно необходимо рассмотреть влияние добавок бора на структуру и свойства покрытий на основе нитридов переходных металлов. Так, в работе [128] проводились систематические исследования влияния бора на структуру и свойства покрытий Al–Cr–N, полученных с помощью дугового испарения. Содержание бора в мишенях варьировалось между 10 и 30 ат.-% при постоянном соотношении Al/Cr равным 1,8. Все покрытия обладали ГЦК структурой, на текстуру и размер зерен которой сильно влияло содержание бора. Кубическая фаза представляла собой твердый раствор Al–Cr(B)–N, аморфная - BN_x . Твердость покрытий, легированных бором, была намного выше, чем у Al–Cr–N несмотря на снижение остаточных напряжений. В [129] твердость нанокомпозиционных покрытий CrAlN/18%BN была

на 30% выше, чем у покрытий, не легированных бором, и достигала максимум 50 ГПа после отжига на воздухе при 800 °C. Это объясняется тем, что на поверхности образуется тонкий оксидный слой (~40 нм) Al_2O_3 совместно с исчезновением аморфного BN из поверхностного слоя. При этом в случае отжигов при 800 °C в атмосфере азота или аргона, твердость покрытий практически не менялась.

Для защиты композитов на основе $\text{SiC}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ часто применяют покрытие $\text{Mo}-\text{Si}-\text{B}$ [130–132]. В работе [132] проводили изотермические отжиги образцов при температурах 800 и 1500 °C в сухом воздухе в течение 15 часов. Убыль массы для непокрытого $\text{SiC}-\text{C}$ во время отжигов составлял порядка 40–51%, в то время как образцы с покрытием продемонстрировали потери массы на уровне 1 % при тех же условиях. Авторы варьировали содержание бора от 0 до 20 вес.% в покрытии $\text{Mo}-\text{Si}-\text{B}$, осажденном на $\text{SiC}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ композиты. С увеличением содержания бора в покрытии от 0 до 20 вес.% стойкость покрытий к окислению возросла при 900 и 1600 °C с последующим снижением. Многослойное покрытие с внутренним слоем SiC и трехслойным $\text{Si}-\text{Mo}-\text{B}$ имело высокую стойкость к окислению в широком диапазоне температур из-за оптимальной микроструктуры. Испарение оксида молибдена и боросиликатного стекла при 1600 °C является основным источником потери массы.

В работе [133] авторами проводилось изучение микроструктурных изменений и процесса окисления покрытий $\text{Mo}-\text{Si}-\text{B}$, полученных плазменным напылением на композиционные подложки $\text{Mo}-\text{ZrC}$ при низком давлении. Фазовый состав полученных покрытий не отличался от состава исходных порошков: Mo_5Si_3 , Mo_3Si и Mo_5SiB_2 . Процесс окисления покрытия $\text{Mo}-\text{Si}-\text{B}$ демонстрирует быструю убыль массы, за которой следует небольшой прирост массы при температуре 1400 °C в среде $\text{Ar}+20\%\text{O}_2$. Образование плотного боросиликатного стекла на поверхности, обладающего хорошей адгезией к основному слою, защищает покрытие от дальнейшего окисления при 1400 °C.

Таким образом, для жаростойких покрытий, полученных методом магнетронного распыления, очень важна плотная, мелкозернистая структура, обеспечивающая диффузию оксидообразующих элементов к поверхности, но

препятствующая диффузии кислорода внутрь покрытия и элементов из подложки. Легирование покрытий такими функциональными элементами, как Al, Cr, Mo, Si, В позволяет реализовать как необходимую микроструктуру получаемых материалов, за счет несмешиваемости с основной фазой или образования твердых растворов, так и образовывать в условиях повышенных температур плотные оксиды, препятствующие дальнейшей диффузии кислорода и обладающих великолепной адгезией к основному слою покрытия.

В этой связи в диссертационной работе ставятся следующие основные задачи:

1. Анализ кинетики и механизмов горения в системах Mo–Si–В и Cr–Al–Si–В. Экспериментальное исследование закономерностей влияния начальной температуры и состава реакционных смесей на макрокинетические характеристики процесса;
2. Изучение стадийности химических превращений и механизмов фазо- и структурообразования в волне горения исследуемых СВС- систем;
3. Изготовление компактных керамических материалов по технологии силового СВС- компактирования в условиях квазизостатического сжатия, а также проведение комплексных исследований фазового состава, структуры и свойств полученных материалов.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные порошки и реакционные смеси

В СВС- технологиях используемый материал представляет собой экзотермичную смесь порошковых компонентов в насыщенном или спрессованном состоянии. В данной работе при составлении реакционных смесей различных составов в исследуемых системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B использовали порошки следующих марок: молибден ПМ-99,95, хром ПХ-1С, алюминий АСД-1, кремний, полученный размолом монокристаллов КЭФ-4.5 ориентации 100, черный аморфный бор Б-99А. Характеристики исходных компонентов представлены в таблице 2.1.

Перед смешением все исходные порошки просушивались для удаления влаги в сушильном шкафу при температуре не ниже 90 °С. Время сушки порошков составляло 24 часа. Дозировка компонентов шихты осуществлялась на технических весах марки ВЕСТА В1505 с точностью 0,01 г.

В таблице 2.2 приведены исследуемые составы шихтовых смесей для системы Mo–Si–B; состав 1 готовился из расчета образования двухфазного продукта, содержащего 80Mo₅SiB₂–20MoB (ат.%), состав 2 готовился из расчета образования продукта 60MoSi₂–40MoB (ат.%), состав 3 рассчитывался на образование 100 % соединения Mo₅SiB₂ (T₂-фазы). Данные составы обеспечивают требуемый элементный состав продуктов синтеза для дальнейшего их магнетронного распыления. Помимо этого они являются перспективными в качестве конструкционной керамики для высокотемпературных применений.

Исходные порошковые компоненты для системы Mo–Si–B смешивали в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) объемом 3 литра в течение 8 ч с применением твердосплавных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1/8.

Составы реакционных смесей в системе Cr–Al–Si–B (таблица 2.3) с различным соотношением между Al и B рассчитывались в предположении полного

химического превращения исходных реагентов на образование соединений CrB, Cr₅Si₃, Cr₄Al₉. Данные составы обеспечивают требуемый элементный состав продуктов синтеза для дальнейшего их магнетронного распыления.

Стоит отметить, что в системах Cr–Si и Cr–Al соединения Cr₅Si₃ и Cr₄Al₉ имеют наибольший тепловой эффект образования $-\Delta H_0^{298}$ равный 326,6 и 135,7 кДж/моль [14] соответственно, что весьма важно для протекания СВС процесса. Энталпия образования диборида хрома CrB₂ ($-\Delta H_0^{298} = 126,4$ кДж/моль) несколько выше таковой по сравнению с моноборидом CrB ($-\Delta H_0^{298} = 105,2$ кДж/моль) [134], а также диборид обладает максимальной температурой плавления и лучшими показателями жаро- и термостойкости среди соединений в системе Cr–B [135].

Для системы Cr–Al–Si–B реакционные смеси готовили в ШВМ объемом 3 литра в течение 8 ч с применением твердосплавных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1/8. Для предотвращения налипания алюминия на шары и стенки барабана применялось мокрое смешение в изопропиловом спирте. После этого смешивания каждая шихта просушивалась в герметичном циклоне с конденсатосборником пара при температуре не менее 100 °C в течение 24 часов.

Таблица 2.1 – Характеристики исходных порошков для приготовления реакционных смесей

Материал	Марка порошка	Средний размер частиц, мкм
Молибден (Mo)	ПМ-99,95 (ТУ 14-22-160-2002)	2–10
Хром (Cr)	ПХ-1С (ГОСТ 5905)	менее 140
Алюминий (Al)	АСД-1 (ТУ 48-5-226-87)	менее 30
Кремний (Si)	КЭФ-4.5 (ГОСТ 19658)	менее 63
Бор (B)	Б-99А (ТУ 1-92-154-90)	1–5

Таблица 2.2 – Составы реакционных порошковых смесей в системе Mo–Si–B

Состав	Mo		Si		B	
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%
1	90,5	60,0	4,4	10,0	5,1	30,0
2	74,1	40,0	21,7	40,0	4,2	20,0
3	90,6	62,5	5,3	12,5	4,1	25,0

Таблица 2.3 – Составы реакционных порошковых смесей в системе Cr–Al–Si–B

Состав	Cr		Al		Si		B	
	Вес, %	Ат., %	Вес., %	Ат., %	Вес., %	Ат., %	Вес., %	Ат., %
4	69,4	44,0	8,1	9,9	12,0	14,1	10,5	32,0
5	65,8	44,4	16,2	21,1	12,0	15,0	6,0	19,5
6	63,4	44,7	21,6	29,4	12,0	15,7	3,0	10,2

2.2 Расчет адиабатической температуры горения

Термодинамический анализ дает возможность оценить максимальную температуру горения, а также тенденцию изменения состава продуктов горения при изменении состава исходной шихты. Поэтому перед проведением экспериментальных исследований предварительно проводили термодинамический расчет для каждого состава в каждой отдельной системе.

Расчеты проводились в предположении идеальности компонентов смеси, адиабатичности процесса и равновесности химических и фазовых превращений (т.е. термодинамические функции энталпия, энтропия, теплоемкость – не зависели от давления). В расчетах также не было учтено количество теплоты, выделяющееся при взаимном растворении конечных жидкофазных продуктов друг в друге.

Расчет адиабатической температуры горения, а также равновесный состав продуктов синтеза, велся на ПК с использованием программы "Thermo", разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) в Черноголовке. Методика расчетов подробно

описана в работах [15,136,137].

2.3 Методики измерения температуры и скорости горения, расчет эффективной энергии активации

Для исследования температуры и скорости распространения фронта горения, а также динамики волны СВС использовалась лабораторная установка, представленная на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Реакционная камера для лабораторного исследования процессов СВС

Процесс горения изучали в лабораторном реакторе по общеизвестной методике, описанной в работах [14–19]. Методом двухстороннего прессования в стальной разборной пресс-форме из шихты формовали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 16÷20 мм, относительная плотность брикетов составляла 55÷60 %. Образец устанавливался на подставку из нитрида бора (BN), снизу к нему подводилась вольфрамо-рениевая термопара BP5/BP20, для установки которой в образце просверливали отверстие глубиной ~5 мм и диаметром 2 мм. На расстоянии ~10 мм вокруг поверхности образца крепилась молибденовая печь с

прорезью для фиксирования процесса СВС, которая подключалась к электрическому блоку питания. Сверху образец поджимался вольфрамовой (W) спиралью, от которой инициировалось горение. Подставку с образцом помещали в камеру, из которой затем форвакуумным насосом откачивался воздух и после отключения насоса, камера заполнялась аргоном (Ar) из баллона. При помощи молибденовой печи образце подогревался до нужной температуры, которая контролировалась при помощи установленной ранее термопары. После выключения нагрева включалась запись на видеомагнитофоне, на который шел сигнал со скоростной видеокамеры «Panasonic WVBL600», обеспечивающей 15-кратное увеличение изображения. При помощи блока питания вольфрамовая спираль нагревалась и поджигала образец. Одновременно с этим на компьютере запускалась программа, которая считывала данные с термопары и далее строила график зависимости температуры от времени. Следует отметить, что погрешность высокотемпературных термопарных измерений в волне СВС составляет примерно 10÷50 град [15].

Изменяя температуру горения (с помощью предварительного подогрева исходной смеси или путем разбавления этой смеси инертным продуктом) и измеряя скорость распространения волны горения, можно определить важнейшую кинетическую характеристику процесса – эффективную энергию активации ($E_{\text{эфф}}$). Как правило, полученное значение $E_{\text{эфф}}$ сопоставляют с каким-либо элементарным процессом, который, как полагают, лимитирует скорость реакции и скорость тепловыделения [15–17,19].

Для определения эффективной энергии активации процесса широко применяется формула 2.1:

$$U \approx C \cdot \exp(-E_{\text{эфф}}/2 \cdot R \cdot T_r) \quad (2.1)$$

где $C \approx (2 \cdot Q \cdot \lambda \cdot k_0 \cdot R / E_{\text{эфф}})^{0,5} \cdot 1/c_p$ – функция, слабо зависящая от температуры по сравнению с экспонентой, приближенно (в ограниченном температурном интервале) ее можно считать константой.

Прологарифмировав выражение (2.1), получаем формулу 2.2:

$$\ln(U/T_r) = \text{const} - E_{\text{эфф}}/2 \cdot R \cdot T_r \quad (2.2)$$

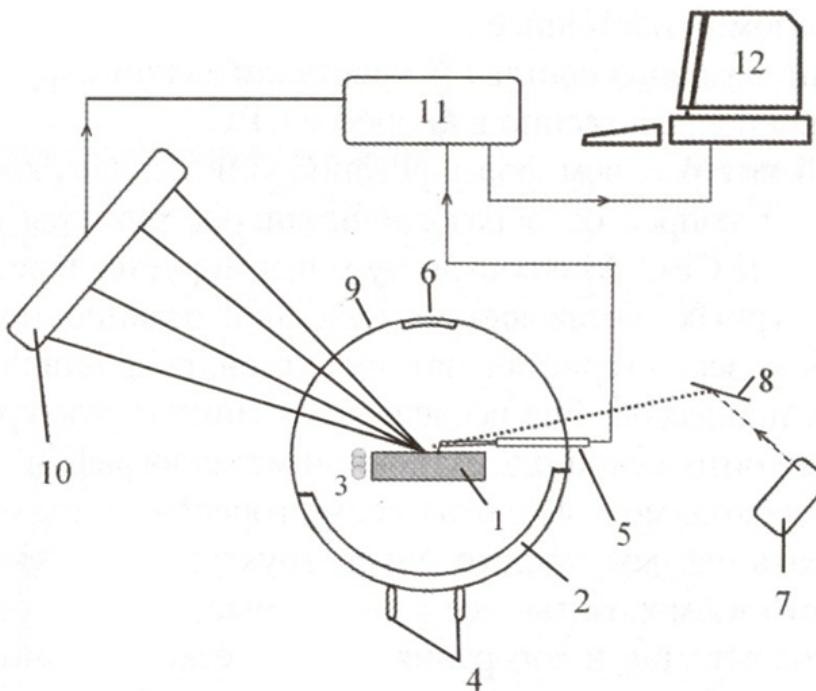
Отсюда видно, что зависимость $\ln(U/T_r)$ от $1/T_r$ линейная и тангенс угла наклона этой прямой равен $E/2R$. Тогда эффективная энергия активации может быть рассчитана по формуле 2.3:

$$E_{\text{эфф}} = 2 \times R \times \operatorname{tg}\alpha \quad (2.3)$$

где: R – универсальная газовая постоянная, а $\operatorname{tg}\alpha$ определяется графически по углу наклона кривых, исходя из результатов спрямления зависимостей U_r/T_r от $1/T_r$ в логарифмических координатах [15–17,19].

2.4 Динамическая дифрактография рентгеновского излучения

Для определения стадийности фазовых превращений в волне горения использовался метод динамического рентгенофазового анализа на дифрактометре рентгеновского излучения. Данный метод позволяет в режиме реального времени исследовать процессы фазообразования на всех этапах горения, начиная с прогрева исходной прессовки и заканчивая охлаждением продукта, с разрешением по времени от нескольких секунд до десятых долей секунды (рисунок 2.2). Сущность метода заключается в регистрации в широком угловом диапазоне дифракционной картины от кристаллических фаз образца, за время сопоставимое со временем протекания фазовых превращений, проходящих в волне горения.



1 – образец, 2 – реакционная камера, 3 – спираль поджига, 4 – вход и выход газа (He), 5 – термопара, 6 – кварцевое окно, 7 – источник излучения (рентгеновская трубка), 8 – монохроматор, 9 – бериллиевое окно, 10 – линейный детектор, 11 – интерфейсный блок, 12 – компьютер

Рисунок 2.2 – Схема эксперимента по динамической рентгенографии процесса СВС

Максимальное быстродействие метода возможно при использовании синхротронного излучения [138], однако подобные эксперименты довольно дороги и ограничиваются необходимостью использования такого далеко не всегда доступного «прибора», как синхротрон. В настоящей работе источником рентгеновских лучей служила стандартная рентгеновская трубка типа БСВ мощностью 2,5 кВт с высоковольтным источником питания ВИП-50-60 [139]. Исследование проводилось на медном излучении ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) с использованием графитового монохроматора. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга-Брентано, в которой фокусирующий первичный пучок направлен на боковую поверхность образца. Образец помещался в реакционную камеру, имеющую окна для прохода рентгеновских лучей и установленную на гониометре. Горение проводилось в среде гелия (He) при давлении 1.5–2 атм. Коллимированный

пучок направлялся на центр образца под углом $\sim 20^\circ$ и освещал площадку сечением $2 \times 10 \text{ мм}^2$. Для покадровой съемки рентгенограмм использовался однокоординатный позиционно-чувствительный детектор ЛКД-41, интерфейсный блок КАМАК и компьютер [140]. Экспозиция кадров в зависимости от исследуемой системы варьировалась от 0,25 до 1 с. Угловой интервал регистрации дифракционной картины составлял $25^\circ - 65^\circ$ (1024 канала детектора) в шкале 2θ , что обеспечивало фиксацию сильных дифракционных линий исходных и образующихся фаз [141]. В зависимости от исследуемой системы проводилась предварительная юстировка и эталонирование детектора по известному угловому положению линий исходного Mo или Cr.

2.5 Методика остановленного фронта горения (ОФГ) закалкой в медном клине

Для исследования микроструктурных превращений проводили «закалку» волны горения, чтобы зафиксировать промежуточные микроструктуры в разных зонах волны. Одними из первых таких методов были погружение горящего образца в жидкий аргон [142] или, направив на него сильную струю воды [143]. Однако, как показали эксперименты, скорость охлаждения в данных экспериментах невелика из-за образования вокруг раскаленного образца после его погружения в жидкий аргон слоя газообразного аргона с низкой теплопроводностью. Поэтому закалка в сжиженных газах или других жидкостях позволяет останавливать сравнительно медленные процессы структурообразования.

В настоящей работе закалку образцов проводили в медном клине. Данный способ основан на постепенном увеличении теплопотерь по мере продвижения фронта горения через образец. Таким образом удается достичь скоростей закалки в несколько тысяч градусов в секунду, время закалки при этом составляет десятые доли секунды [144,145].

Установка для проведения закалки представляла собой массивный медный блок с отверстием в форме клина (рисунок 2.3). По форме клин представлял собой призму, в основании которой лежит равнобедренный треугольник. Меняя угол

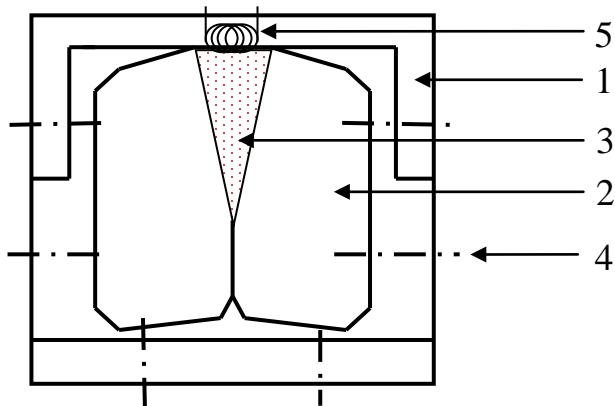
раствора клина α (таблица 2.4), можно регулировать уровень теплопотерь, тем самым добиваться нужной скорости охлаждения (чем меньше угол α , тем выше скорость охлаждения). При формировании образца стальной клин служит прессующим пуансоном, поэтому подготовленный для закалки образец имеет ту же геометрическую форму, что и клин, и те же параметры треугольника при основании (рисунок 2.4).

После выбора необходимых габаритов клина, осуществлялась калибровка медной формы с помощью стального клина, который вставлялся в отверстии медного блока и фиксировался при помощи болтов, расположенных на корпусе (рисунок 2.3).

Затем стальной клин извлекался из формы, и в образовавшееся отверстие засыпалась реакционная смесь. Контроль равномерности засыпки порошка по длине отверстия осуществлялся визуально. Стальной клин снова вставлялся в раствор медного блока, и вся форма переносилась под механический пресс, где проводилось прессование. После прессования медный блок с образцом переносился к установке для инициирования процесса горения. Затем к верхнему, широкому краю образца подводилась спираль поджига и инициировалось горение. СВС- волна распространялась сверху вниз и затухала, не дойдя до нижнего края (ребра) клина.

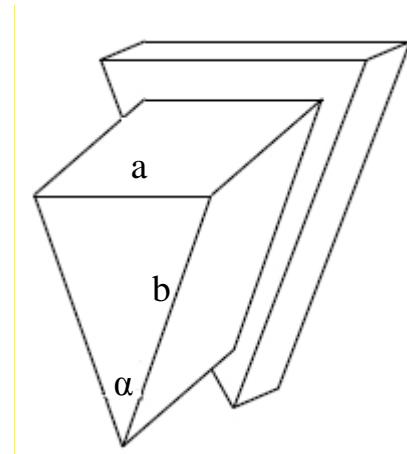
Таблица 2.4 — Параметры клина

Номер клина	a, мм	b, мм	α°
1	14	59	14
2	9	57	10
3	5	55	6



1-стальная форма; 2-медный клин; 3-шихта; 4-фиксирующие болты;
5-поджигающая спираль

Рисунок 2.3 – Общий вид клиновой формы



a — основание треугольника; b — боковая сторона;
 α — угол при вершине (угол раствора клина)

Рисунок 2.4 – Стальной клин

2.6 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ излучения. Съемку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов $2\theta = 10\div110^\circ$, шаг съемки составлял $0,1^\circ$, экспозиция на точку съемки – 4 с. [146]. Для монохроматизации излучения использовался графитовый монохроматор. Обработка результатов проводилась в автоматическом режиме с использованием картотеки JCPDS и специального пакета программ, разработанного на кафедре физического материаловедения МИСиС [147]. Относительная ошибка определения объемных долей фаз составляла $5\div10\%$, периоды решетки измерялись с относительной ошибкой $\Delta a/a = 0,0010\div0,0015$.

2.7 Приготовление металлографических шлифов

Для получения металлографических шлифов для последующих исследований, экспериментальные образцы запрессовывались в токопроводящую смолу «PolyFast» на автоматическом электрогидравлическом прессе «CitoPress-1» фирмы Struers. Далее шлифы готовились по стандартной методике [148] на полировальной машине «Rotopol-21» фирмы Struers с применением наждачной бумаги Struers марок #120, 220, 500, 800, 1200, 4000. Для финишной доводки шлифов использовали алмазные суспензии с крупностью алмазного зерна 9, 6, 3,1 мкм, а также оксидную суспензию с $D_{\text{SiO}_2} = 10$ нм. Качество шлифа определяли на оптическом микроскопе отраженного света AXIO Imager A1 (Zeiss) при различных увеличениях от 100 до 1000 крат. Необходимо чтобы его поверхность была плоской и не имела царапин от шлифовки и посторонних загрязнений.

2.8 Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру исходных смесей, морфологию и состав структурных составляющих образцов после СВС-компактирования, а также микроструктуру и элементный состав характерных участков остановленного фронта горения изучали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (рисунок 2.5), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Исследования микроструктуры проводились при увеличениях от $\times 500$ до $\times 10000$. Съемку вели в поглощенных вторичных и отраженных электронах [149]. Количественную информацию о составе фаз или структурных составляющих получали методом количественного рентгеновского микроанализа, который проводился при ускоряющих напряжениях 5÷20 кВ. Для определения состава какой-либо фазы обычно проводилось 3÷5 независимых анализов в различных точках образца.



Рисунок 2.5 – Сканирующий электронный микроскоп «Hitachi S-3400N»

2.9 Силовое СВС- компактирование

Компактную керамику получали по технологии силового СВС-компактирования [14,18,19]. Технологическая цепочка для всех исследуемых составов представлена на рисунке 2.6.

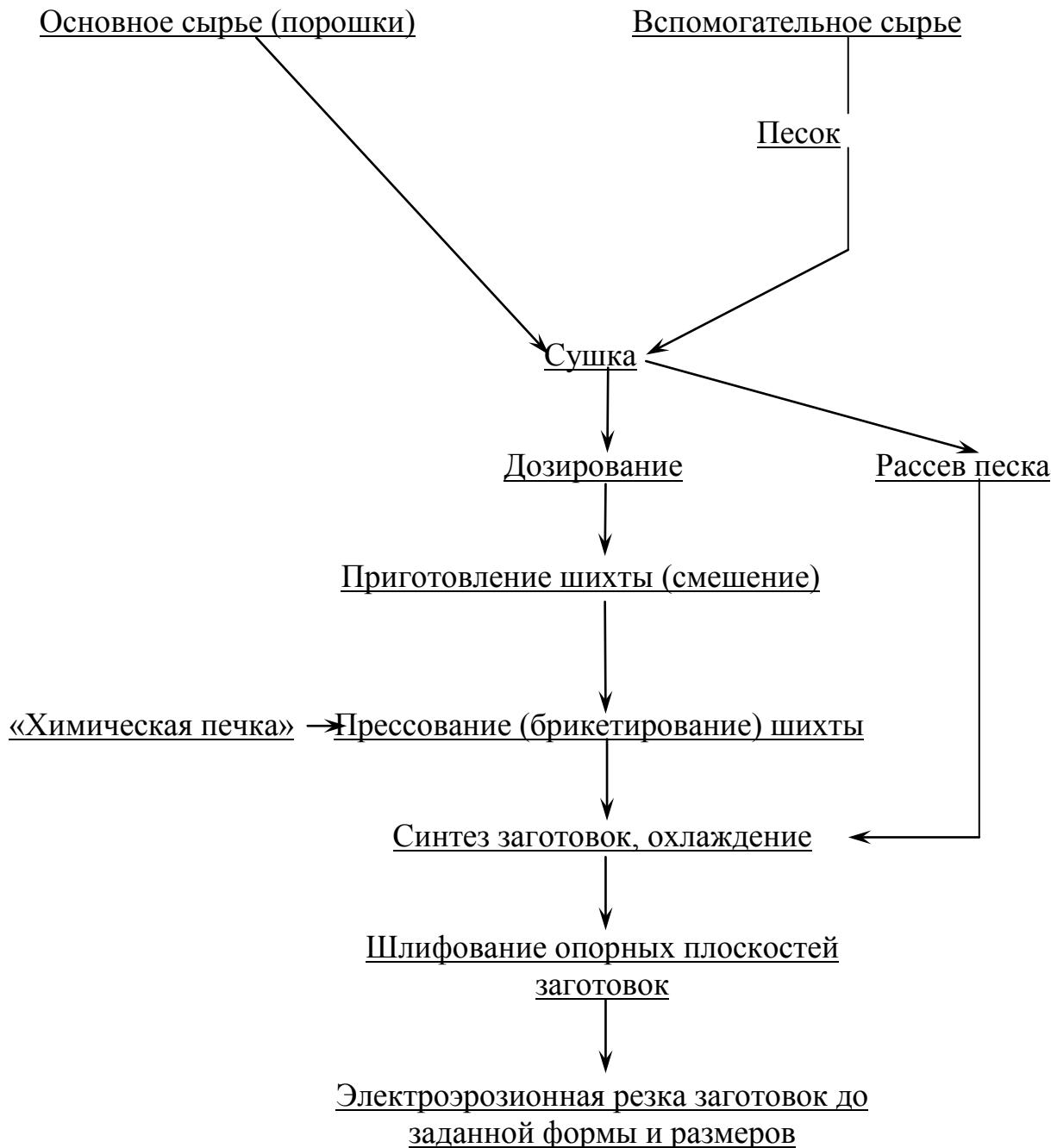
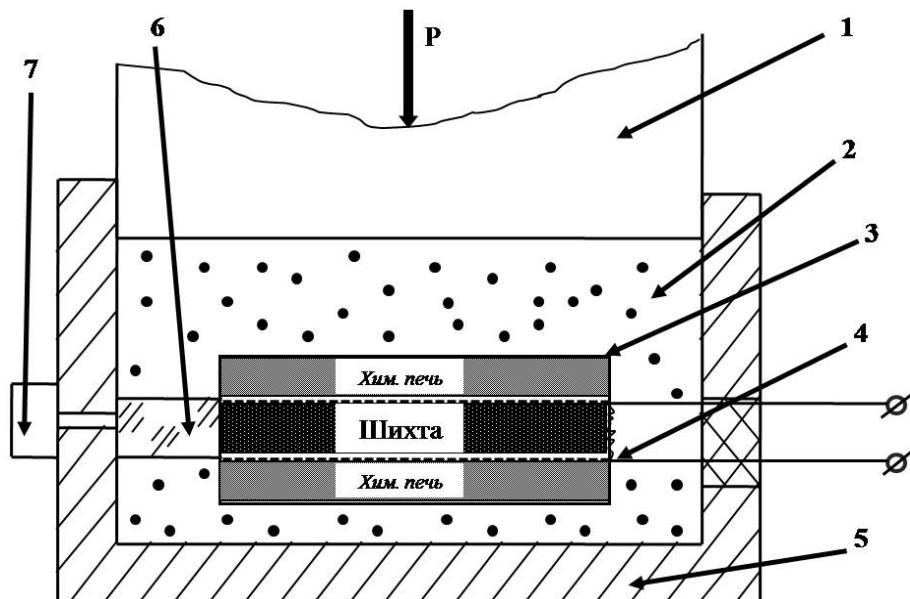


Рисунок 2.6 – Технологическая схема силового СВС- компактирования



Рисунок 2.7 – Схема сборки шихтового брикета



1 – пуансон; 2 – теплоизолирующая среда, передающая давление; 3 – шихтовой брикет; 4 – инициирующее устройство; 5 – пресс-матрица; 6 – фотодиодный светоиндикатор; 7 – фотоэлемент

Рисунок 2.8 – Схема осуществления технологии силового СВС- компактирования

Для удаления влаги, шихту подвергали сушке при температуре 90 °С в сушильном шкафу в течении 8–10 часов.

Навески смеси для прессования рассчитывались по формуле (2.4) на получение компактного материала высотой 10 мм.

$$M = \gamma_{\text{адд}} \cdot V \quad (2.4)$$

где M – масса навески смеси, г; $\gamma_{\text{адд}}$ – аддитивная плотность смеси, $\text{г}/\text{см}^3$; V – объем спрессованного брикета, см^3 ;

Предварительно спрессованные до относительной плотности 55–60 % шихтовые брикеты диаметром 48, 78 и 125 мм представляли собой трехслойную сборку, состоящую из двух слоев «химической печки» (смесь порошков Ti, В и С) и центрального слоя реакционной смеси основного состава. Для равномерного прогрева брикета «химическая печь» распределялась равномерно с обеих сторон основного состава (рисунок 2.7). Для предотвращения контактного взаимодействия между продуктами «химической печки» и основной смеси слои разделялись перфорированной бумагой из терморасширенного графита. Была проведена оптимизация соотношения между массой реакционной смеси и массой «химической печки», в зависимости от геометрических размеров синтезируемых образцов керамических материалов.

Синтез проводился в реакционной пресс-форме на гидравлическом прессе ДА-1532Б с применением просушенного песка в качестве передающей давление среды (рисунок 2.8). Просушенный песок использовался в качестве передающей давление среды. Данный материал являлся теплоизолятором и выступал в качестве среды, отводящей при горении адсорбированные на поверхности порошков газы и легкоплавкие примеси. Для инициирования процесса горения использовали П-образную спираль, изготовленную из вольфрамовой проволоки. Время горения контролировали с помощью фотодиода, установленного непосредственно в реакционной пресс-форме с противоположной стороны от инициирующей вольфрамовой спирали. После окончания горения спустя определенное время задержки к горячим продуктам синтеза прикладывали давление прессования, которое варьировалось в диапазоне от 70 до 200 $\text{кгс}/\text{см}^2$ в зависимости от геометрических размеров синтезируемых образцов. Заготовки выдерживали под давлением в течение времени, также определяемого экспериментально. Затем пресс-форма разгружалась, и продукты синтеза охлаждались в песке на воздухе, либо

вместе с электропечью ВЭ-3-16 с 800 °С до комнатной температуры для предотвращения их растрескивания.

В результате оптимизации технологических параметров силового СВС-компактирования для каждого состава были установлены оптимальные параметры процесса – время задержки, время выдержки под давлением и значение давления прессования. При этом основными критериями оптимизации являлись минимальная остаточная пористость и качество компактных продуктов синтеза – отсутствие трещин и расслоений.

Далее опорные плоскости синтезированных образцов шлифовались с использованием плоскошлифовального станка с последующим выхаживанием поверхности до 9-10 класса чистоты. Для получения образцов необходимой геометрической формы для проведения различных исследований использовали двухкоординатный электроэррозионный проволочно-вырезной станок марки АРТА 200-2. При этом резка осуществлялась в рабочей ванне, заполненной водой, с использованием калиброванной латунной проволоки диаметром 0,25 мм. Экспериментальные образцы для проведения структурных и фазовых исследований, а также измерения некоторых физических свойств вырезались из центральной части синтезированных заготовок.

2.10 Измерение плотности компактных продуктов синтеза

Методом гидростатического взвешивания [150] (ГОСТ 25281-82) на аналитических весах (рисунок 2.9а) марки AND1 GR-202 с точностью измерения 10^{-4} г измерялась плотность полученных керамических СВС-материалов. Метод заключался в измерении массы образца на воздухе и в дистиллированной воде. Для предотвращения проникновения воды внутрь пор, образцы покрывались защитной пленкой вазелина. Для каждого образца проводилось по 10 измерений. Гидростатическую плотность рассчитывали по формуле (2.5):

$$\rho_g = \rho_b \cdot M_1 / (M_2 - M_3) \quad (2.5)$$

где: ρ_g – гидростатическая плотность образца, $\text{г}/\text{см}^3$;

ρ_w – плотность воды ($1 \text{ г}/\text{см}^3$);

M_1 – масса образца на воздухе, г;

M_2 – масса образца на воздухе, покрытого защитной пленкой, г;

M_3 – масса образца, покрытого защитной пленкой в воде, г.

Истинная плотность компактных образцов измерялась с помощью гелиевого пикнометра (рисунок 2.9б) марки Micromeritics «AccuPyc 1340» (Австрия). Измерение объема проводилось в специальной калиброванной камере, наполненной гелием. В процессе анализа газ проникал в самые мельчайшие поры образца, и образец вытеснял объем газа, равный объему только истинно твердой фазы. При введении массы образца, прибор вычислял его плотность.

Остаточная пористость компактных образцов рассчитывалась исходя из значений относительной плотности по формуле (2.6), которая определялась как отношение гидростатической плотности к истинной плотности компактного материала (формула 2.7).

$$\Pi_{\text{ост}} = 100\% - \rho_{\text{отн}} \quad (2.6)$$

$$\rho_{\text{отн}} = 100\% \cdot (\rho_g / \rho_i) \quad (2.7)$$

где: $\Pi_{\text{ост}}$ – объемная доля пор, %;

$\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность образца, %;

ρ_g – значение гидростатической плотности образца, $\text{г}/\text{см}^3$, рассчитанное по формуле 2.5;

ρ_i – истинная плотность материала, измеренная с использованием гелиевого пикнометра, $\text{г}/\text{см}^3$

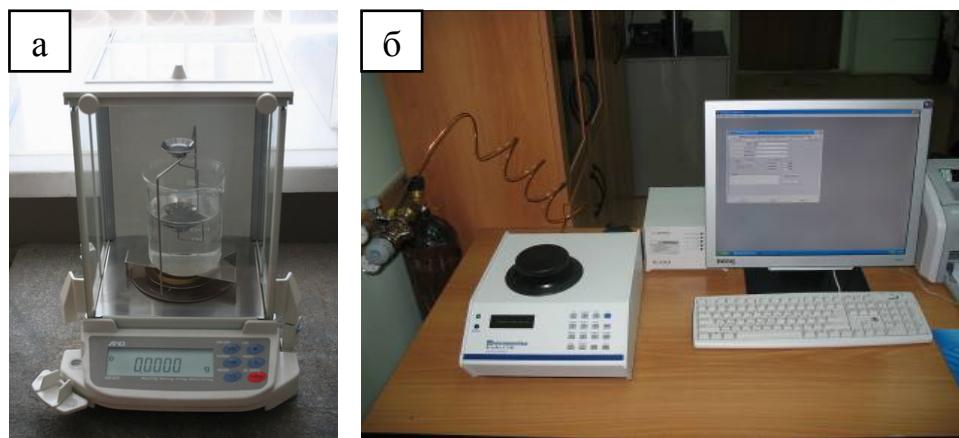


Рисунок 2.9 – Аналитические весы (а), гелиевый пикнометр (б)

2.11 Измерение твердости компактных продуктов синтеза

Твердость синтезированных образцов измеряли методом Виккерса по ГОСТ 2999-75 с помощью цифрового твердомера марки HVS-50. В данном стандартном методе измерения твердости материалов на поверхность оказывается давление в течение заданного промежутка времени при помощи алмазной пирамидки с квадратным основанием – индентора (угол при вершине 136°). Алмаз продавливает поверхность материала при нагрузках в интервале 1÷50 кгс. Диагонали полученного отпечатка измеряются под микроскопом, и значение твердости по Виккерсу рассчитывается по формуле 2.8:

$$HV = 1,854 \cdot (F / d^2) \quad (2.8)$$

где: HV – число твердости по Виккерсу, (кгс/мм²);

F – нагрузка на пирамиду, кгс

d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки (мм).

Полученное число твердости отображается непосредственно на ЖКД твердомера. Таким образом, данная формула приводится только в качестве теоретической информации. Для каждого образца проводилось по 6 измерений.

2.12 Измерение скорости распространения звука в компактных продуктах синтеза

Оценка структурной неоднородности и дефектности полученных керамических материалов проводилась методом ультразвуковой структурометрии [151]. В качестве контрольной структурочувствительной характеристики выбрана скорость распространения звука по объему материала, которая измерялась с помощью ультразвукового дефектоскопа марки УД2-70 (рисунок 2.10), оснащенного пьезодатчиком с рабочей частотой 10 МГц. Среднее значение скорости распространения звука в объеме заготовки определялось за счет измерения времени прохождения ультразвукового импульса в 8–10 точках заготовки известной толщины.



Рисунок 2.10 – Ультразвуковой дефектоскоп марки УД2-70

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Mo–Si–B

3.1 Расчет адиабатической температуры горения. Анализ возможных механизмов СВС

В таблице 3.1 для выбранных составов смесей (таблица 2.2) приведены расчетные по программе "Thermo" показатели адиабатической температуры горения ($T_g^{\text{ад}}$) и равновесные составы продуктов горения при различных значениях начальной температуры (T_0): комнатной; минимально возможной для каждого состава, при которой возможно инициирование СВС-реакции; верхнем пределе прогрева реакционной смеси (рис. 3.1), используемом в экспериментах, описанных далее.

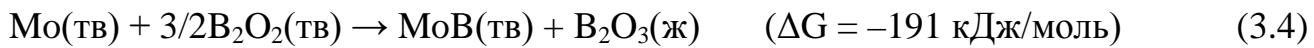
Таблица 3.1 – Расчетные адиабатическая температура горения и равновесный состав продуктов горения при различных значениях начальной температуры

Состав смеси	T_0 , К	$T_g^{\text{ад}}$, К	Расчетный состав продуктов при температуре горения, %		
			Mo ₃ Si (s)	MoSi ₂ (s)	MoB (s)
1	298	2111	49,6	–	50,4
	490	2238	49,6	–	50,4
	765	2298	49,6	–	50,4
2	298	2081	–	58,7	41,3
	540	2239	–	58,7	41,3
	765	2300	–	58,7	41,3
3	298	2063	59,7	–	40,3
	540	2229	59,7	–	40,3
	765	2298	59,7	–	40,3

Примечание: s – твердое состояние

Из таблицы 3.1 видно, что равновесный состав продуктов синтеза не зависит от начальной температуры. Сравнение расчетных ($T_g^{\text{ад}}$) и экспериментальных (T_g) значений температур горения показано ниже на рисунке 3.1.

Расчет значений энергии Гиббса¹ возможных химических реакций в волне горения, выполненный для интервала температур 1500–2200 К, показал, что наиболее вероятными являются реакции (3.1) – (3.5). В связи с этим данные реакции легли в основу описания механизмов горения в двойных системах Mo–Si и Mo–B, и на их основании построен механизм структурно-фазовых превращений в исследуемой системе Mo–Si–B.



¹ Свободная энергия Гиббса в зависимости от температуры была рассчитана с помощью online-калькулятора FACT (разработан в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада) – см. <http://www.crct.polymtl.ca/FACT/>).

В адиабатическом приближении при полученных значениях $T_g^{\text{ад}}$ (таблица 3.1) в волне горения из всех исходных реагентов плавится только кремний ($T_{\text{пл}} = 1687$ К). В связи с этим движущей силой процесса горения в системе Mo–Si–B являются образование расплава кремния и взаимодействие его с молибденом по известному механизму [44,47]: плавление Si; растекание его по поверхности частиц Mo; взаимная реакционная диффузия Si в Mo (при $T = 1673$ К коэффициент диффузии Si в силициде Mo_5Si_3 , а именно $7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, на два порядка больше, чем Mo в Mo_5Si_3 : $7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ [48]) до формирования из расплава зерен дисилицида MoSi_2 , а также молибдена в расплав [152].

Параллельно с этим, а возможно и с небольшим временным интервалом, что

свойственно многокомпонентным микрогетерогенным системам, частицы молибдена реагируют с бором. Такое взаимодействие может протекать по трем возможным сценариям:

1) прямое твердофазное химическое взаимодействие контактирующих частиц Mo и B (при малой концентрации Si) путем реакционной диффузии бора в молибден;

2) взаимодействие молибдена и бора через расплав кремния (для смесей, богатых кремнием) по схеме: растекание расплава по частицам Mo и B; растворение Mo и B в расплаве кремния; химическое взаимодействие за счет взаимной реакционной диффузии кремния в молибден до образования зерен $MoSi_2$, а также молибдена в расплав до выделения из расплава кристаллитов борида молибдена. Возможность реакционного взаимодействия при растворении бора в расплаве кремния показана в работах [153,154], а с учетом данных по коэффициенту диффузии бора в расплаве кремния $D = 10^{-4}$ см²/с при 1687 К [155] нетрудно оценить, что характерное время $\tau = r^2/D$ растворения частицы бора размером $r = 10^{-5}$ см в расплаве предельно мало и составляет 10^{-6} с;

3) взаимодействие по механизмам, описанным в работах [28–30,32,156,157], посредством газофазного массопереноса летучих субоксидов MoO_3 и B_2O_2 к пространственно разделенным (или контактирующим точечно) частицам бора и молибдена соответственно. На поверхности твердых частиц бора протекает химическая реакция (3.3), а на поверхности частиц молибдена протекает химическая реакция (3.4).

В зависимости от масштаба гетерогенности шихты (соотношения концентраций кремния и бора, размера частиц молибдена, степени перемешивания или механического активирования реагентов, степени их окисленности) предпочтительными могут быть сценарии 2 или 3. Также нельзя исключать возможности реализации нескольких сценариев одновременно в различных элементарных ячейках реагирующей гетерогенной системы.

3.2 Исследование влияния начальной температуры на температуру и скорость горения

Экспериментальные зависимости T_g и U_g от начальной температуры для рассматриваемых составов (Таблица 2.2) построены на рисунке 3.1. При $T_0 = 293$ К инициировать горение удалось лишь в шихтовом брикете состава 2. Для брикетов 1 и 3 потребовался дополнительный нагрев до 490 К и 540 К соответственно. В случае состава 3 зависимости $T_g(T_0)$ и $U_g(T_0)$ носят классический линейный характер, что характерно для твердофазных реакций, а также реакций, в ходе которых не происходит полного расплавления продуктов. Линейный характер зависимостей для состава 3, в отличии от составов 1 и 2, свидетельствует о том, что в интервале значений $T_0 = 540\text{--}760$ К режим горения не меняется, а реакции образования силицида и борида молибдена протекают, как будет показано ниже, параллельно, т.е. горение не переходит из режима слияния в режим отрыва.

На рисунке 3.2 приведены термограммы горения, снятые при различных T_0 (539 и 757 К) для состава 3. Профили волны горения в обоих случаях имеют схожий характер: резкий подъем от начальной T_0 до конечной T_g , а затем в зоне догорания ее значения плавно снижаются. При этом на кривых наблюдается только один температурный максимум, что косвенно свидетельствует о протекании параллельных химических реакций молибдена с кремнием и бором.

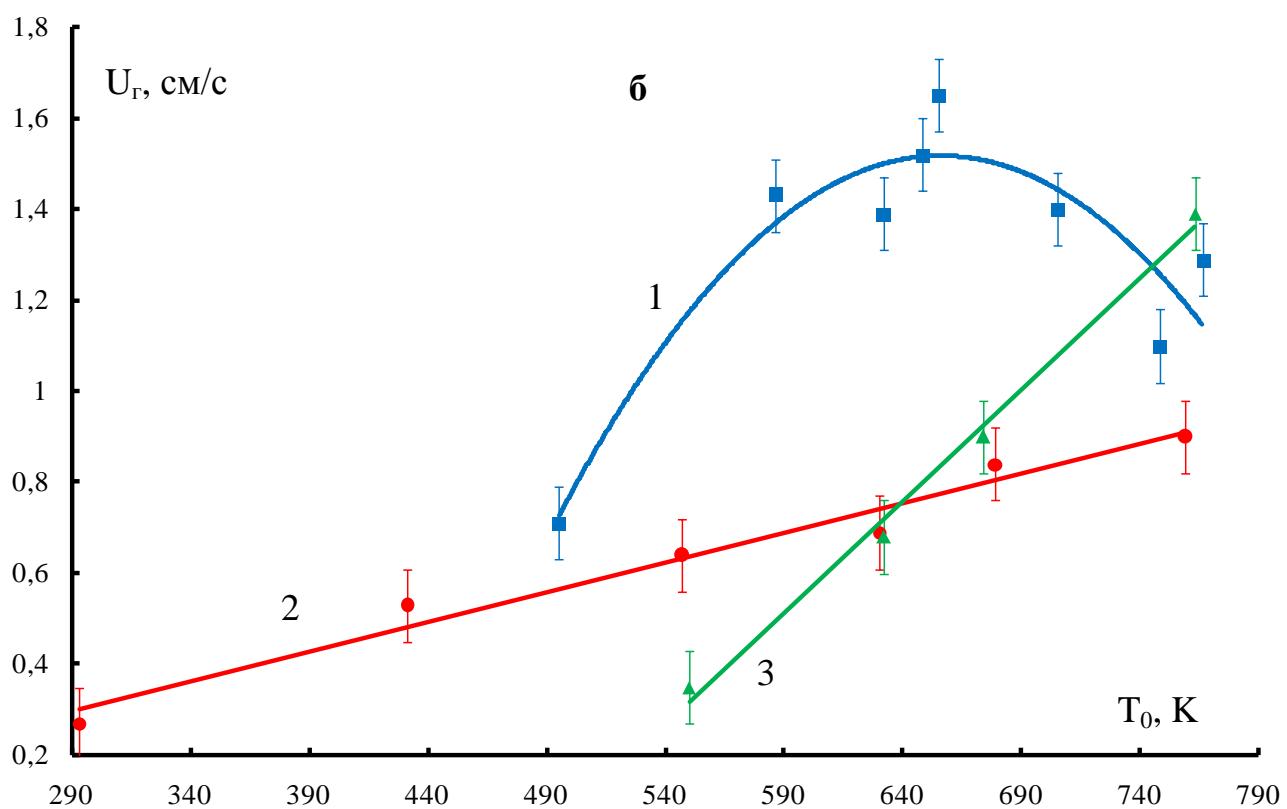
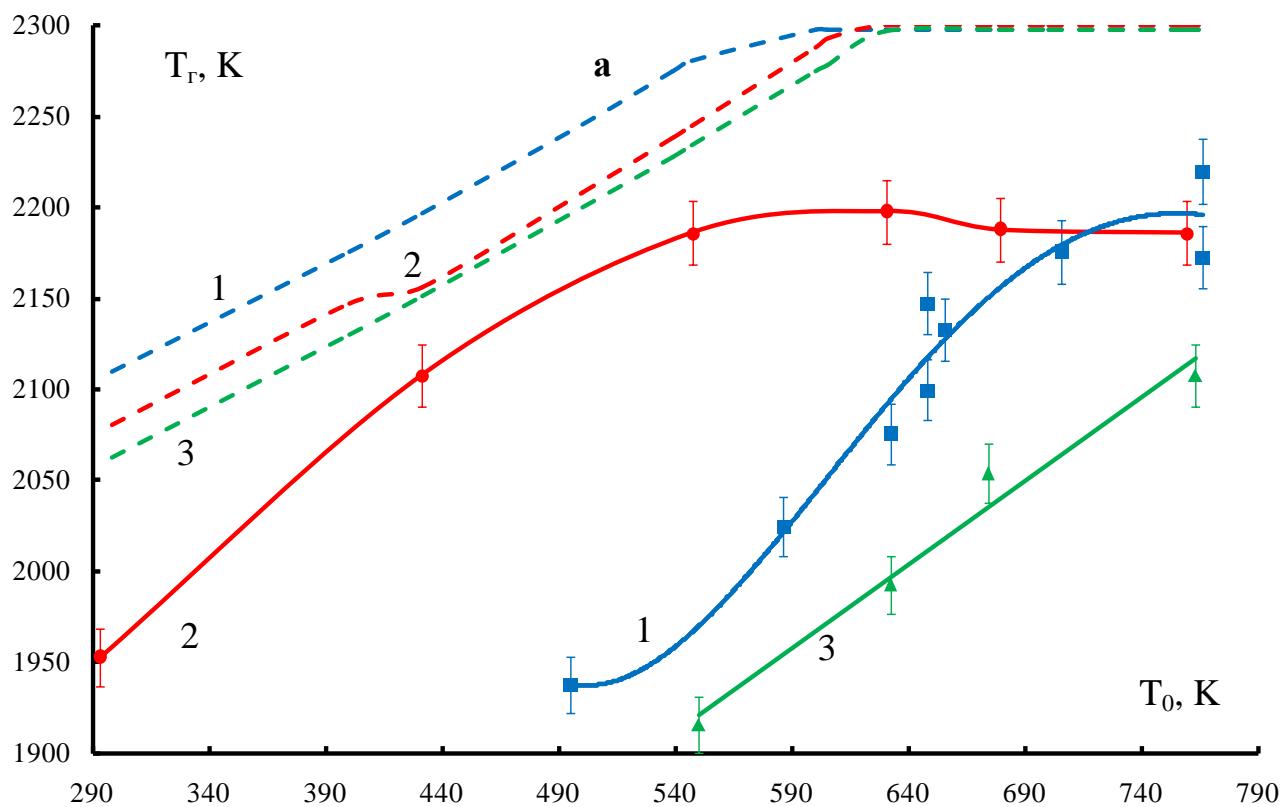


Рисунок 3.1 – Экспериментальные (сплошные) и расчетные адиабатические (штриховые) зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры для исследуемых составов: 1 – Mo-4,4%Si-5,1%B; 2 – Mo-21,7%Si-4,2%B; 3 – Mo-5,3%Si-4,1%B

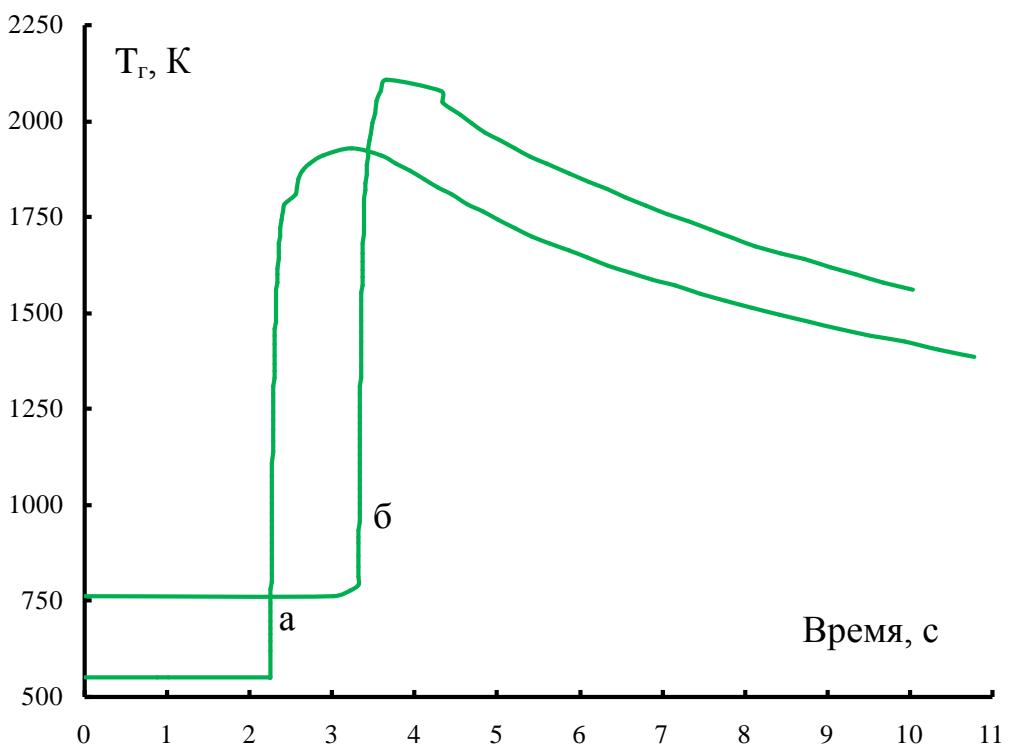


Рисунок 3.2 – Температурные профили волны горения состава 3 – Mo-5,3% Si-4,1% В при $T_0 = 539$ (а) и 757 (б) К

Особенностью состава 2 является выход температуры горения на насыщение при $T_g = 2160$ К, что в соответствии с диаграммой плавления (см. рис. 3.3) связано со скрытой теплотой плавления образующейся эвтектики MoB–Mo₅Si₃–MoSi₂. По своему характеру аналогичные зависимости от T_0 , но только на 100 К выше, имеет адиабатическая температура горения $T_g^{\text{ад}}$. Такое расхождение можно объяснить следующим. Реальная температура горения, как правило, ниже адиабатической температуры горения из-за существующих тепловых потерь в условиях экспериментов. С другой стороны, данные диаграммы плавления системы Mo–Si–В скорее всего не заложены в используемый пакет программ "Thermo". Поэтому $T_g^{\text{ад}}$ можно сравнивать с $T_{\text{пл}} \text{MoSi}_2$ (2293 К [152]), что и соответствует действительности.

На рисунке 3.4 представлены температурные профили волны горения при различных T_0 (293, 547 и 759 К) для смеси состава 2 с наибольшим содержанием кремния (таблица 2.2).

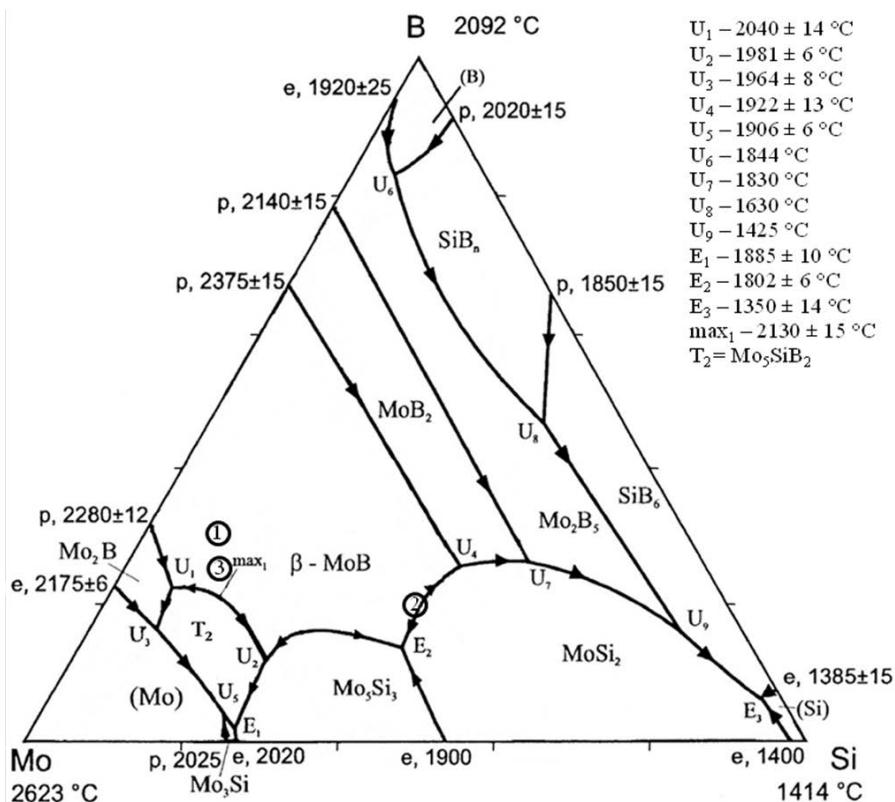


Рисунок 3.3 – Фазовая диаграмма плавления Mo–Si–B [69]. Цифрами 1–3 отмечены исследуемые составы из таблицы 2.2

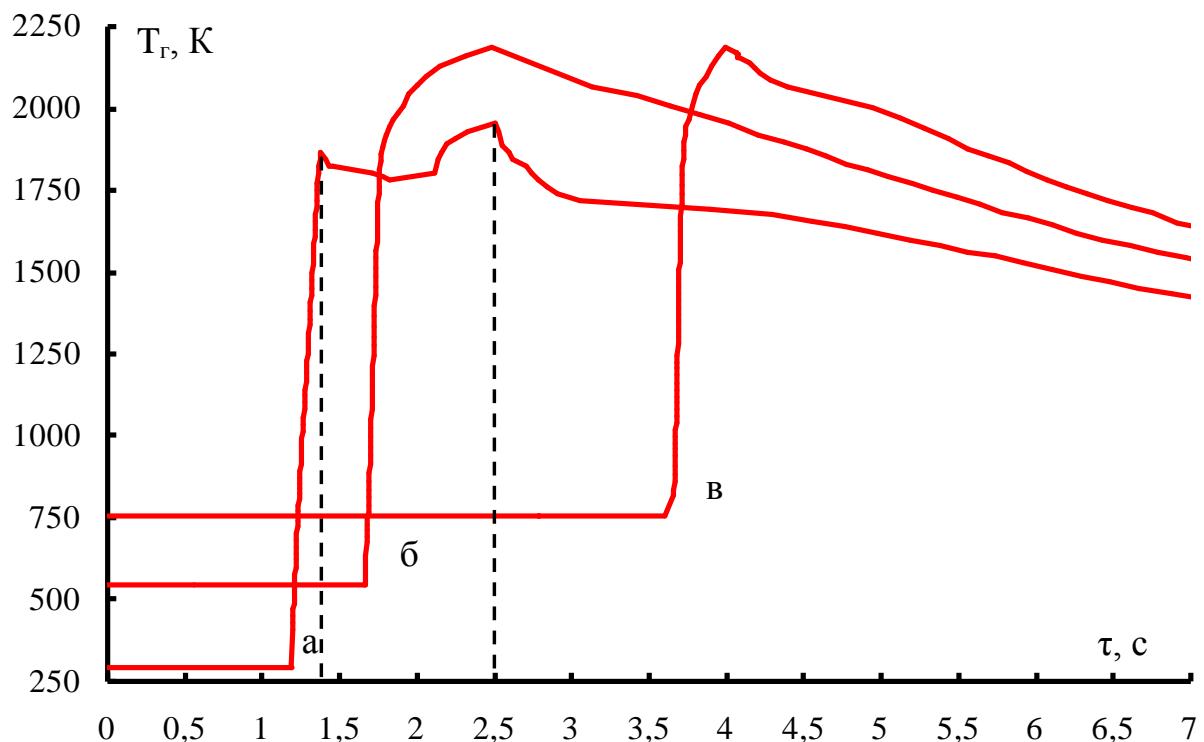


Рисунок 3.4 – Температурные профили волны горения состава 2 – Mo-21,7%Si-4,2%В при $T_0 = 293$ (а), 547 (б) и 759 (в) К

Примечательно наличие двух максимумов тепловыделения, что вероятно, свидетельствует о стадийности химических превращений и протекании горения в режиме отрыва. При этом, предположительно, ведущей является реакция образования силицида молибдена, а затем, спустя 1,2 с, что соответствует 3,6 мм линейного размера при скорости 0,3 см/с, наблюдается второй максимум тепловыделения от реакции образования борида молибдена. В работах [112,158] также были зарегистрированы температурные профили горения с двумя максимумами тепловыделения. Для системы Ti–Ta–C [158] такой характер температурного профиля волны горения объяснялся временным и пространственным отрывом химических реакций, взаимодействующих по различным механизмам и имеющих различные энергии активации. При малой концентрации Ta во фронте горения реакция Ti с C проходила через стадию плавления и капиллярного растекания титана по поверхности сажи, При этом Ta с C реагировал в зоне догоорания. Такой режим горения назывался режимом отрыва. При увеличении концентрации Ta интенсивность второй реакции возрастила, а интенсивность реакции титан-углерод, соответственно, падала, и горение постепенно переходило в режим слияния.

Таким образом, ввиду некоторого сходства систем Ti–Ta–C и Mo–Si–B, также можно ожидать аналогичных проявлений – эффектов отрыва и/или слияния волн горения в зависимости от состава смеси, дисперсности порошков, масштаба гетерогенности смеси и начальной температуры T_0 .

Определенный сюрприз преподнес состав 1, у которого наблюдается выраженный максимум скорости горения $U_r(T_0) = 1,6$ см/с при $T_0 = 665$ К (см. рис. 3.1). Дальнейший рост начальной температуры приводит к 1,5-кратному снижению линейной скорости. Для выявления возможных причин такого максимума был проведен анализ динамики структурно-фазовых превращений.

Результаты РФА продуктов синтеза трех изученных составов, полученных в лабораторном реакторе, приведены в таблице 3.2.

С повышением начальной температуры в продуктах синтеза возрастает содержание T_2 -фазы (Mo_5SiB_2), снижается доля промежуточных фаз MoB , Mo_2B , Mo_5Si_3 и непрореагировавшего Mo. Последнее позволяет предположить, что T_2 -фаза

формируется на стадии вторичного структурообразования (в зоне догоорания) путем взаимодействия полученных в зоне горения боридов и силицидов молибдена, а увеличение T_0 способствует наиболее полному протеканию химических превращений при возросшем времени дореагирования. Продукты синтеза из смеси состава 2 состоят только из двух фаз – MoSi_2 и MoB .

Таблица 3.2 – Фазовый состав продуктов горения, полученных в лабораторном реакторе при различной начальной температуре

Состав	Параметры горения			MoB (<i>tI</i> 16/2)		Mo ₅ SiB ₂ (<i>tI</i> 32/1)		Mo (<i>cI</i> 2/1)		Mo ₅ Si ₃ (<i>tI</i> 32/12)		MoB ₂ (<i>hP</i> 3/4)		MoSi ₂ (<i>tI</i> 6/2)		MoB (<i>oC</i> 8/2)		Mo ₂ B (<i>tI</i> 12/2)	
	T ₀ , K	T _r , K	U _r , см/с	Доля, масс. %	Период решетки, Å	Доля, масс. %	Период решетки, Å	Доля, масс. %	Период решетки, Å	Доля, масс. %	Период решетки, Å	Доля, масс. %	Период решетки, Å	Доля, масс. %	Период решетки, Å	Доля, масс. %	Период решетки, Å	Доля, масс. %	Период решетки, Å
1	495	1938	0,71	35	a=3,109 c=16,953	43	a=6,024 c=11,063	8	a=3,144	14	a=9,636 c=4,913	—	—	—	—	—	—	—	
	655	2098	1,65	25	a=3,104 c=16,957	68	a=6,019 c=11,059	4	a=3,142	3	a=9,658 c=4,909	—	—	—	—	—	—	—	
	766	2173	1,29	21	a=3,103 c=16,958	71	a=6,017 c=11,056	5	a=3,143	3	a=9,682 c=4,910	—	—	—	—	—	—	—	
2	293	1953	0,27	12	a=3,116 c=16,924	—	—	2	a=3,142	4	a=9,633 c=4,903	8	a=3,040 c=3,060	60	a=3,203 c=7,844	10	a=3,154 b=8,479 c=3,080	4	a=5,540 c=4,731
	431	2108	0,53	31	a=3,113 c=16,929	—	—	—	—	—	—	—	60	a=3,202 c=7,840	9	a=3,154 b=8,471 c=3,077	—	—	
	759	2186	0,90	40	a=3,114 c=16,940	—	—	—	—	—	—	—	58	a=3,203 c=7,845	2	a=3,225 b=8,412 c=3,089	—	—	
3	539	1916	0,35	29	a=3,105 c=16,942	26	a=6,016 c=11,052	16	a=3,143	25	a=9,625 c=4,906	—	—	—	—	—	4	a=5,540 c=4,728	
	757	2108	1,39	18	a=3,106 c=16,953	56	a=6,023 c=11,062	9	a=3,144	15	a=9,634 c=4,910	—	—	—	—	—	2	a=5,541 c=4,736	

3.3 Исследование механизма горения. Расчет эффективной энергии активации процесса

На основании полученных экспериментальных зависимостей T_r и U_r от T_0 для трех составов были рассчитаны значения эффективной энергии активации ($E_{\text{эфф}}$) самоподдерживающейся реакции. Абсолютные значения $E_{\text{эфф}}$ позволяют предположить лимитирующую стадию процесса горения.

На рисунке 3.5 приведены результаты спрямления экспериментальных данных по зависимости $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$. Уравнения прямых, описывающих полученные экспериментальные зависимости, и значения $E_{\text{эфф}}$ для изучаемых составов представлены в таблице 3.3.

Исходя из линейного приближения эффективная энергия активации процесса горения состава 3 составляет 435 кДж/моль, что характерно для процесса, контролируемого реакционной диффузией типа твердое–жидкость [15,17,19], в данном случае Mo–Si, в которой лимитирующей стадией является диффузия кремния в молибден и молибдена в расплав кремния. Для состава 1 в интервале температур $T_0 = 490\div590$ К энергия активации фактически совпадает с составом 3 и равна 490 кДж/моль. Для состава 2, обогащенного кремнием, при $T_0 = 290\div550$ К получили $E_{\text{эфф}} = 235$ кДж/моль, что примерно в 2 раза ниже, чем у составов 1 и 3. Такое заметное снижение энергии активации свидетельствует о значительном влиянии на кинетику горения процессов, происходящих в жидкой фазе. С ростом доли расплава химическое взаимодействие молибдена с кремнием и бором протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

Таблица 3.3 – Эффективная энергия активации процесса горения

Состав	Уравнение	$E_{\text{эфф}}, \text{кДж/моль}$
1	$y = 2,960x - 7,363$	490
2	$y = 1,399x + 1,695$	235
3	$y = 2,611x - 5,046$	435

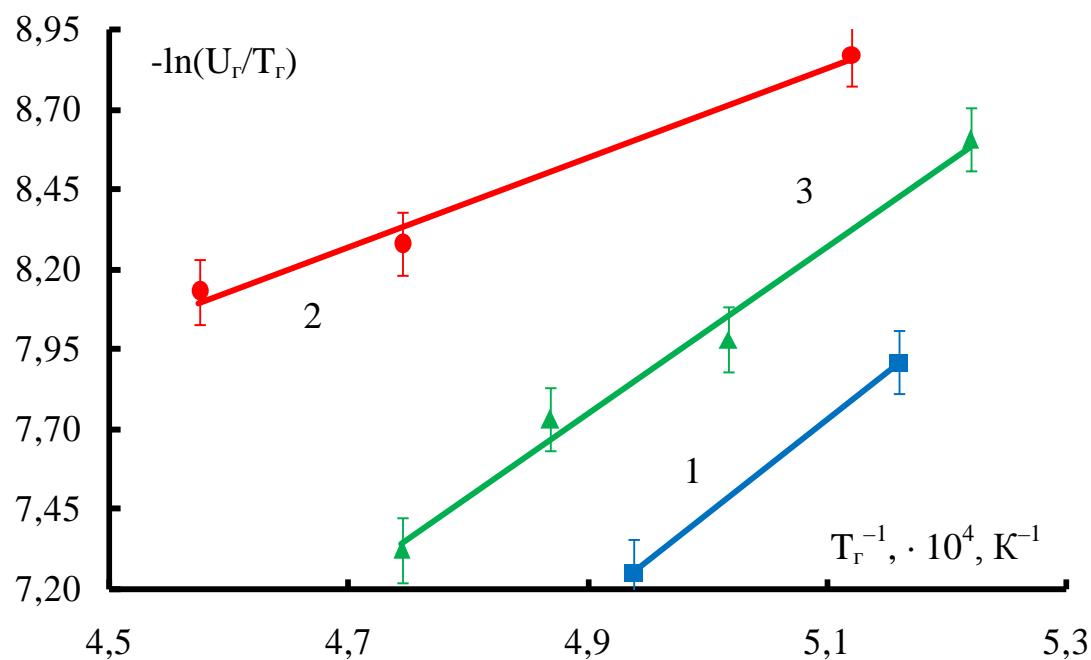


Рисунок 3.5 – Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения смесей составов: 1 – Mo-4,4%Si-5,1%B; 2 – Mo-21,7%Si-4,2%B; 3 – Mo-5,3%Si-4,1%B

3.4 Анализ стадийности протекания химических реакций в волне горения методом динамического рентгеноструктурного анализа

В связи с методическими ограничениями применяемой в работе установки динамической дифрактометрии (не предусмотрено устройство предварительного подогрева шихты перед инициированием горения) исследования проводили на составе 2 при $T_0 = T_{\text{комн.}}$. На рисунке 3.6 приведены результаты динамической

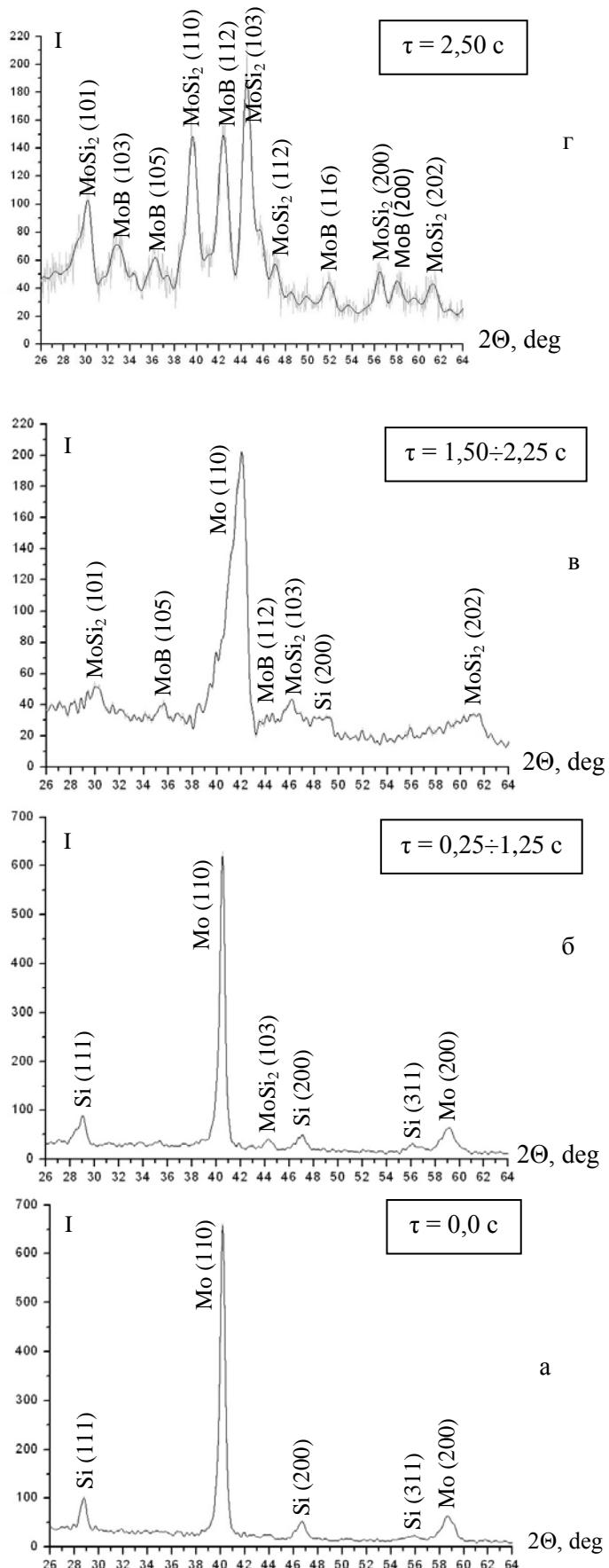
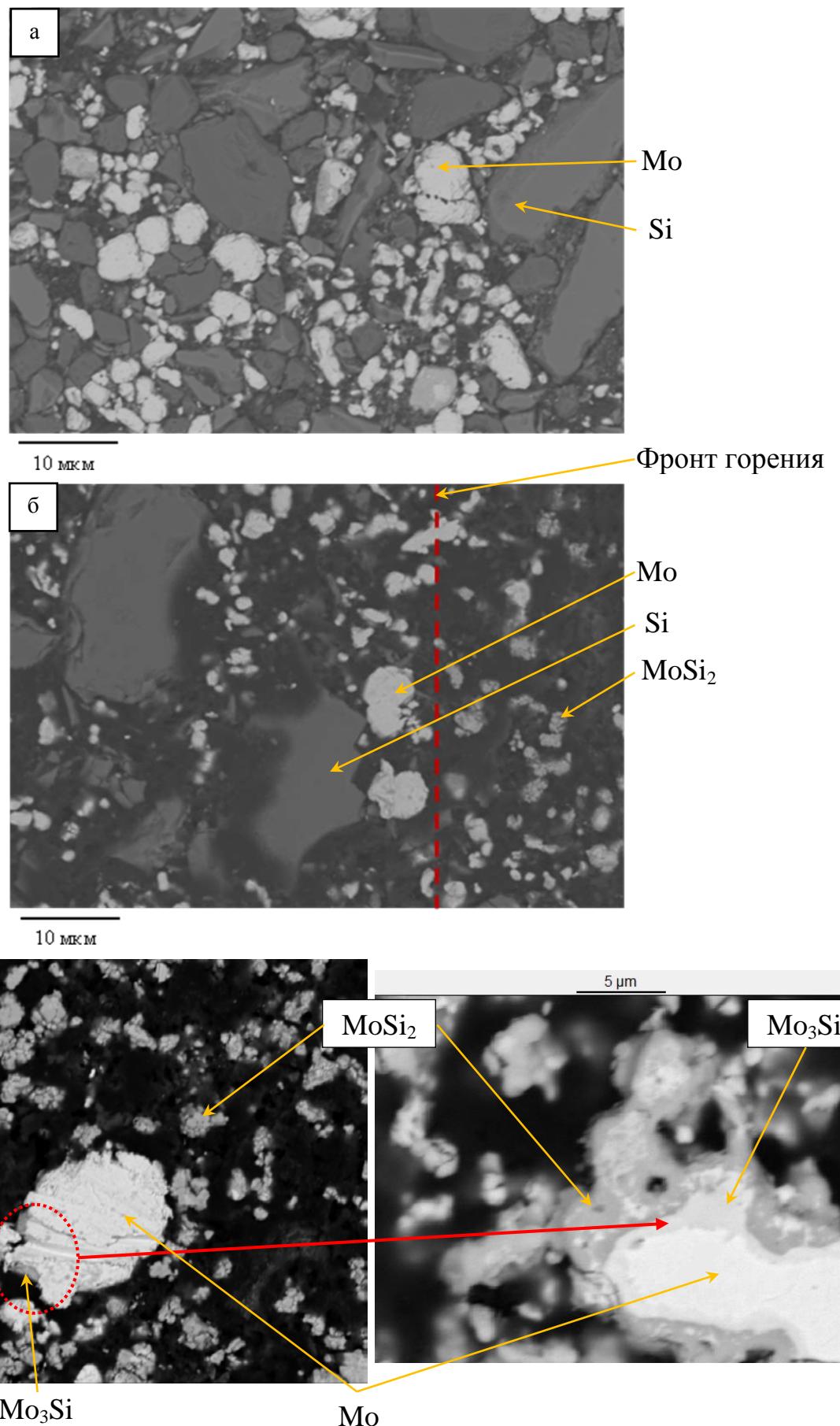


Рисунок 3.6 – Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования процесса горения состава 2 – Mo-21,7%Si-4,2%В

дифрактографии, из которых следует, что в подтверждение высказанного предположения первой образуется фаза дисилицида молибдена MoSi_2 (рисунок 3.6, б). Только спустя 1,25 с (что соответствует профилю волны горения на рисунке 3.4) появляется фаза борида молибдена MoB (рисунок 3.6, в). Таким образом, с помощью двух независимых методов установлена стадийность химических реакций, которая определяет механизм горения.

3.5 Результаты экспериментов по закалке фронта горения. Исследование ОФГ

Результаты экспериментов по закалке волны горения с последующим МРСА характерных зон остановленного фронта горения (ОФГ) позволили подтвердить вышепредложенный механизм структурных превращений в волне горения. На рисунке 3.7 приведены микроструктуры ОФГ состава 2: исходная шихта (а), фронт горения (б), зона горения (в, г), зона догорания (д) и конечный продукт (е). Стрелками указаны фазы, рассчитанные исходя из данных МРСА. Исходная смесь (см. рис. 3.7, а) представляет собой светлые частицы молибдена (размером менее 10 мкм), светло-серые частицы кремния осколочной формы (2–30 мкм), высокодисперсные частицы бора, находящиеся в темно-серой матрице. На рисунке 3.8 схематично представлена феноменология структурообразования в характерных I–VI волны горения.



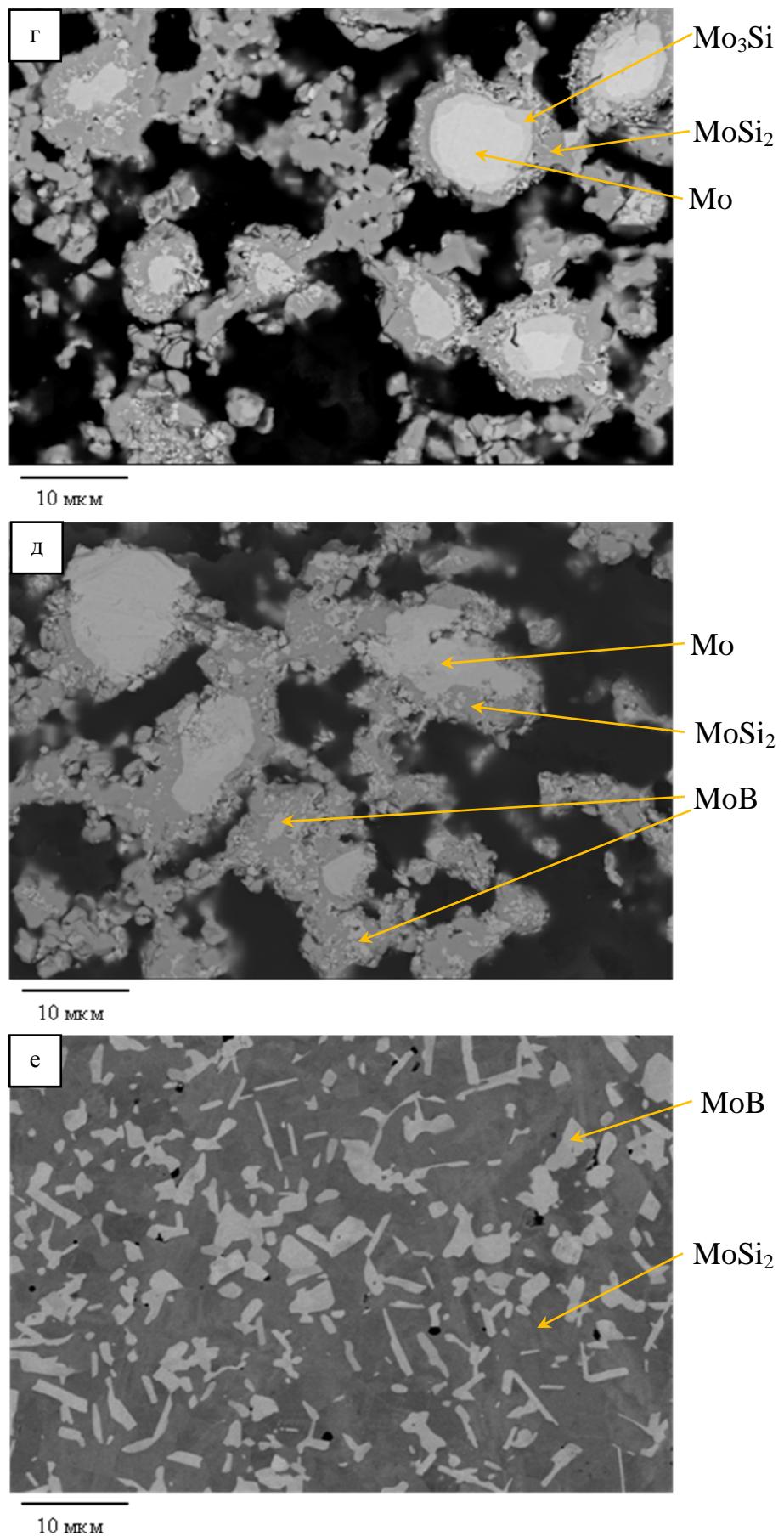
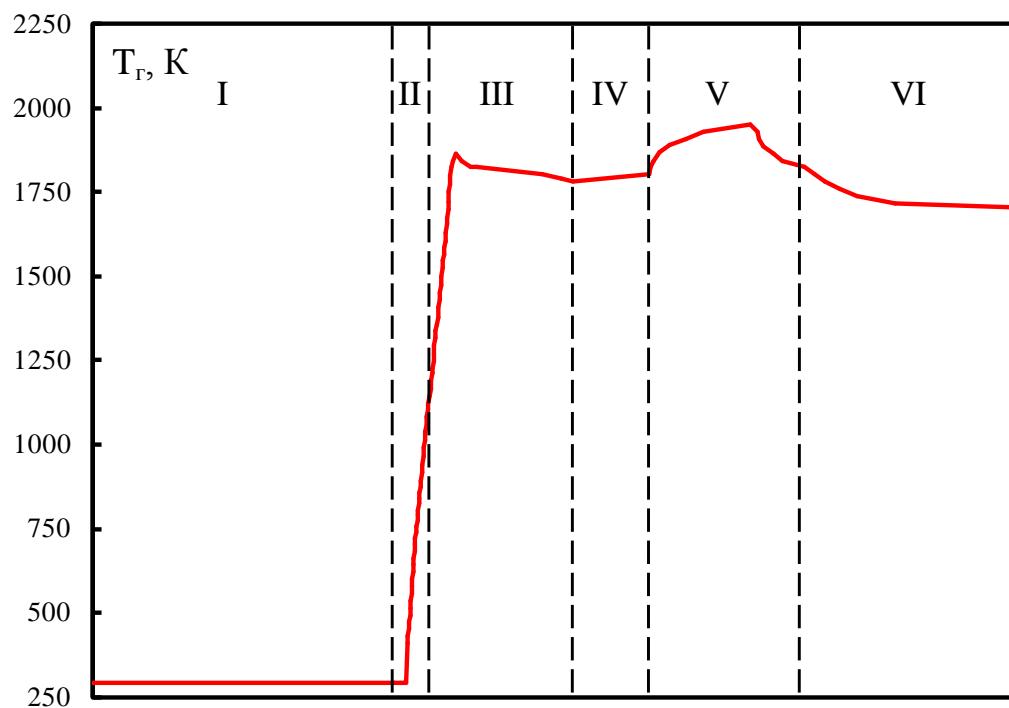


Рисунок 3.7 – Микроструктуры ОФГ смеси состава 2 – Mo-21,7%Si-4,2%В, снятые в

различных участках закаленного образца ($\times 2000$) а – исходная шихта; б – фронт горения; в, г – зона горения; д – зона догорания; е – конечный продукт. Участки б и в находятся друг от друга на расстоянии ~ 130 мкм

Во фронте горения видны плавящаяся частица кремния (показана стрелкой на рисунке 3.8, б) и реагирующие частицы молибдена (см. рис. 3.8, в, г), на которых первоначально образуется тонкая пленка, близкая по составу к силициду Mo_3Si , а затем во внешнем слое – зерна дисилицида молибдена MoSi_2 . Примечательно, что в отличие от динамической дифрактографии микрорентгеноспектральный анализ образцов ОФГ позволил обнаружить промежуточный продукт Mo_3Si . На рисунке 3.8, д показана следующая по времени стадия – формирование зерен борида молибдена MoB . При этом боридная фаза появляется после того, как образовался MoSi_2 . Такая последовательность структурно-фазовых превращений подтверждает сценарий 2. Двухфазная микроструктура конечных продуктов синтеза приведена на рисунке 3.8, е. Продукты состоят из светлых зерен и прослоек борида MoB размером 1–5 мкм и светло-серой матрицы дисилицида молибдена.



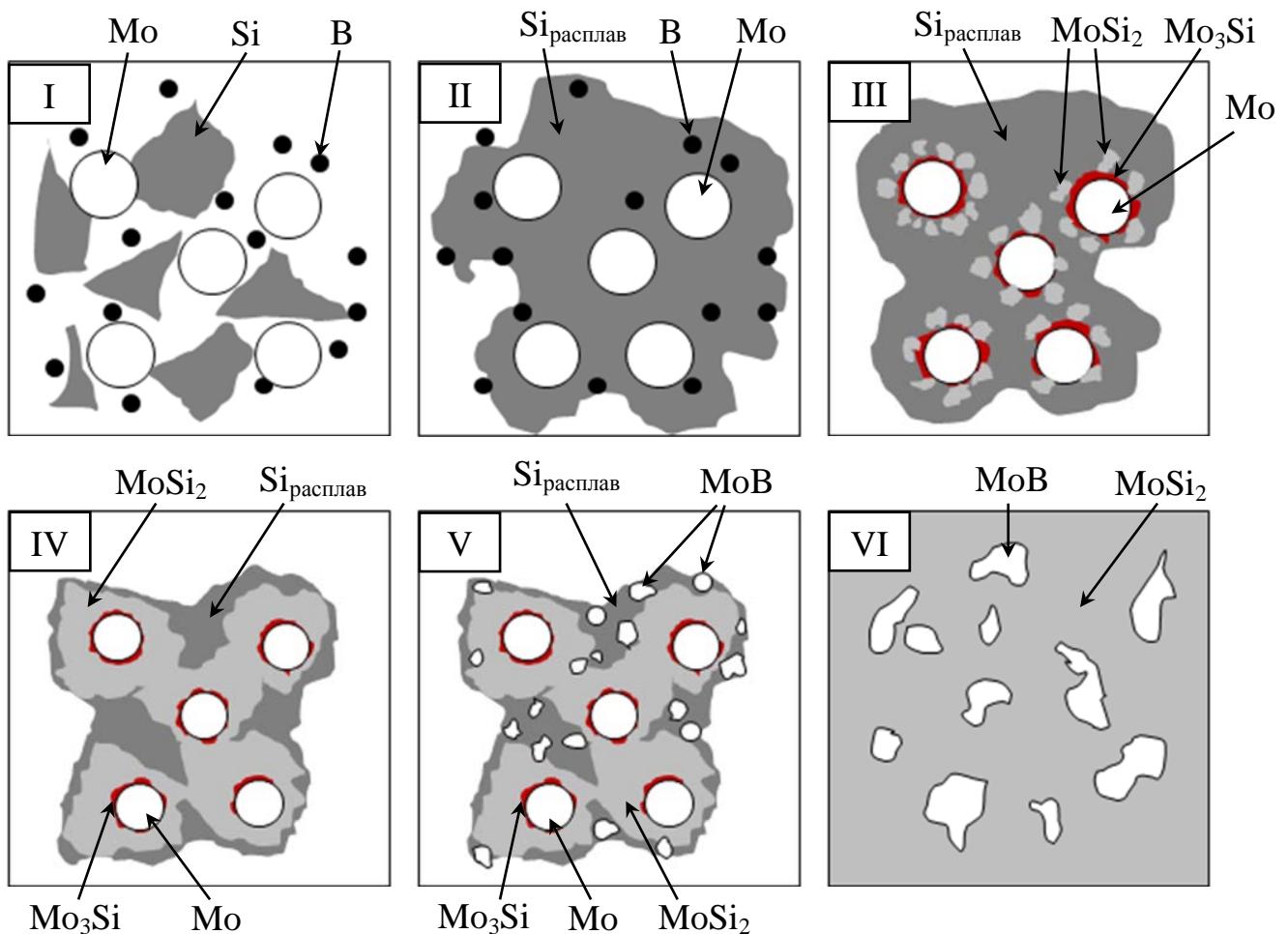


Рисунок 3.8 – Схема структурообразования в характерных зонах I–VI волны горения смеси Mo–Si–B состава 2 – Mo-21,7% Si-4,2% B

Из рисунка 3.4 видно, что с ростом начальной температуры происходит слияние двух максимумов и горение переходит из режима отрыва в режим слияния. Из-за значительной концентрации кремния взаимодействие молибдена с кремнием и бором в большей массе элементарных ячеек протекает через расплав кремния по вероятному сценарию 2, контролируемому реакционной диффузией. Пространственно-временное разделение химических реакций молибдена с кремнием и молибдена с бором обусловлено первоочередным образованием на поверхности частиц молибдена слоя промежуточного продукта Mo_3Si , тормозящего растворение кремния в молибдене и молибдена в расплаве. Следует отметить, что образование промежуточного слоя Mo_3Si было установлено впервые. Видно, что метод динамического рентгеноструктурного анализа не позволил зафиксировать

образование силицида Mo_3Si , вероятно по причинам недостаточного временного разрешения метода и малого содержания фазы, образующейся в виде тонкой пленки на поверхности частиц молибдена. Увеличение T_0 до 547 К и выше влечет росту температуры горения и коэффициентов диффузии молибдена и кремния через слой промежуточного продукта, что снимает диффузионные затруднения и сокращает время между активными стадиями химического взаимодействия молибдена с кремнием и молибдена с бором. Это приводит к пространственному слиянию пиков тепловыделения (см. рис. 3.4).

Установленный переход горения в режим слияния не сказывается на линейном характере зависимости скорости горения от T_0 (см. рис. 3.1). Объясняется это тем, что в составе 2 из-за малой концентрации бора (4,18 %) по сравнению с кремнием (21,7 %) и сравнительно невысокого теплового эффекта реакции (3.5) в сопоставлении с реакцией (3.1) вклад тепловыделения от образования борида молибдена в общее тепловыделение не является настолько значимым, чтобы появился перегиб на зависимости $U_r(T_0)$.

В случае состава 1, обедненного кремнием и относительно богатого бором, также следовало ожидать проявления смены стадийности химических реакций на характере зависимости $U_r(T_0)$. Это наблюдается на рисунке 3.1, б. Выраженный максимум скорости горения, вероятно, обусловлен переходом горения из режима слияния в режим отрыва. При увеличении начальной температуры выше 665 К и малой доле расплава реакция образования силицида молибдена, протекающая по сильно активированному механизму реакционной диффузии, начинает опережать контролируемые переносом через газовую фазу (сценарий 3) реакции образования борида молибдена. Суммарное тепловыделение становится более распределенным в пространстве, происходит уширение зоны горения, при котором замедляется рост температуры горения $T_r(T_0)$ (см. рис. 3.1, а) и снижается линейная скорость волны горения (см. рис. 3.1, б).

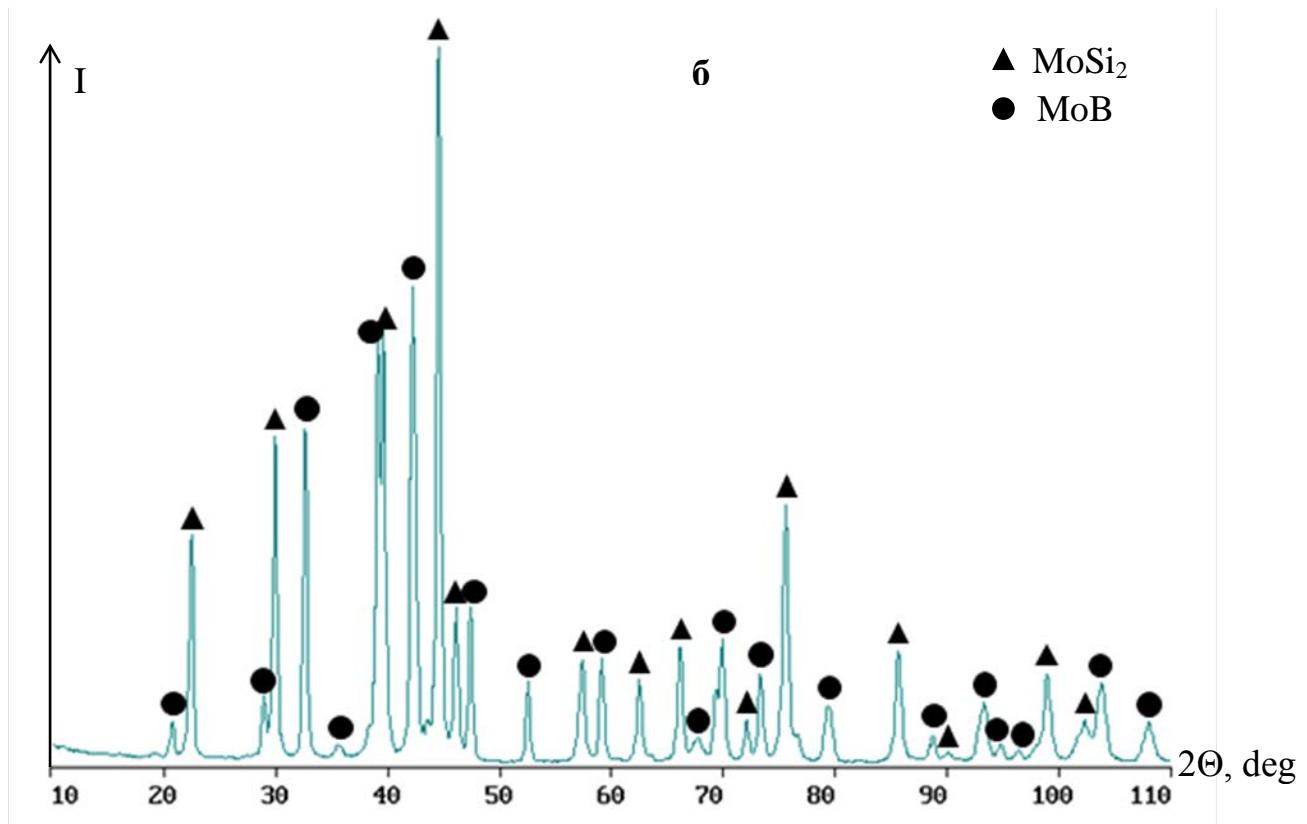
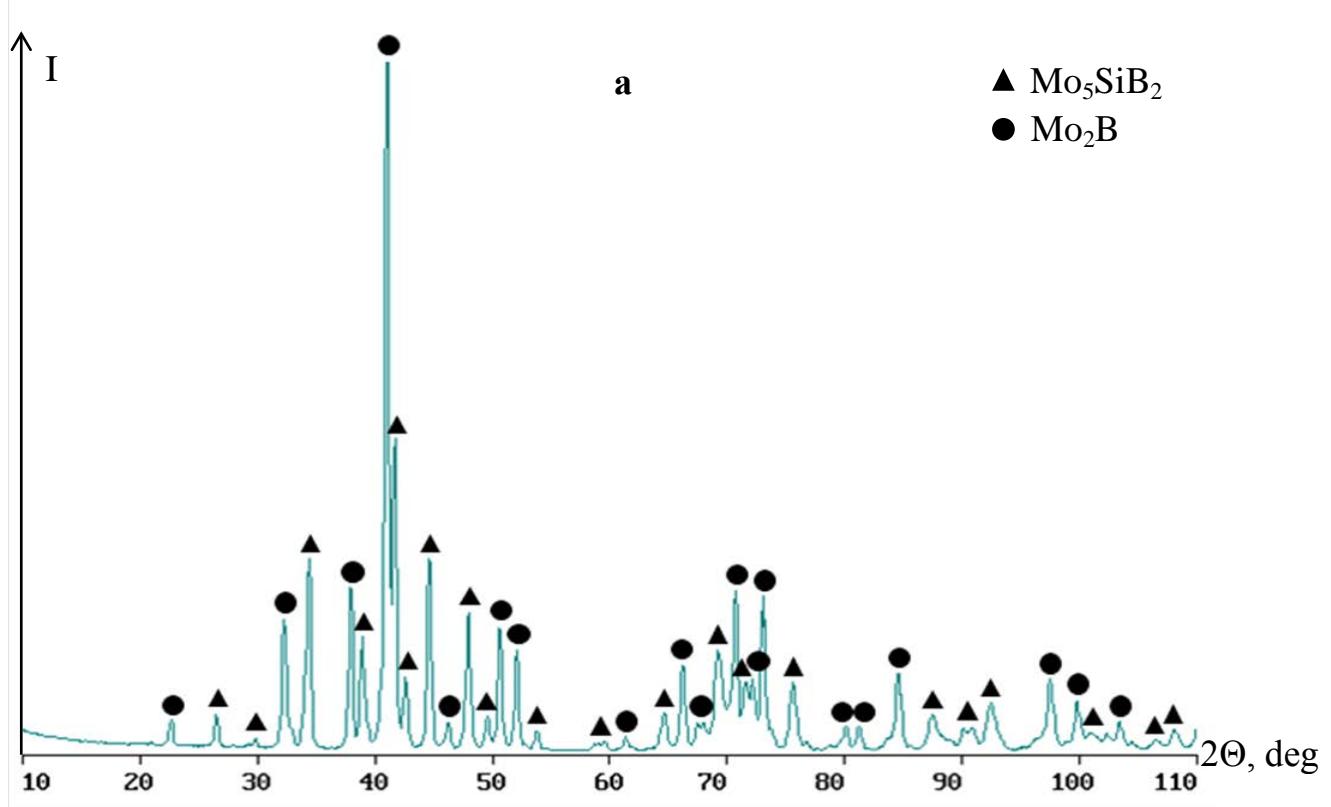
3.6 Получение и исследование состава, структуры и свойств компактных продуктов синтеза

Фазовый состав продуктов, полученных по технологии силового СВС-компактирования, приведен в таблице 3.4, дифрактограммы компактной керамики составов 1–3 – на рисунке 3.9.

В отличии от продукта, полученного в лабораторном реакторе, компактные образцы имеют более высокую глубину превращения, содержат до 100 % искомых фаз, включая 98 % соединения Mo_5SiB_2 . Во-первых, это связано с применением «химической печки», а во-вторых – с большей массой реакционной смеси, что снижает тепловые потери и увеличивает время тепловой реакции продуктов. В тоже время имеются следы непрореагированного Mo с периодом решетки $a = 3,138 \text{ \AA}$, который несколько меньше табличного значения ($a = 3,147 \text{ \AA}$) [146]. Подобное снижение параметра решетки молибдена может быть

Таблица 3.4 – Фазовый состав компактной керамики составов 1–3

Фаза	Mo ₂ B		MoB		Mo ₅ SiB ₂		MoSi ₂		Mo	
Символ Пирсона	<i>t</i> I12/2		<i>t</i> I16/2		<i>t</i> I32/1		<i>t</i> I6/2		<i>c</i> I2/1	
Состав Параметры фазы	Вес, доля, %	Пер. решетки, \AA	Вес, доля, %	Пер. решетки, \AA	Вес, доля, %	Пер. решетки, \AA	Вес, доля, %	Пер. решетки, \AA	Вес, доля, %	Пер. решетки, \AA
2	51	$a=5,551$ $b=4,738$	2	–	47	$a=5,995$ $c=11,030$	–	–	–	–
2	–	41	$a=3,116$ $c=6,946$	–	59	$a=3,204$ $c=7,848$	–	–	–	–
3	–	–	98	$a=6,021$ $c=11,051$	–	–	2	$a=3,138$	–	–



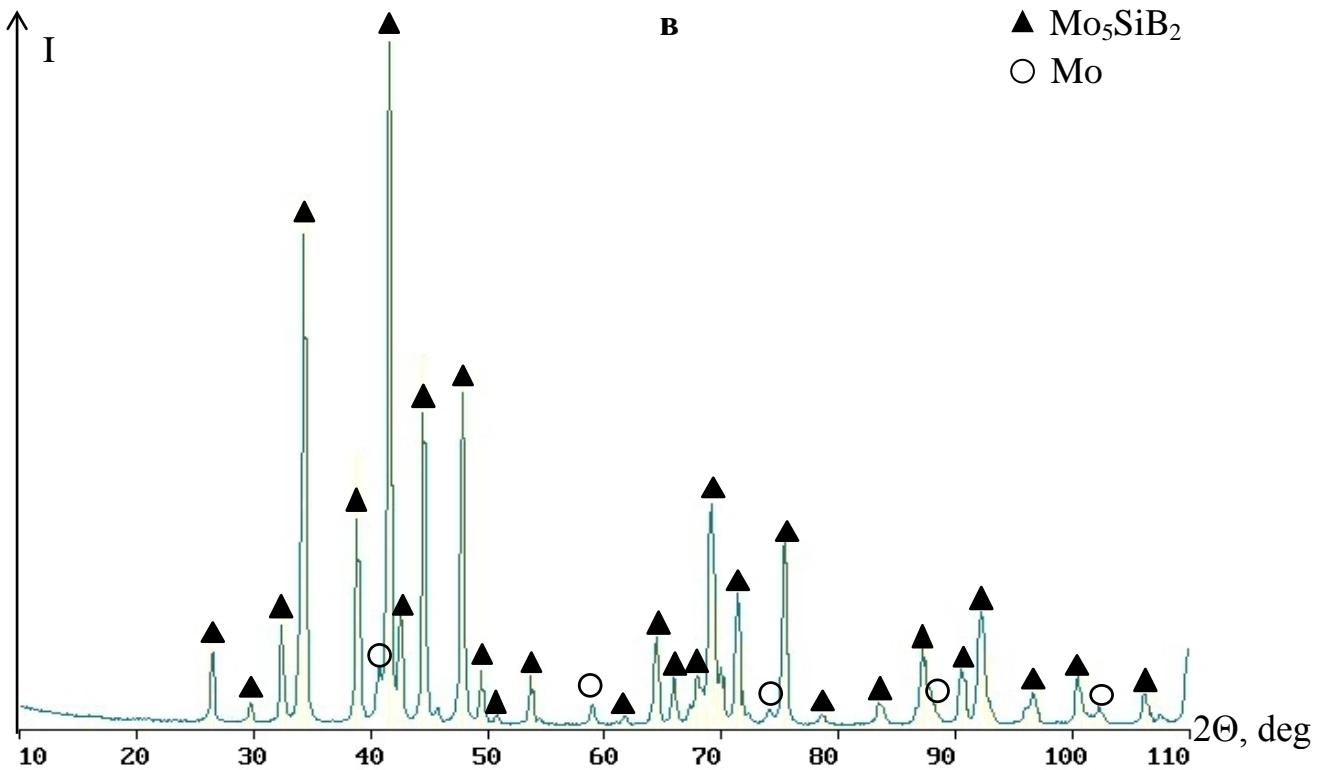


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы компактной керамики составов 1 (а), 2 (б), 3 (в)

связано с частичным растворением кремния, который обладает меньшим атомным радиусом и образует твердый раствор замещения [75]. При этом максимальная растворимость кремния в молибдене составляет около 4 ат.-% при температуре перитектики 2025 °C, а при снижении температуры до 1200 °C растворимость падает до 1,5 ат.-% [39].

Микроструктура компактной керамики показана на рисунке 3.10.

Основной структурной составляющей керамики состава 3 являются крупные зерна T_2 -фазы со средним размером 10–20 мкм, что хорошо коррелирует с данными РФА. Самостоятельных зерен Mo и Mo_3Si обнаружить не удалось даже при больших увеличениях. В структуре наблюдаются мелкие поры размером 1–2 мкм. Энергодисперсионная спектроскопия подтвердила высокую структурную однородность продуктов синтеза. Высокодисперсную структуру имеет двухфазная керамика состава 2, состоящая из конгломератов мелких зерен MoSi_2 и MoB (см. рис. 3.10).

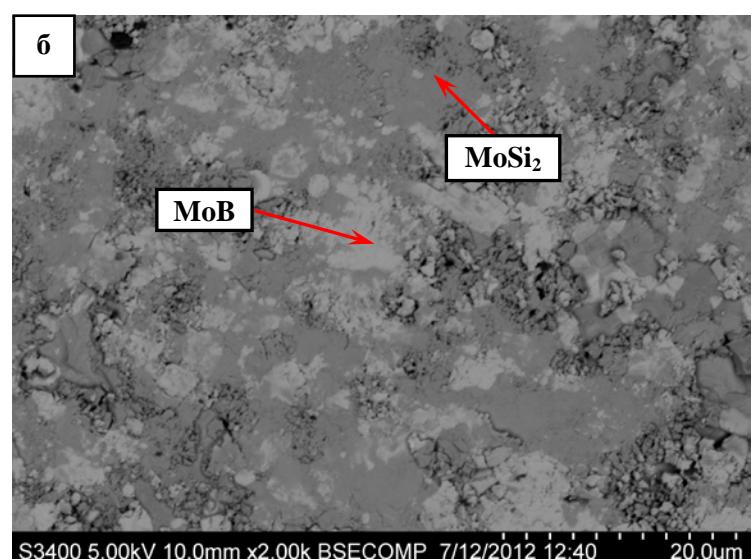
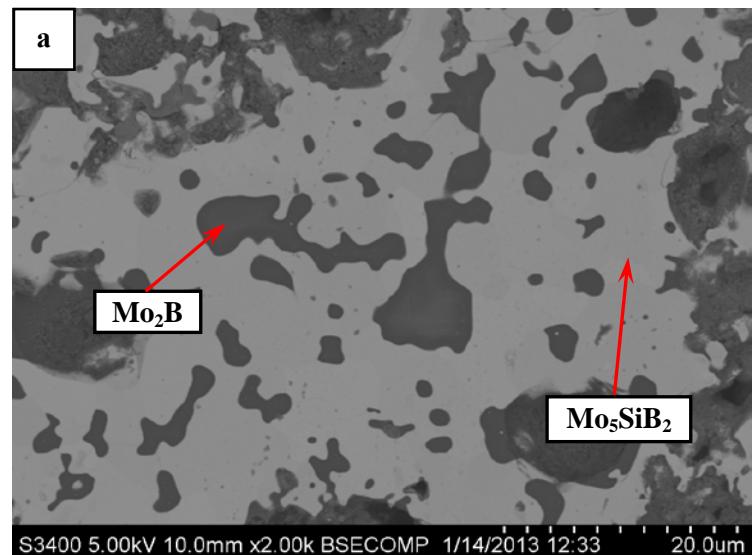


Рисунок 3.10 – Микроструктура компактной керамики составов:
1 – Mo-4,4%Si-5,1%B (а); 2 – Mo-21,7%Si-4,2%B (б); 3 – Mo-5,3%Si-4,1%B (в)

Некоторые физические свойства синтезированной керамики представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Свойства СВС- керамики в системе Mo–Si–B

Состав	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	$\rho_{\text{пик}}$, г/см ³	$\Pi_{\text{ост}}$, %	C, м/с	HV, ГПа
1	6,2	7,1	12,7	3480	9,1
2	7,7	9,0	14,4	3170	14,9
3	8,4	8,8	4,5	4010	13,1

Образцы состава 3 на основе T_2 -фазы обладают высокой удельной плотностью ($\rho_{\text{гидр}}$) и твердостью (HV). Максимальную твердость 14,9 ГПа имеет образец состава 2.

В результате оптимизации технологических режимов силового СВС-компактирования были получены экспериментальные дисковые мишени-катоды диаметром 125 ± 5 мм и толщиной 7 ± 2 мм, предназначенные для магнетронного напыления перспективных покрытий [159].

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Cr-Al-Si-B

4.1 Расчет адиабатической температуры горения. Анализ возможных механизмов СВС

Значения адиабатической температуры горения ($T_g^{ад}$) реакционных смесей в системе Cr–Al–Si–B и предположительный равновесный фазовый состав продуктов синтеза при данной температуре, рассчитанные по программе "Thermo", в зависимости от состава реакционной смеси (см. табл. 2.3), представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Адиабатическая температура горения и равновесный фазовый состав продуктов

Состав	$T_g^{ад}$, К	Расчетный состав продуктов при температуре горения, %				
		Al (l)	Cr ₅ Si ₃ (s)	CrB ₂ (s)	CrB (s)	Cr ₃ Si (s)
4	1596	8	49	26	17	–
5	1342	16	49	0,5	34,5	–
6	1151	22	29	–	17	32

Примечание: l – расплав; s – твердое состояние

Видно, что с ростом содержания алюминия значения $T_g^{ад}$ монотонно уменьшаются. В адиабатическом приближении при значениях $T_g^{ад}$ в интервале 1151–1596 К в волне горения первоначально будет происходить контактное плавление эвтектики $L \rightarrow Al + 12,2\%Si$ (ат.%) (рисунок 4.1), образующейся при 850 К [160] и взаимодействие оставшегося Si и B с Cr может происходить путем перекристаллизации через эвтектический расплав. В тоже время, учитывая очень низкую растворимость B в Al (~0,055 ат. % [161]), нельзя исключать возможность

взаимодействия бора и хрома по механизму газотранспортной реакции посредством переноса В в виде B_2O_2 к поверхности частиц Cr [28–30].

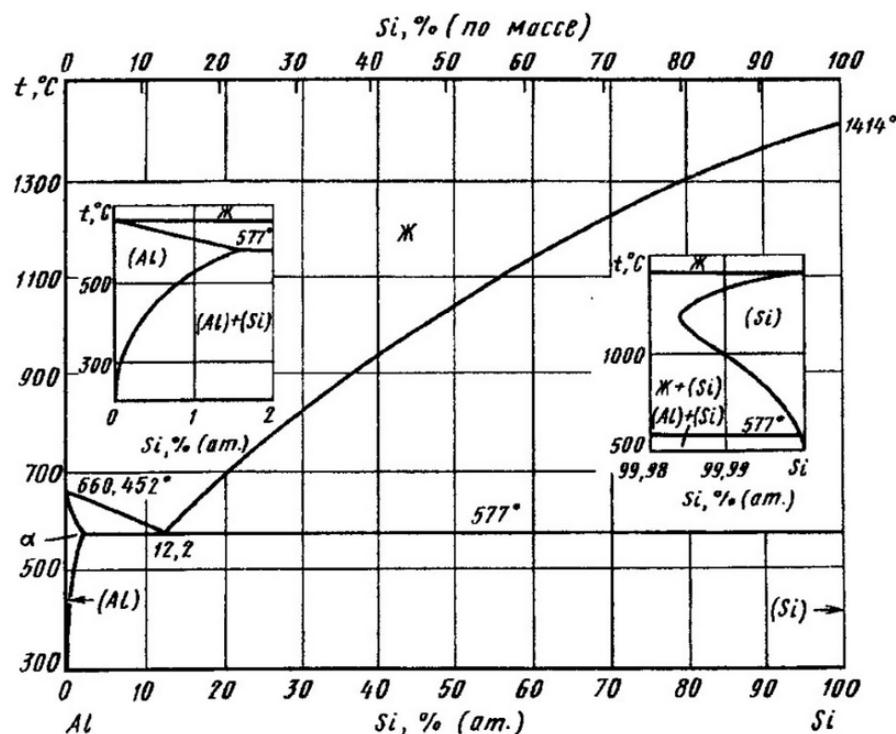


Рисунок 4.1 –Диаграмма состояния системы алюминий – кремний (Al–Si)

Расчетный состав продуктов при $T_g^{\text{ад}}$ с ростом содержания алюминия также изменяется: уменьшается суммарная доля боридов (CrB_2 и CrB), возрастает доля металлического расплава на основе Al, а суммарное содержание силицидов хрома (Cr_5Si_3 и Cr_3Si в случае состава б) практически не изменяется. Следует заметить, что приведенный в таблице равновесный состав фаз показывает состояние системы непосредственно после сгорания при условии, что температура горения равна адиабатическому значению. По мере охлаждения продуктов неизбежно происходит эволюция микроструктуры и фазового состава, так называемое вторичное структурообразование.

4.2 Исследование влияния начальной температуры на температуру и скорость горения

Полученные экспериментальные зависимости T_g и U_g от начальной температуры T_0 в системе Cr–Al–Si–B для исследуемых составов представлены на рисунке 4.2. При $T_0 = 293$ К инициировать горение удалось лишь в смеси состава 4, температура горения которого составила 1513 К, что несколько ниже адиабатической $T_g^{\text{ад}}$ для данного состава – 1596 К (таблица 4.1). Как правило, это связано с неполным химическим превращением в зоне горения реальной гетерогенной системы и тепловыми потерями на прогрев окружающей среды. Для инициирования CBC-реакции в остальных составах 5 и 6 потребовался дополнительный нагрев до $T_0 = 420$ и 490 К соответственно. Полученные зависимости $T_g(T_0)$ и $U_g(T_0)$ имеют линейный характер, что характерно для CBC-процессов, при которых не происходит полного расплавления продуктов. Линейность для всех зависимостей свидетельствует о том, что с ростом T_0 в интервале значений 290–750 К стадийность экзотермических химических реакций образования борида, силицида и алюминида хрома не меняется. Однако как протекают эти реакции, параллельно или последовательно, будет показано ниже.

Из рисунка 4.2 видно, что с увеличением концентрации алюминия и снижением содержания бора в реакционной смеси (см. табл. 2.3), снижаются значения T_g и U_g . Также меняется угол наклона зависимостей от T_0 , что связано с разницей значений эффективной энергии активации процесса горения ($E_{\text{эфф}}$), при котором CBC-реакции могут протекать как в твердой фазе, так и через расплав.

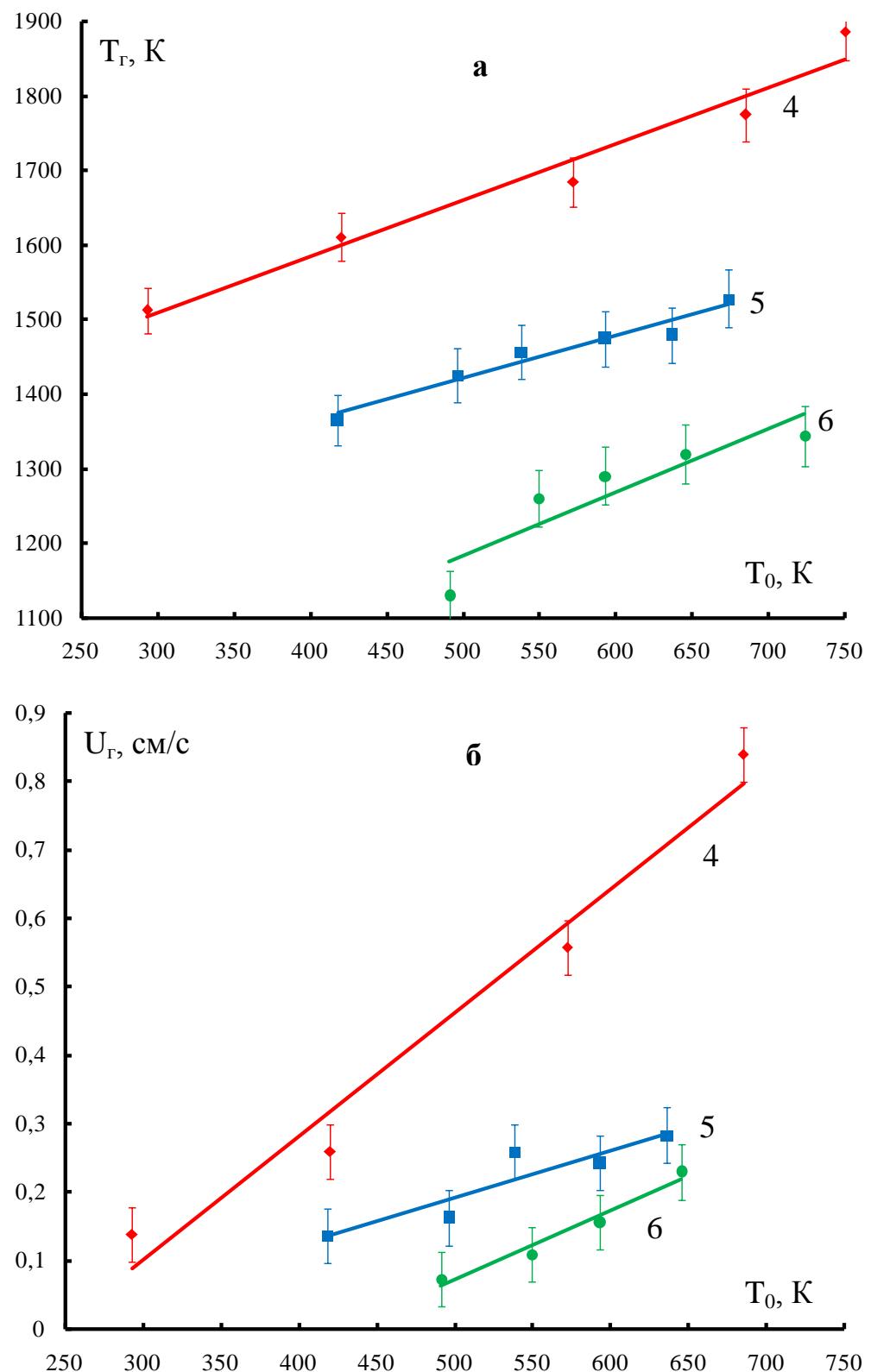


Рисунок 4.2 – Экспериментальные зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры для исследуемых составов: 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%B; 5 – Cr-16,2Al-12,0%Si-6,0%B; 6 – Cr-21,6Al-12,0%Si-3,0%B

4.3 Исследование механизма горения. Расчет эффективной энергии активации процесса

Изменяя температуру горения (с помощью предварительного подогрева исходной смеси или путем разбавления этой смеси инертным продуктом) и измеряя скорость распространения волны горения, можно определить $E_{\text{эфф}}$. Значения $E_{\text{эфф}}$ в упрощенном виде рассчитывали по формуле 2.1: $E_{\text{эфф}} = 2Rtga$.

На рисунке 4.3 приведены результаты спрямления экспериментальных данных по зависимости $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$. Уравнения прямых, описывающих полученные экспериментальные зависимости, и значения $E_{\text{эфф}}$ для изучаемых составов представлены в таблице 4.2.

Из полученных экспериментальных зависимостей видно, что с изменением состава реакционных смесей происходит изменение угла наклона прямых α (рисунок 4.3), а, следовательно, значения $E_{\text{эфф}}$ процесса горения также будут различны. Известно, что $E_{\text{эфф}}$ для смесей, рассчитанных на образование интерметаллидов и силицидов, составляет $100\div200$ кДж/моль [15,17,19], что заметно ниже таковой для процесса горения с образованием боридов – $300\div400$ кДж/моль [15,17,19]. Для реакционной смеси 4 значение $E_{\text{эфф}}$ составляет 290 кДж/моль, а для смеси 6 $E_{\text{эфф}} = 110$ кДж/моль. Подобное изменение $E_{\text{эфф}}$ связано с различиями в механизме горения. Можно предположить, что для состава с минимальным содержанием алюминия (состав 4), а, следовательно, с минимальным содержанием расплава в зоне горения, определяющими являются твердофазные и газотранспортная реакции Cr с Si, B и B_2O_2 , протекающие с образованием силицидов и боридов хрома. При этом лимитирующей стадией процесса является реакционная диффузия и значение $E_{\text{эфф}}$ максимально (290 кДж/моль). При содержании алюминия в исходной смеси состава 6 количество жидкой фазы в зоне горения увеличивается, и определяющим становится взаимодействие частиц хрома с расплавом эвтектики $L \rightarrow (Al) + (Si)$. Это приводит к снижению $E_{\text{эфф}}$ до 110 кДж/моль.

С ростом доли расплава химическое взаимодействие хрома с алюминием,

кремнием и бором протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

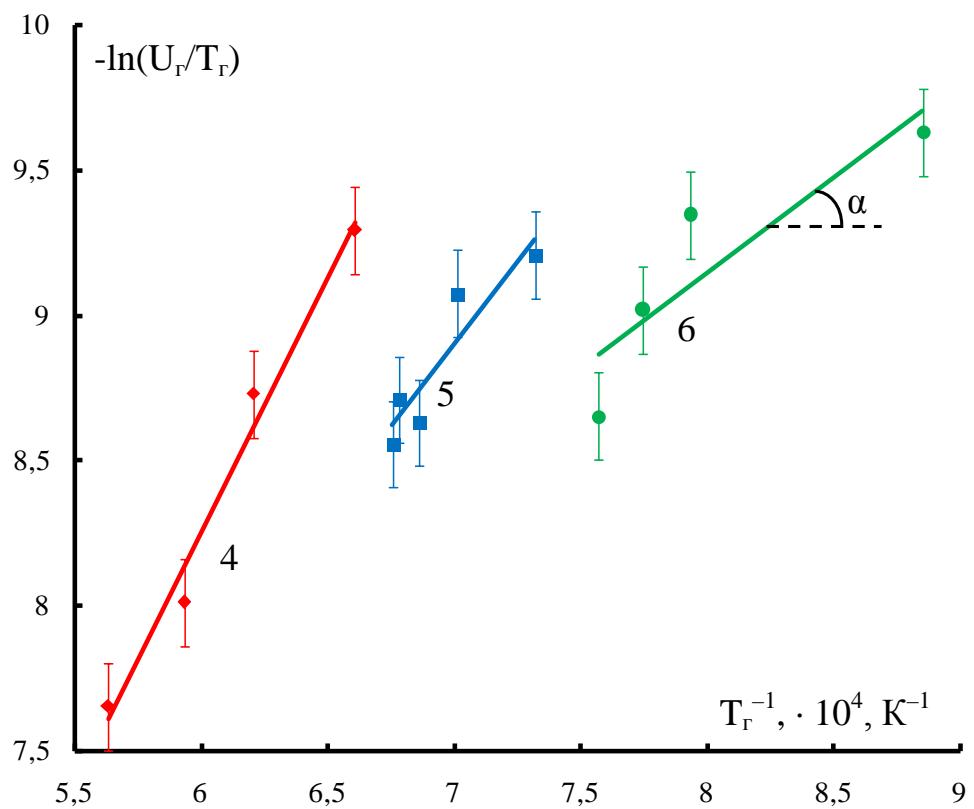


Рисунок 4.3 – Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения смесей составов: 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%B; 5 – Cr-16,2Al-12,0%Si-6,0%B; 6 – Cr-21,6Al-12,0%Si-3,0%B

Таблица 4.2 – Эффективная энергия активации процесса горения

Состав	Уравнение	$E_{\text{эфф}}, \text{кДж/моль}$
4	$y = 1,751x - 2,250$	290
5	$y = 1,140x + 0,914$	190
6	$y = 0,658x + 3,882$	110

4.4 Результаты экспериментов по закалке фронта горения. Исследование ОФГ

Поскольку при комнатной температуре инициировать горение удалось только в смеси 4, то эксперименты по закалке фронта горения и динамическому рентгеноструктурному анализу проводились только для данного состава.

Для определения фазового состава конечного СВС- продукта и прецизионного определения углов дифракционных линий фазовых составляющих выполнен РФА остывшего образца. С целью исключения самостоятельных линий оксидных фаз, находящихся на поверхности, съемка спектров проводилась с отшлифованной на глубину ~ 5 мм стороны. Из представленной на рисунке 4.4 дифрактограммы видно, что конечный продукт состоит из трех фаз: CrB , $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ и Cr_5Si_3 .

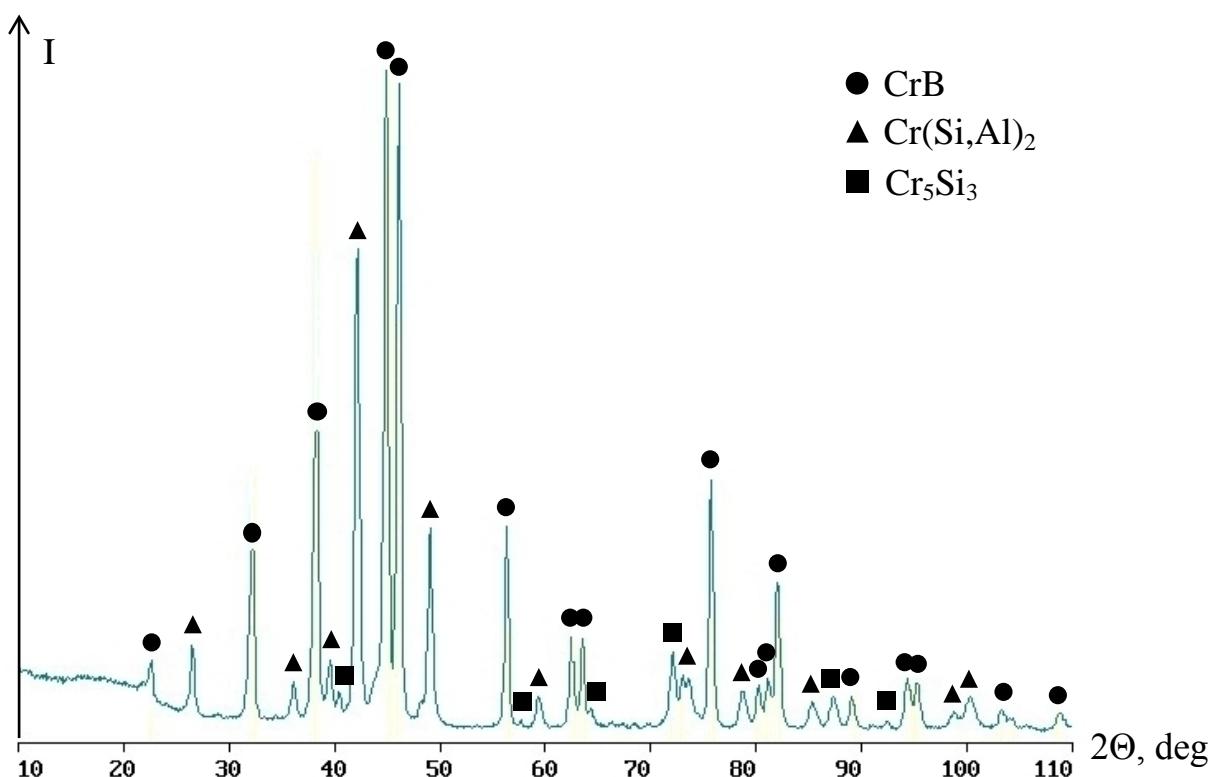


Рисунок 4.4 – Дифрактограмма продуктов синтеза, полученных для состава 2 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%B

Результаты экспериментов по закалке волны горения с последующим микрорентгеноспектральным анализом характерных зон остановленного фронта горения (ОФГ) позволили представить динамику структурных превращений в

исследуемой системе. Микроструктуры ОФГ образца, снятые на различных участках закаленного фронта, представлены на рисунке 4.5. В таблице 4.3 приведены данные локального МРСА в характерных зонах ОФГ: исходная шихта (а); фронт горения ($\delta^1 - \delta^3$); зона горения (в); зона догоорания (г); конечный продукт (д).

Рассмотрим особенности каждой из зон ОФГ. Структура исходной смеси (рисунок 4.5, а) включает в себя темно-серые частицы Al округлой формы, темно-серые частицы Si осколочной формы, светлые частицы Cr округлой формы и высокодисперсные частицы В, находящиеся в темно-серой матрице.

На рисунке 4.5, δ^1 приведена микроструктура закаленного фронта горения. Слева от видимой линии фронта находится зона прогрева с еще не прореагировавшими частицами исходных реагентов. Справа от линии расположена зона горения, в которой в условиях контактного плавления при температуре 850 К частицы Al и Si образуют расплав эвтектического состава (Al–12,2Si ат.%) [162,163], который растекается по поверхности частиц хрома, одновременно с ним реагируя. Далее по мере протекания химического взаимодействия хрома с алюминием и кремнием температура увеличивается, что приводит к дальнейшему росту доли жидкой фазы, а хром диффундирует в образующийся расплав без образования промежуточных соединений на границе раздела хром-расплав L.

Для определения фаз, формирующихся в волне горения, был проведен МРСА характерных областей фронта горения (рисунок 4.5, δ^2 и δ^3). В точках 1 и 2 (рисунок 4.5, δ^3) состав закаленного расплава схожий и содержит 22÷25 ат.% Cr, что подтверждает прямое растворение частиц хрома в расплаве без образования на границе раздела диффузионного барьера в виде твердой прослойки продукта. Этот факт хорошо объясняет более чем двукратное уменьшение эффективной энергии активации с ростом доли расплава.

На границе с закаленным расплавом (рисунок 4.5, δ^3) можно выделить две образующиеся фазы. Первая (точка 3) – крупнозернистая с размером зерен в несколько микрометров, по составу близкая к фазе алюмосилицида хрома $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$, которая присутствует в составе конечных продуктов (рисунок 4.4). Вторая (точка 4)

– высокодисперсная фаза, состоящая в основном из Cr, В и Al. При этом метод МРСА не дает точную количественную оценку концентрации бора. Поэтому можно сделать предположение о том, что высокодисперсной фазой является борид хрома Cr_xB_y без уточнения его стехиометрии.

Вероятно, взаимодействие хрома с бором протекает в эвтектическом расплаве, когда высокодисперсный бор проникает в расплав. С ростом температуры до T_g (1513 К) растворимость Cr и В в Al повышается до ~25 и ~15 ат.% соответственно [163]. Наличие незначительного количества Si в точке 4 реагирующей системы (таблица 4.3, рисунок 4.5, б³) связано с гетерогенностью смеси. В этой области подструктуры химическое взаимодействие Cr с В (смеси с большим содержанием бора) может протекать как через расплав алюминия, так и по механизму твердофазной диффузии с участием газотранспортной реакции, активную роль в которой играет кислород, обеспечивая массоперенос В в виде B_2O_2 к поверхности частиц Cr [28–30].

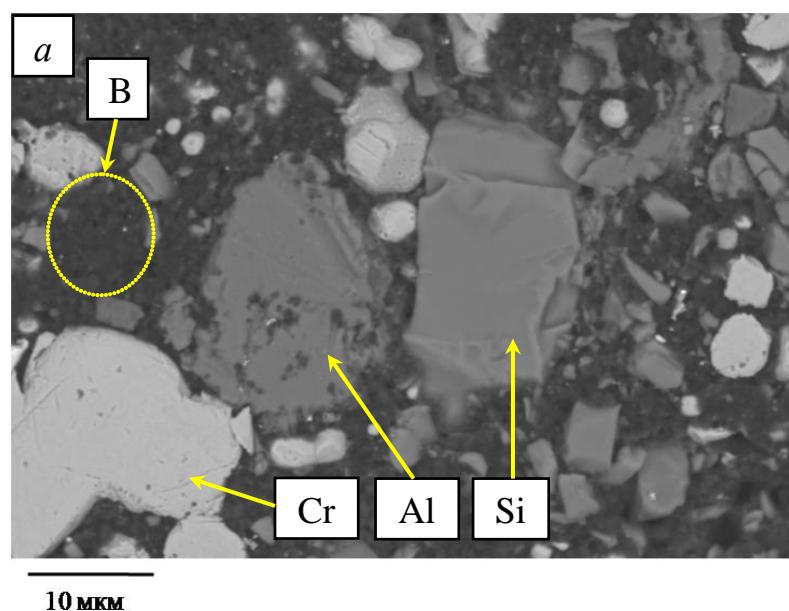
На рисунке 4.5, в показана следующая стадия структурирования в зоне горения – образование вокруг частицы хрома (точка 5) кольцевой области, отличающейся по химическому составу от $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$. Данное кольцо светло-серого цвета (точка 6), толщиной ~2 мкм по своему элементному составу соответствует химическому соединению Cr_5Si_3 . Этот силицид хрома является наиболее термодинамически выгодным соединением в системе Cr–Si, образуется при растворении хрома в расплаве на основе алюминия, обогащенном кремнием. На данной стадии в зоне горения можно наблюдать зерна игольчатой формы, соответствующие бориду хрома Cr_xB_y .

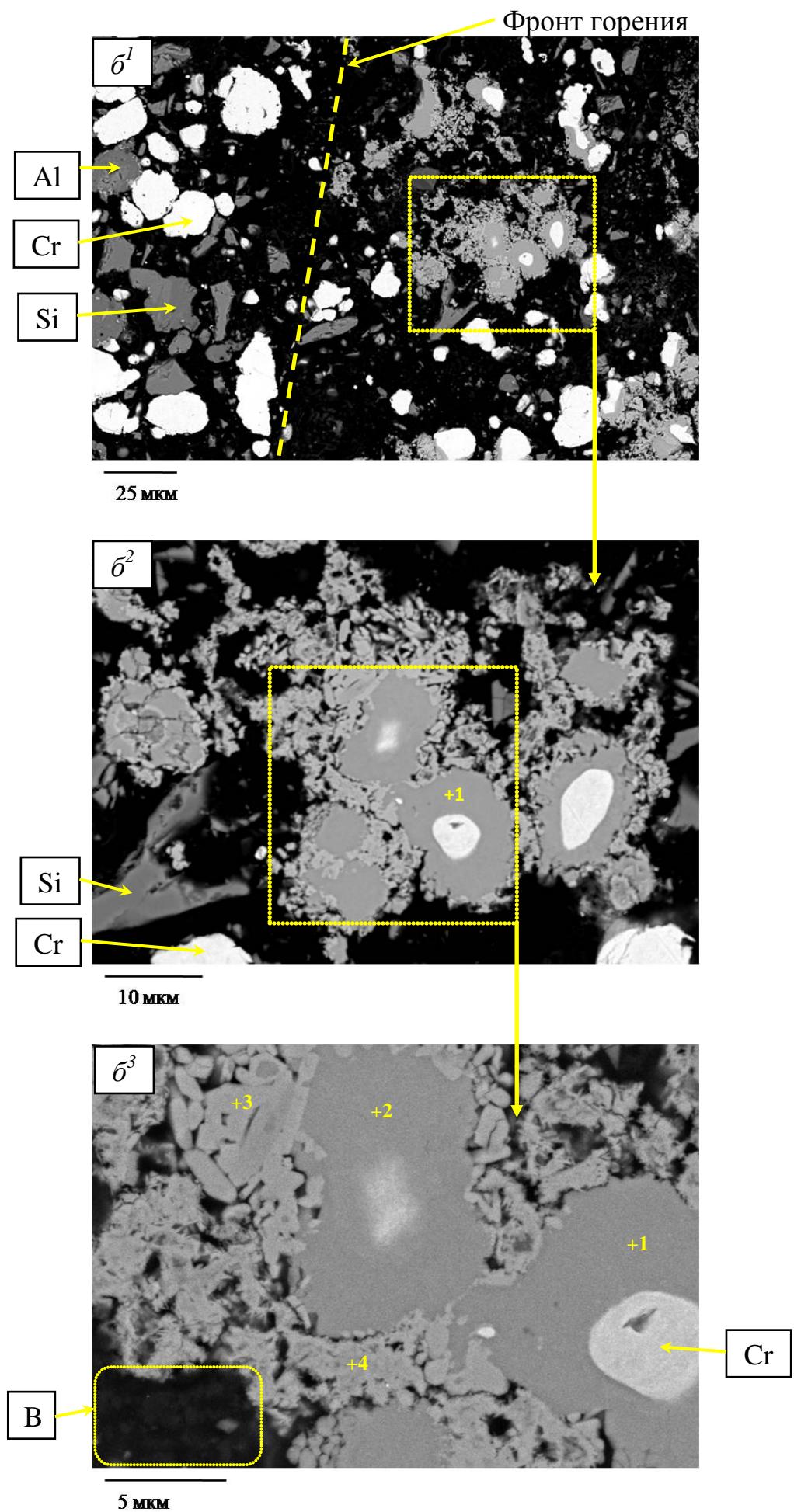
На рисунке 4.5, г представлена микроструктура, образующаяся за фронтом горения в зоне дореагирования (догорания). Светлые округлые зерна (точка 8) по данным МРСА в основном состоят из Cr и Si, соотношение между которыми близко к фазе Cr_5Si_3 . Помимо этого на данной стадии образуется связанная темно-серая матрица, элементный состав которой соответствует соединению $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ (точка 9). На границе между зернами матрицы расположены игольчатые зерна борида хрома со средним размером <1 мкм. Следует отметить, что по данным МРСА содержание

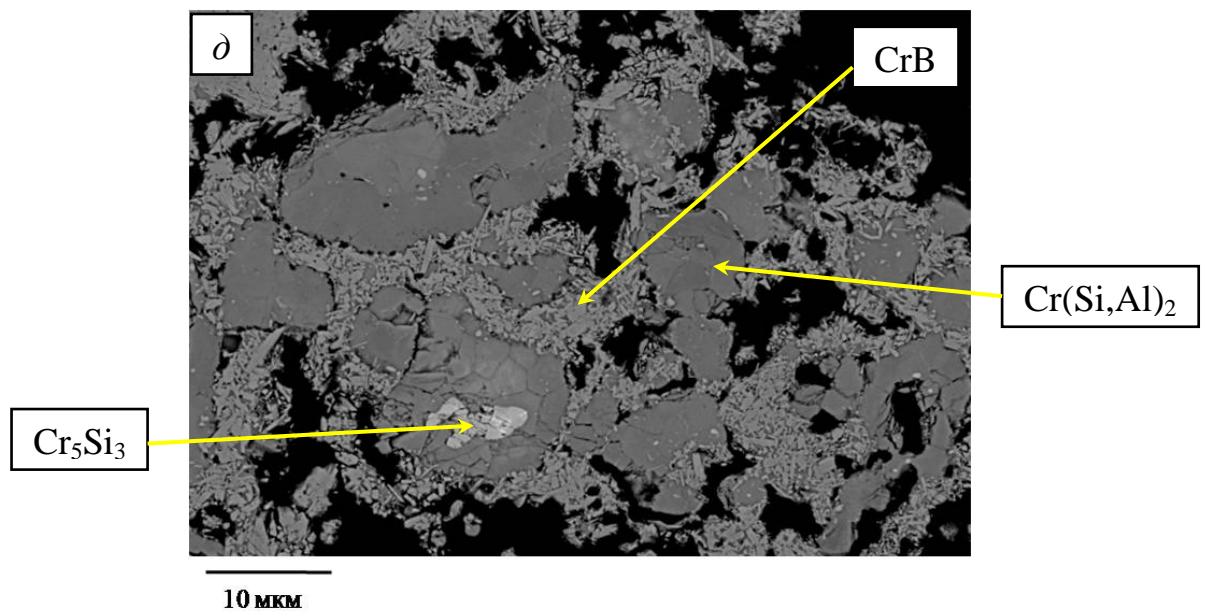
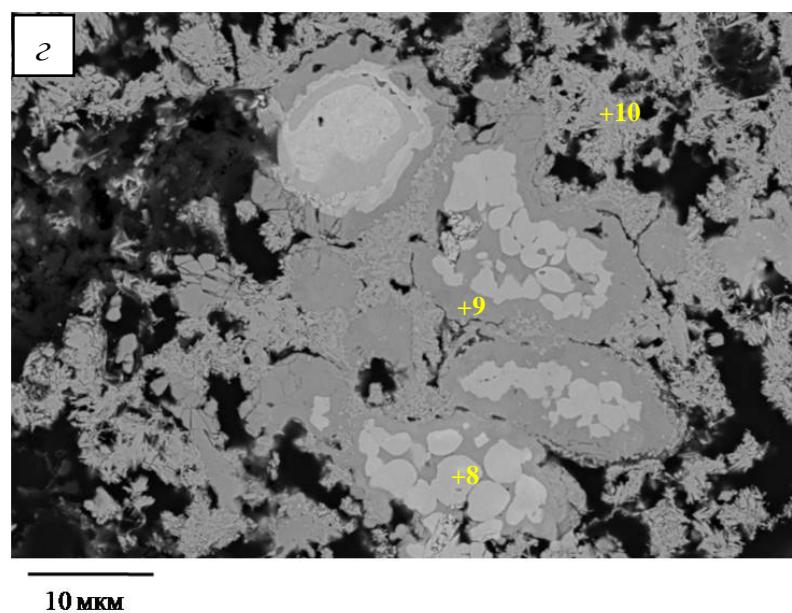
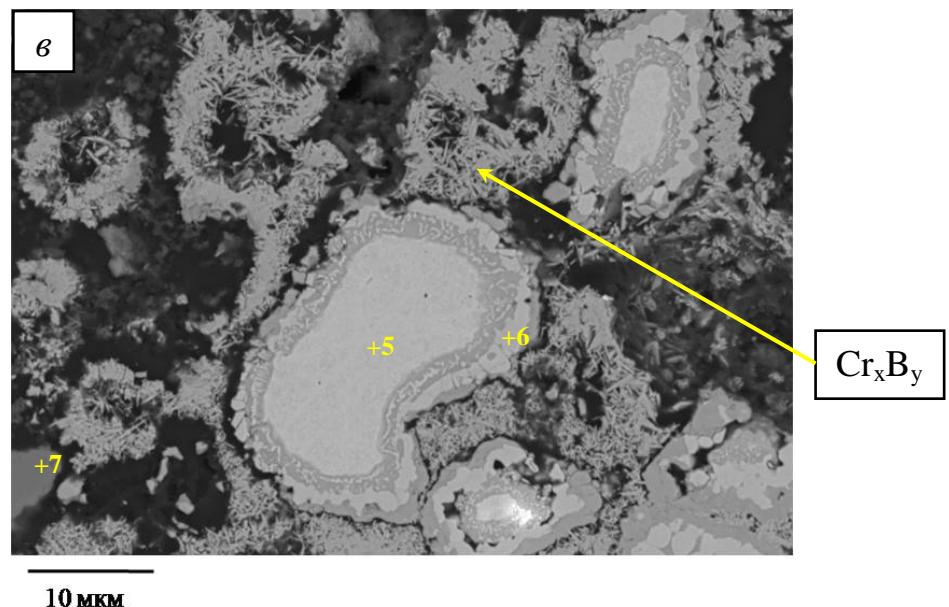
Al в точке 10, где расположены игольчатые зерна борида хрома, уменьшилось в 2,5 раза по сравнению с зоной, соответствующей фронту горения (точка 4).

По мере приближения к зоне конечного продукта происходит выравнивание химического состава. Из рисунка 4.5, д видно, что продукт горения является трехфазным и состоит из зерен борида хрома Cr_xB_y (Al ~2,4 ат.%) размером ~1 мкм, равномерно распределенных в серой матрице алюмосилицида хрома $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ и небольшого количества светло-серой фазы силицида хрома Cr_5Si_3 . Результаты микроструктурных исследований ОФГ образца в зоне конечных СВС- продуктов хорошо коррелируют с результатами РФА (рисунок 4.4). При этом конечной фазой на основе хрома и бора является моноборид CrB .

Исходя из полученных представлений, сделано предположение о механизме и стадийности структурообразования в волне горения смеси Cr-Al-Si-B. Первоначально в зоне прогрева происходит контактное плавление эвтектики Al-Si с последующим формированием реакционной поверхности путем растекания расплава по частицам хрома и бора. Затем происходит насыщение расплава хромом и бором с последующей кристаллизацией из расплава зерен $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ и Cr_xB_y . В местах обогащенных кремнием уже в зоне горения образуются зерна фазы Cr_5Si_3 .







а – исходная шихта; **б¹ - б³** – фронт горения; **в** – зона горения;

г – зона догорания; **д** – конечный продукт

Рисунок 4.5 – Микроструктуры ОФГ смеси состава 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%В,
снятые в различных участках закаленного образца

Таблица 4.3 – Элементный анализ ОФГ образца состава 4

Точка	Содержание, ат.%			
	Cr	Al	Si	В
1	21,5	70,1	8,4	–
2	25,8	65,5	8,7	–
3	34,3	20,8	44,9	–
4	55,2	27,1	1,3	16,4
5	100	–	–	–
6	62,9	1,8	35,3	–
7	–	–	100	–
8	61,7	1,9	36,4	–
9	35,1	17,7	47,3	–
10	65,7	10,5	1,0	22,8

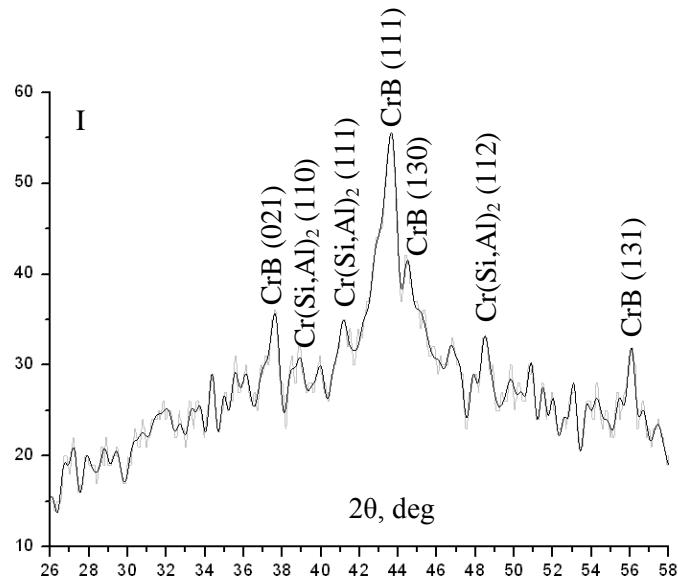
Наряду с этим в областях обогащенных хромом и бором и обедненных кремнием и алюминием образование борида хрома Cr_xB_y может протекать по механизму твердофазного взаимодействия с участием газотранспортной реакции. Остается не выясненной лишь стехиометрия первичной фазы борида хрома.

4.5 Анализ стадийности протекания химических реакций в волне горения методом динамического рентгеноструктурного анализа

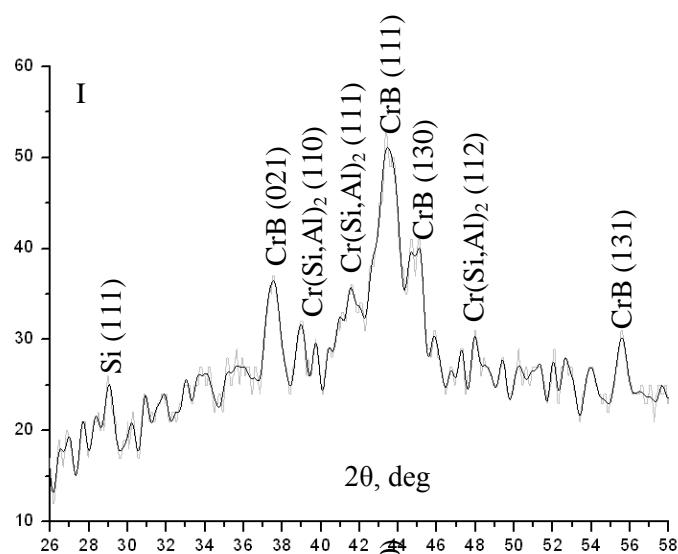
В связи с методическими ограничениями применяемой в работе установки динамической дифрактометрии (ДД) (не предусмотрено устройство предварительного подогрева шихты перед инициированием горения) исследования проводились на составе 4 при $T_0 = T_{\text{комн.}}$. Эксперименты выполнены в атмосфере гелия, что препятствует образованию оксида хрома Cr_2O_3 на поверхности образца в процессе горения. Время экспозиции единичной рентгенограммы составляло 0,25 с. Результаты представлены на рисунке 4.6 в виде выборочной последовательности дифрактометрических снимков, снятых при сгорании образца, что позволило представить следующую картину эволюции кристаллической структуры исходных реагентов и продуктов синтеза в процессе СВС.

Дифрактометрическая картина исходной смеси ($\tau = 0,00$ с) представлена на рисунке 4.6, а. Непосредственно после прохождения фронта горения через $\tau = 0,25$ с (рисунок 4.6, б) на дифрактометрической картины исчезают пики Al (111) и Si (311), а также уменьшается интенсивность пиков Si в направлениях (111) и (220), что свидетельствует о расплавлении алюминия и частично кремния в результате эвтектической реакции.

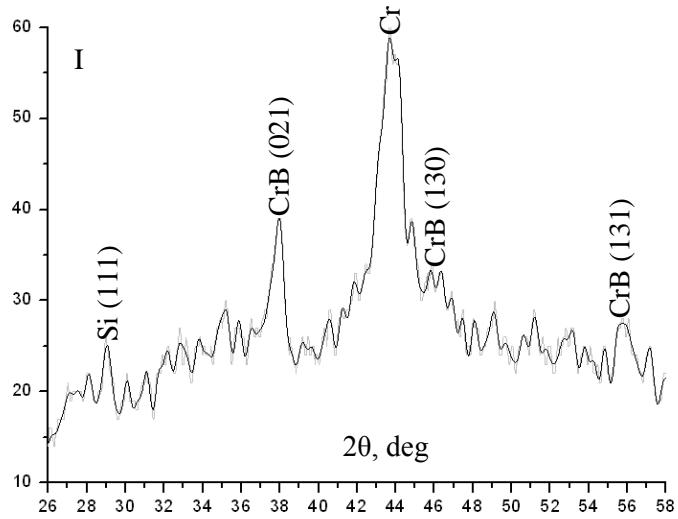
Спустя 1,75 с на дифрактометрической картины (рисунок 4.6, в) появляются линии моноборида хрома CrB , соответствующие кристаллографическим направлениям (021), (130) и (131), т.е. в первую очередь протекает химическая реакция хрома с бором, возможные механизмы которой описаны выше. Наряду с этим на данной дифрактометрической картины присутствуют линии не расплавившихся исходных компонентов Si (111) и Cr (110). Самостоятельные линии химического соединения $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ в направлениях (110), (111) и (112) появляются спустя 2,75 с после прохождения фронта горения (рисунок 4.6, г). Окончательный состав продуктов реакции (рисунок 4.6, д) формируется к 4,00 с и содержит моноборид хрома CrB и тройное соединение $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$. Фазу силицида хрома Cr_5Si_3 , идентифицированную методом РФА в составе конечного СВС-продукта (рисунок 4.4), и зафиксированную в микроструктуре ОФГ (рисунок 4.5, д), методом ДД обнаружить не удалось.



(д) $\tau = 4,00 \text{ c}$



(р) $\tau = 2,75 \div 3,75 \text{ c}$



(б) $\tau = 1,75 \div 2,50 \text{ c}$

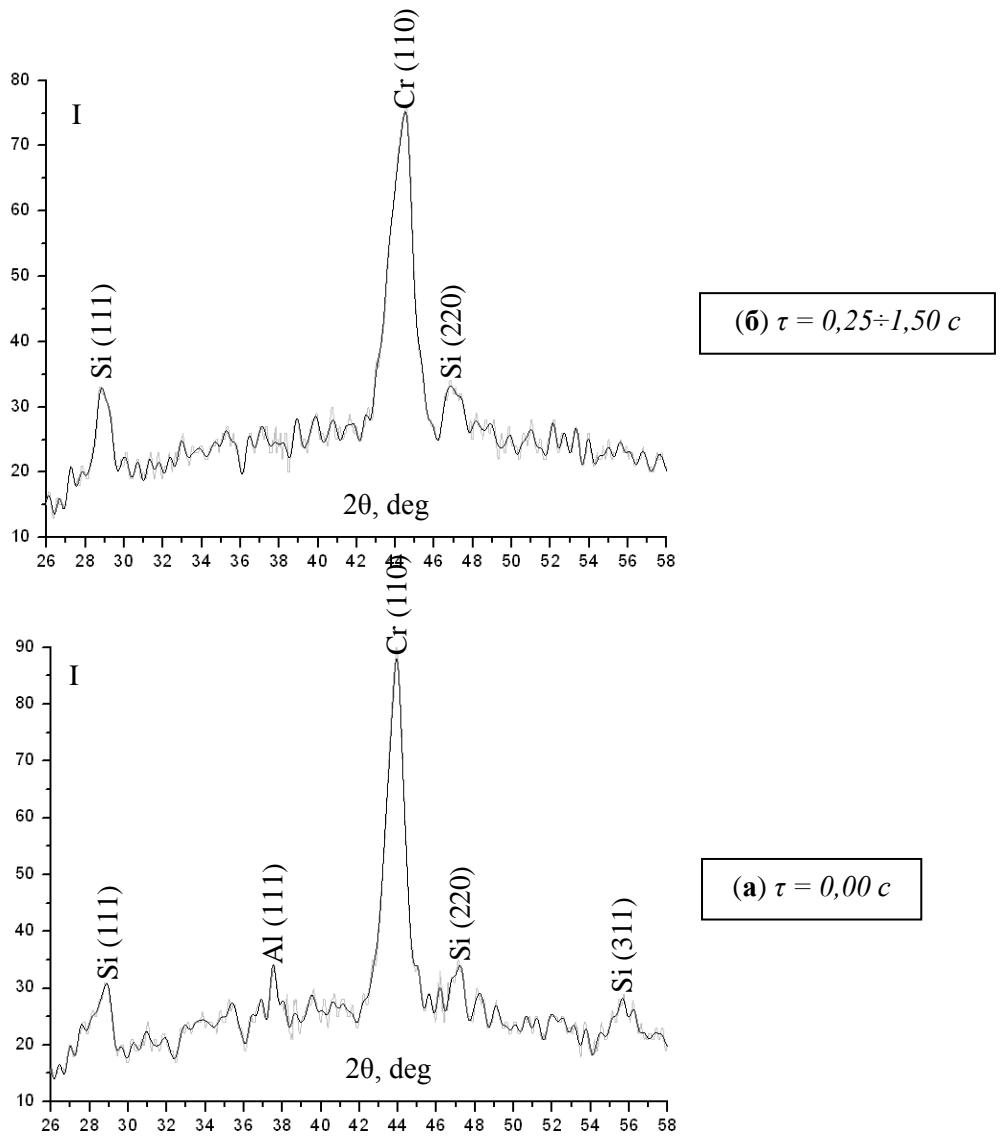


Рисунок 4.6 – Выборочная последовательность дифрактограмм динамического рентгеноструктурного исследования процесса горения состава 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%В

Причиной могло быть отсутствие в анализируемой плоскости горящего образца, попадающей в зону исследования ДД, области с избытком кремния, что вовсе не означает отсутствие этой фазы в продуктах горения. Просто зерна Cr_5Si_3 залегают в глубине образца на некотором расстоянии от поверхности, не видимом для ДД. Кроме того, полученный результат может быть связан со слишком коротким временем экспозиции (0,25 с) при ДД, которого не достаточно для появления самостоятельных линий фазы Cr_5Si_3 на дифрактограмме, либо их интенсивность настолько мала, что они практически не различимы с фоном.

Таким образом, в процессе горения смеси 4 первичной фазой является CrB, а фаза на основе силицида и алюминида хрома $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ формируется спустя ~ 1 с.

Согласно приведенным выше наблюдениям и анализам, механизм и стадийность формирования соединений CrB, $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$, Cr_5Si_3 в системе Cr–Al–Si–B можно представить в виде феноменологической схемы, представленной на рисунке 4.7 в характерных зонах I–VI волны горения.

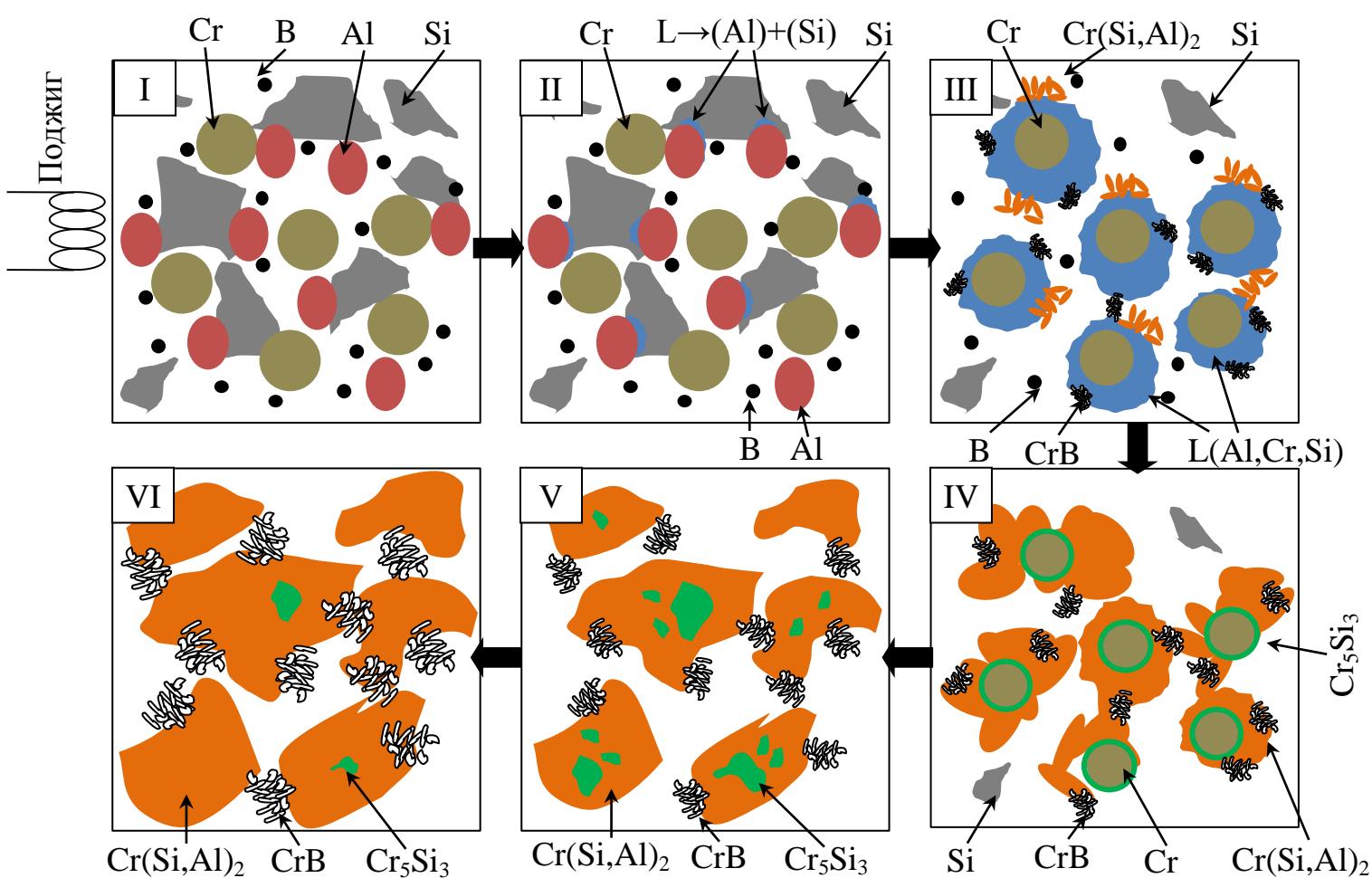
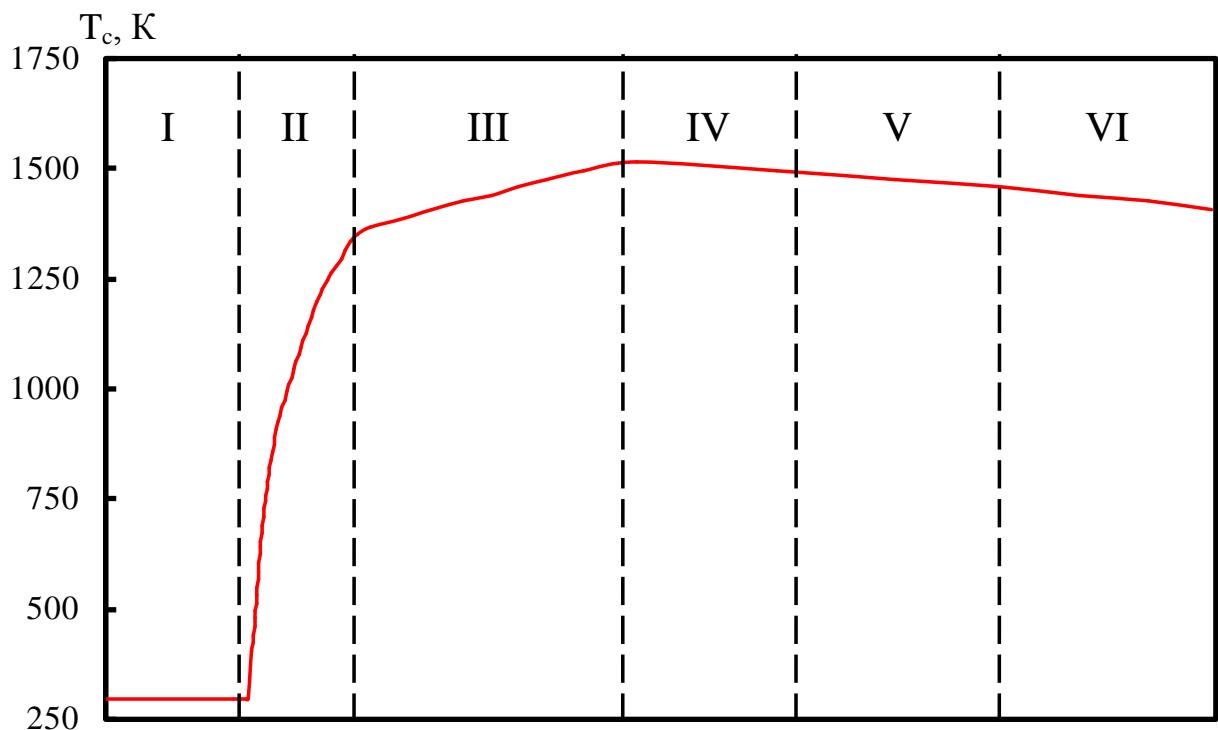


Рисунок 4.7 – Схематическое изображение модели для механизма СВС реакции в смеси Cr–Al–Si–B состава 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%B

4.6 Получение и исследование состава, структуры и свойств компактных продуктов синтеза

Для изготовления компактных образцов керамических материалов на основе борида, силицида и алюминида хрома использовали технологию силового СВС-компактирования [14,18,19]. В связи с недостаточным тепловыделением при горении экспериментальных смесей, а также для поддержания стационарного режима горения и увеличения характерного времени охлаждения продуктов синтеза с целью снижения остаточной пористости использовали «химическую печь» (смесь порошков Ti, B и C), позволяющую повысить начальную температуру T_0 . РФА полученных образцов приведен в таблице 4.4, дифрактограммы – на рисунке 4.8.

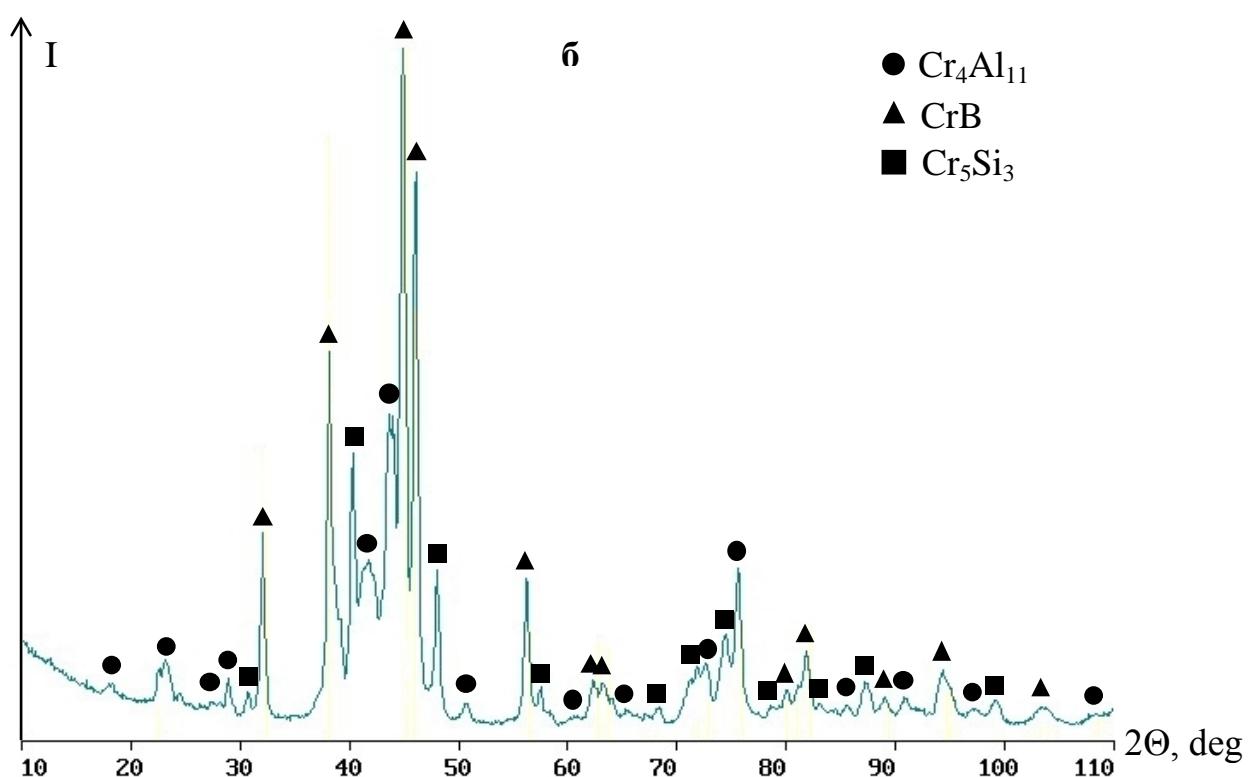
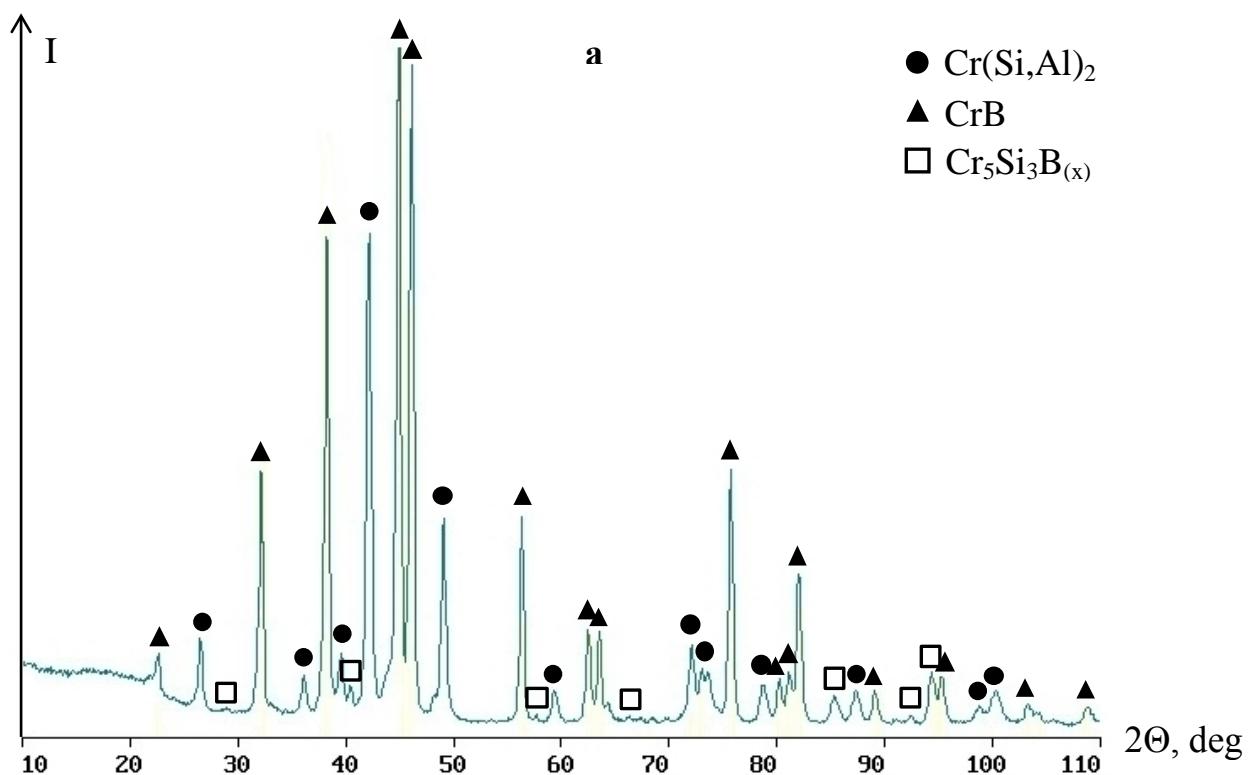
Фазовый состав образцов несколько отличается от расчетного по "Thermo" (см. табл. 4.1) и включает в себя CrB вместо CrB₂, а также Cr₄Al₁₁ или сложное тройное соединение Cr(Si,Al)₂ вместо Cr₄Al₉. Вероятно, такая разница с расчетом связана с избытком хрома по отношению к бору в исследуемой системе. Это приводит к образованию моноборида хрома CrB, который в соответствии с данными ДД образуется в первую очередь. Образование CrB вместо расчетного CrB₂, в свою очередь, приводит к избытку кремния и алюминия по отношению к остаточному хрому, а, следовательно, к образованию фаз Cr₄Al₁₁ или Cr(Si,Al)₂ с большим содержанием Al и Si. При этом следует отметить, что проведение последующего вакуумного отжига при температуре 900 °C в течение 2-х часов не привело к изменению фазового состава продуктов.

Согласно результатам РФА, содержание Cr₅Si₃ в продуктах синтеза для составов 5 и 6 в два раза ниже расчетных значений. В СВС-продукте для смеси 4 обнаружено тройное соединение Cr(Si,Al)₂, образующееся в результате растворения Al в дисилициде хрома CrSi₂ (максимальная растворимость ~25 ат.-% [163]), при котором алюминий вытесняет из соединения кремний. Это соответствует результатам исследований методами ОФГ и ДД. Однако, полученные значения периодов решетки для состава CrSi_{1,58}Al_{0,42}, который соответствует фазе Cr(Si,Al)₂, заметно больше табличных $a = 0,4496$ нм, $c = 0,6377$ нм (ICDD card № 89-4866 или

29-0087).

Таблица 4.4 – Фазовый состав компактных образцов для исследуемых составов

Фаза	CrB		Cr(Si,Al) ₂		Cr ₅ Si ₃		Cr ₄ Al ₁₁		Cr ₅ Si ₃ B _(x)	
Символ Пирсона	<i>oC8/2</i>		<i>hP9/3</i>		<i>tI32/12</i>		<i>aP15/1</i>		<i>hP18/19</i>	
Параметры фазы	Вес. доля %	Пер. решетки Å	Вес. доля %	Пер. решетки Å	Вес. доля %	Пер. решетки Å	Вес. доля %	Пер. решетки Å	Вес. доля %	Пер. решетки Å
4	65	a = 2,972 b = 7,871 c = 2,932	27	a = 4,566 c = 6,432	–	–	–	–	8	a = 6,999 c = 4,762
5	35	a = 2,974 b = 7,869 c = 2,935	–	26	a = 9,188 c = 4,648	39	a = 5,117 b = 8,947 c = 5,060 α = 9,162 β = 10,104 γ = 10,679	–	–	–
6	15	a = 2,972 b = 7,872 c = 2,933	–	24	a = 9,184 c = 4,643	57	a = 5,092 b = 8,975 c = 5,038 α = 9,186 β = 10,136 γ = 10,697	4	a = 7,020 c = 4,755	–



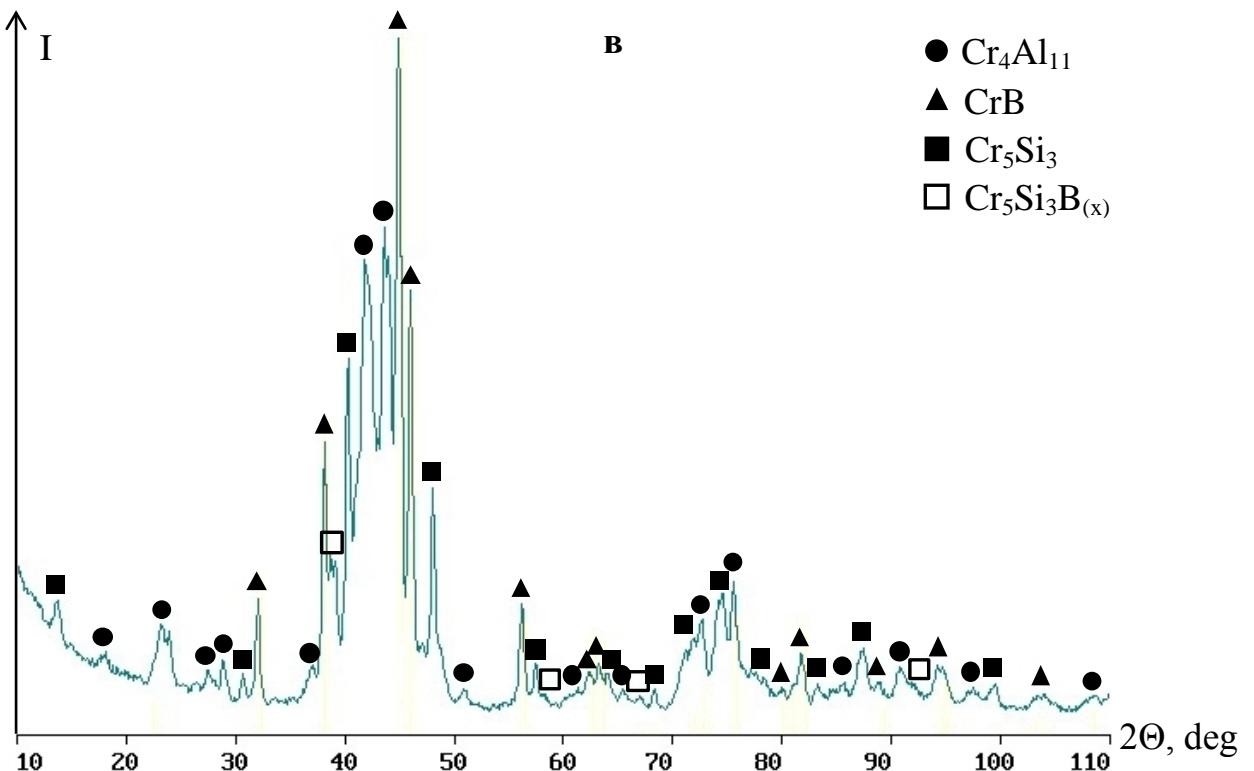


Рисунок 4.8 – Дифрактограммы компактной керамики составов 4 (а), 5 (б), 6 (в)

Кроме того, в составе образцов 4 и 6 присутствует небольшое количество тройного боросилицида состава $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}_{(x)}$. Скорей всего данное соединение образовалось в зоне дореагирования в результате взаимодействия борида и силицида хрома, т.к. при высоких температурах атомы В и Si проявляют способность к взаимозамещению [164]. Несмотря на некоторые отличия экспериментального фазового состава от расчетного, сохраняется общая тенденция: с ростом концентрации алюминия и уменьшением количества бора снижается концентрация борида хрома и увеличивается алюминида хрома.

На рисунке 4.9 представлена микроструктура компактных продуктов синтеза в системе Cr–Al–Si–B. Структура образца для состава 4 (рисунок 4.9, а) преимущественно состоит из зерен CrB игольчатой формы, продольный размер которых составляет порядка 3–5 мкм, равномерно распределенных в связке из $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$. Помимо этого имеются редкие включения крупных зерен $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}_{(x)}$.

Структура керамики состава 5 (рисунок 4.9, б) сильно отличается от керамики состава 4. Видны зерна силицида хрома Cr_5Si_3 размером 4–10 мкм, помещенные в

матрицу $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$, которая играет роль связующей фазы вместо $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$. При этом содержание моноборида хрома ниже. Увеличение содержания алюминия до состава 6 (рисунок 4.9, в) приводит более чем к 3-х кратному измельчению зерен моноборида хрома CrB , концентрация которых также снижается, что согласуется с данными РФА. Помимо крупных зерен Cr_5Si_3 и связки $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$ в данной керамике встречаются небольшое количество включений $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{B}_{(x)}$.

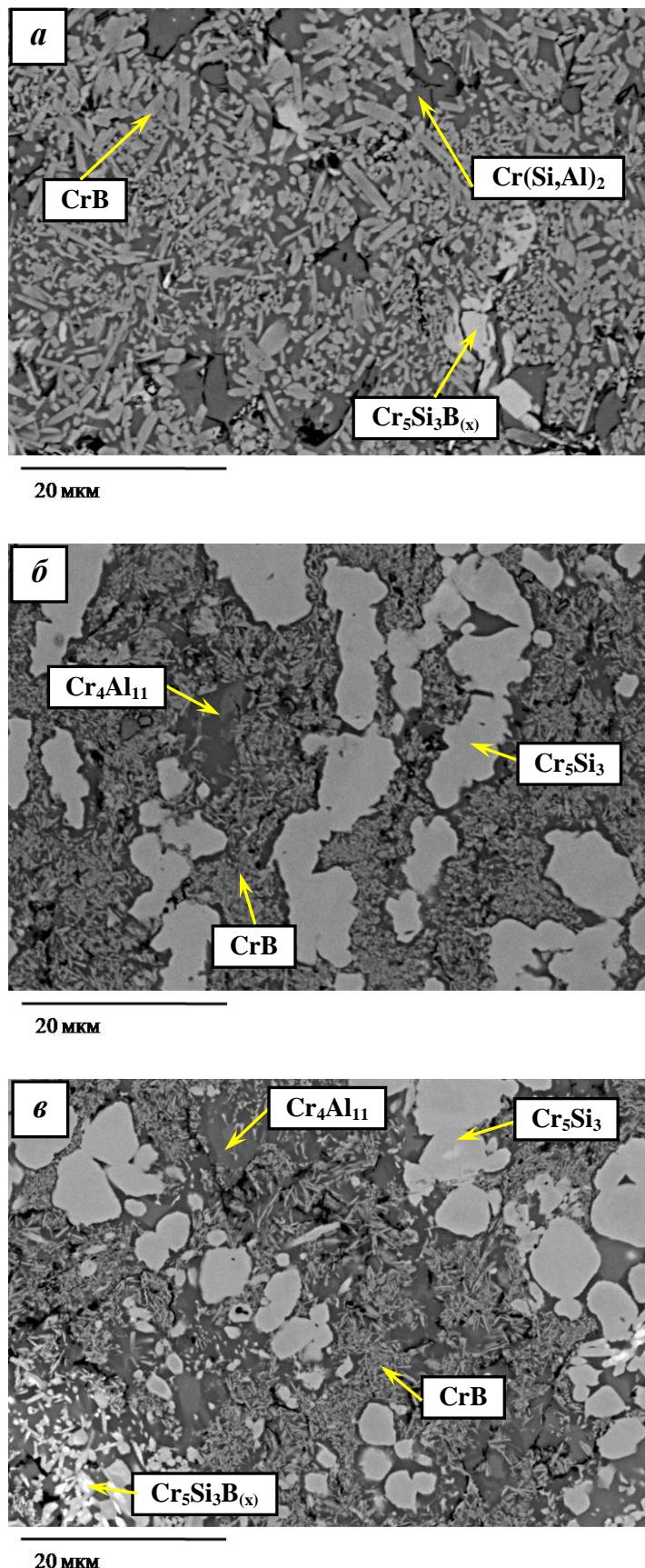


Рисунок 4.9 – Микроструктуры компактной керамики составов: 4 – Cr-8,1Al-12,0%Si-10,5%B (а); 5 – Cr-16,2Al-12,0%Si-6,0%B (б); 6 – Cr-21,6Al-12,0%Si-3,0%B (в)

Результаты измерения свойств компактных продуктов синтеза, а именно гидростатическая ($\rho_{\text{гидр}}$) и истинная ($\rho_{\text{пик}}$) плотности, остаточная пористость ($\Pi_{\text{ост}}$), скорость распространения звука (С) и твердость (HV) представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Свойства СВС- керамики в системе Cr–Al–Si–B

Состав	$\rho_{\text{гидр}},$ г/см ³	$\rho_{\text{пик}},$ г/см ³	$\Pi_{\text{ост}},$ %	С, м/с	HV, ГПа
4	4,6	5,3	13,2	7970	9,8
5	4,5	4,9	8,2	7190	10,6
6	4,6	4,7	2,1	6900	9,1

Из полученных данных видно, что величина $\Pi_{\text{ост}}$ с ростом концентрации Al снижается с 13,2 до 2,1 %. Это связано с увеличением содержания жидкой фазы при синтезе компактных образцов за счет увеличения доли эвтектического расплава. Наличие жидкой фазы оказывает благоприятное влияние на процессы уплотнения при силовом СВС- компактировании [14,18,19]. Данные скорости звука показывают, что на данную характеристику сплавов в наибольшей степени оказывает влияние содержание CrB. С ростом концентрации Al от состава 4 до состава 6 скорость звука падает от 7970 до 6900 м/с. Аналогичное влияние концентрации тугоплавкой составляющей на данную характеристику отмечено авторами [165]. В тоже время, известно, что на значения скорости распространения звука должны оказывать влияние такие характеристики, как остаточная пористость и размер зерен основной структурной составляющей, т.е. при увеличении пористости и размера зерен значения скорости звука должны снижаться из-за увеличения степени дефектности и уменьшения контактной поверхности между частицами. Однако в нашем случае, подобное влияние проследить не представляется возможным, что связано с существенными различиями в фазовом составе исследуемых образцов.

Твердость компактных продуктов синтеза практически одинакова для всех исследуемых составов и вполне сравнима по величине с твердостью карбидной и нитридной керамики, а также с твердостью классических твердых сплавов [166].

В результате оптимизации технологических режимов силового СВС-компактирования были получены экспериментальные дисковые мишени-катоды диаметром 125 ± 5 мм и толщиной 7 ± 2 мм, предназначенные для магнетронного напыления перспективных покрытий [167,168].

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. В работе исследованы закономерности влияния начальной температуры СВС процесса и состава исходных реакционных смесей на макрокинетические характеристики процесса горения, стадийности химических превращений и механизмы взаимодействия компонентов в системах Mo–Si–B и Cr–Al–Si–B.

2. Показано, что движущей силой СВС в смесях Mo–Si–B является образование расплава Si и растекание его по поверхности частиц Mo с одновременным химическим взаимодействием, приводящим к появлению промежуточного слоя Mo_3Si . Далее по механизму реакционной диффузии через слой Mo_3Si идет дальнейшее взаимодействие молибдена с расплавом с образованием из расплава зерен фазы $MoSi_2$.

3. В составах Mo–Si–B, обогащенных Si, взаимодействие Mo и B протекает через расплав кремния, а в составах, богатых B и бедных Si, взаимодействие Mo и B протекает посредством газофазного переноса летучих оксидов MoO_3 и B_2O_2 к частицам бора и молибдена соответственно.

4. В системе Mo–Si–B реакции образования силицида и борида молибдена могут протекать параллельно и последовательно, чем обусловлен переход горения из режима слияния в режим отрыва и наоборот. В режиме отрыва ведущей является реакция образования $MoSi_2$, а через небольшой временной промежуток следует образование MoB.

5. По технологии силового СВС- компактирования получены перспективные керамические материалы в тройной системе Mo–Si–B, в том числе на основе Mo_5SiB_2 (T_2 -фазы) с содержанием близким к 100 %.

6. В системе Cr–Al–Si–B увеличение содержания Al приводит к снижению температуры горения. Значения T_g и U_g возрастают линейно с ростом начальной температуры T_0 , что свидетельствует о том, что стадийность химических реакций образования борида, силицида и алюминида хрома не меняется.

7. С ростом концентрации алюминия в системе Cr–Al–Si–B лимитирующей стадией становится растворение частиц хрома в эвтектическом расплаве Al–Si, что

приводит к снижению эффективной энергии активации от 290 до 110 кДж/моль.

8. В системе Cr–Al–Si–B методом динамической дифрактографии установлено последовательное протекание химических превращений: первоначально образуется моноборид хрома CrB, а затем силицид Cr_5Si_3 или алюмосилицид хрома $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$.

9. По технологии силового СВС- компактирования получены перспективные керамические материалы в четырехкомпонентной системе Cr–Al–Si–B. Основными фазами в составе СВС- керамики являются CrB, Cr_5Si_3 , $\text{Cr}(\text{Si},\text{Al})_2$ и $\text{Cr}_4\text{Al}_{11}$, а их содержание меняется в зависимости от состава.

10. Установлены оптимальные технологические параметры силового СВС-компактирования продуктов синтеза в системах Mo–Si–B, Cr–Al–Si–B и получены образцы дисковых мишеней-катодов для магнетронного напыления многофункциональных покрытий. Осуществлена апробация технологии получения в ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ».

11. Разработана технологическая инструкция ТИ 44-11301236-2014 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий и технические условия ТУ 1984-032-11301236-2013 на керамические мишени-катоды, зарегистрированные во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Materials Science.* – 2006. – Vol. 51. – Issue 8. – P. 1032 – 1114.
2. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology.* – 2000. – Vol. 125. – Issues 1–3. – P. 322 – 330.
3. Vepřek S., Vepřek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films.* – 2005. – Vol. 476. – Issue 1. – P. 1 – 29.
4. Mitterer C., Holler F., Ustel F., Heim D. Application of hard coatings in aluminium die casting – soldering, erosion and thermal fatigue behavior // *Surface and Coatings Technology.* – 2000. – Vol. 125. – P. 233 – 239.
5. Erkens G. New approaches to plasma enhanced sputtering of advanced hard coatings // *Surface and Coatings Technology.* – 2007. – Vol. 201. – P. 4806 – 4812.
6. Tului M., Marino G., Valente T. Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics // *Surface and Coatings Technology.* – 2006. Vol. 201. – P. 2103 – 2108.
7. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N., Kutyrev A.E., Levashov E.A. Hard Tribological Ti-Cr-B-N coatings with Enhanced Thermal Stability, Corrosion- and Oxidation Resistance // *Surface and Coatings Technology.* – 2007. – Vol. 202. – P. 861 – 865.
8. Shtansky D.V., Sheveiko A.N., Petrzhik M.I., Kiryukhantsev- Korneev F.V., Levashov E.A., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A. Hard Tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N Coatings // *Surface and Coatings Technology.* – 2005. – Vol. 200. – P. 208 – 212.
9. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. – М.: Металлургия, 1992.
10. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications // *Vacuum.* – 2000. Vol. 56. – P. 159 – 172.
11. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Bashkova I.A., Sheveiko A.N.,

- Levashov E.A. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications // Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2010. Vol. 28. – P. 32 – 39.
12. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N., Kutyrev A.E., Levashov E.A. Hard tribological Ti-Cr-B-N coatings with enhanced thermal stability, corrosion- and oxidation resistance // Surface and Coatings Technology. – 2007. Vol. 202. – P. 861 – 865.
13. Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhik M.I., Tyurina M. Ya., Sheveyko A.N. Multifunctional Nanostructured Coatings: Formation, Structure, and the Uniformity of Measuring Their Mechanical and Tribological Properties // Russian Metallurgy. – 2010. – Vol. 2010. – № 10. – P. 917 – 935.
14. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: БИНОМ. 1999, – 176 с.
15. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012, – 400 с.
16. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. 224 с.
17. Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС. 2007. 336 с.
18. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. — М.: Машиностроение–1, 2007, – 567 с.
19. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011, – 377 с.
20. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. с.6–44.

21. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. – N.Y.: VCH Publ. – 1990. – P. 1–53.
22. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов // А.Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 1998. – 512 с.
23. Мержанов А.Г. 40 лет СВС: итоги деятельности и их значение (по материалам Международной конференции “Historical aspects of SHS in different countries”). - Черноголовка, 2007.
24. Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П. Пат. Франция № 2088668, 1972; Пат. США № 3726643, 1973; Англия № 1321084, 1974; Пат. Япония № 1098839, 1982.
25. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Диплом № 287. СССР, Приор. от 05.07.67. Бюлл. изобр., 1984, № 32, с. 3; Вестн. АН СССР, 1984, № 10, с. 141.
26. Смоляков В.К., Некрасов Е.А., Максимов Ю.М. О влиянии граничной кинетики в процессах стационарного горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т. 18. – № 3. – С. 59 – 62.
27. Некрасов Е.А., Смоляков В.К. О зависимости скорости горения систем переходный металл–бор от соотношения компонентов // Физика горения и взрыва. – 1985. – Т. 21. – № 1. – С. 105 – 107.
28. Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Patsera E.I., Kochetov N.A., Rogachev A.S. Combustion and Structure Formation in the Mechanoactivated Cr–B // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. Vol. 17. – P. 189 – 194.
29. Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Пацера Е.И., Кочетов Н.А., Рогачев А.С. Исследование макрокинетических характеристик процессов горения предварительно механически активированных реакционных смесей Cr–B и Cr–Ti–B // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17. – С. 611 – 619.

30. Patsera E.I., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Kochetov N.A., Rogachev A.S., Umarov L.M. SHS in Mechanically Activated Cr–B and Ti–Cr–B Blends: Role of Gas-Transport Reactions // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2012. Vol. 21. – P. 110 – 116.
31. Yeh C.L., Wang H.J. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb_2O_5 and Cr_2O_3 // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 490. – P. 366 – 371.
32. Yeh C.L., Lin J.Z., Wang H.J. Formation of chromium borides by combustion synthesis involving borothermic and aluminothermic reduction of Cr_2O_3 // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – P. 5691 – 5697.
33. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Болдырев В.В. Горение смеси молибдена и бора в присутствии активных добавок // Физика горения и взрыва. – 1977. – Т. 13. – № 3. – С. 342 – 348.
34. Egishyan A.V., Manukyan Kh.V., Harutyunyan A.B., Kharatyan S.L. Influence of Molybdenum and Boron Oxides on Combustion in the Mo–B Gasless System // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2006. – Vol. 15. – № 1. – P. 33 – 40.
35. Бабкин С.Б., Блошенко В.Н., Боровинская И.П. К вопросу о механизме массопереноса при горении СВС- системы Mo+B // Физика горения и взрыва. – 1991. – Т. 27. – № 3. – С. 74 – 80.
36. Kashireninov O.E., Yuranov I.A. A DMS kinetic study of the boron oxides vapor in the combustion front of SHS system Mo+B // Symposium (International) on Combustion. – 1994. – Vol. 25. – Issue 1. – P. 1669 – 1675.
37. Yeh C.L., Hsu W.S. Preparation of molybdenum borides by combustion synthesis involving solid-phase displacement reactions // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 457. – P. 191 – 197.
38. Еремина Е.Н., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Рогачев А.С., Кочетов Н.А. Получение композиционного материала MoB методом силового СВС-компактирования с применением предварительного механического активирования исходной смеси Mo–10%B // Химия в интересах устойчивого

- развития. – 2005. – Т. 13. – № 2. – С. 197 – 204.
- 39.Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. М. Металлургия. 1979.
- 40.Саркисян А.Р., Долуханян С.К., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Некоторые закономерности горения смесей переходных металлов с кремнием и синтез силицидов // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 3. – № 8. – С. 49 – 55.
- 41.Zhang S., Munir Z.A. Synthesis of molybdenum silicides by the self-propagating combustion method // Journal of Materials Science. – 1991. – Vol. 26. – P. 3685 – 3688.
- 42.Bloshenko V.N., Bokii V.A., Borovinskaya I.P. Regularities and mechanism for self-cleaning from impurity oxygen in obtaining molybdenum disilicide by SHS method // Combust, Explos. Shock Waves. – 1985. – Vol. 21. – P. 202 – 208.
- 43.Brewer L., Lamoreaux R.H., Ferro R., Marazza R., Grgis K. Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys // Atomic Energy Rev. – 1980. – Special Issue No. 7.
- 44.Baras F., Kondepudi D.K., Bernard F. Combustion synthesis of MoSi_2 and $\text{MoSi}_2-\text{Mo}_5\text{Si}_3$ composites: Multilayer modeling and control of the microstructure // J. Alloys Compounds. – 2010. – Vol. 505. – P. 43 – 53.
- 45.Chatilyan H.A., Kharatyan S.L., Harutyunyan A.B. Diffusion annealing of Mo/ MoSi_2 couple and silicon diffusivity in Mo_5Si_3 layer // Materials Science and Engineering A. – 2007. – Vol. 459. – P. 227 – 232.
- 46.Deevi S.C. Diffusional reactions between Mo and Si in the synthesis and densification of MoSi_2 // Int. J. of Refractory Materials. – 1995. – Vol. 13. – P. 337 – 342.
- 47.Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Galstyan G.S. Growth kinetics of Mo_3Si layer in the $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Mo}$ diffusion couple // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 4876 – 4881.
- 48.Prasad S., Paul A. Growth mechanism of phases by interdiffusion and atomic mechanism of diffusion in the molybdenum–silicon system // Intermetallics. – 2011. – Vol. 19. – P. 1191 – 1200.
- 49.Gras Ch., Gaffet E., Bernard F. Combustion wave structure during the MoSi_2

- synthesis by Mechanically-Activated Self-propagating High-temperature Synthesis (MASHS): In situ time-resolved investigations // *Intermetallics*. – 2006. – Vol. 14. – P. 521 – 529.
50. Cabourou C., Chevalier S., Gaffet E., Vrel D., Boudet N., Bernard F. In situ synchrotron investigation of MoSi_2 formation mechanisms during current-activated SHS sintering // *Acta Mater.* – 2007. – Vol. 55. – P. 6051 – 6063.
51. Jo S.W., Lee G.W., Moon J.T., Kim Y.S. On the formation of MoSi_2 by self-propagating high-temperature synthesis // *Acta Mater.* – 1996. – Vol. 44. – P. 4317 – 4326.
52. Yeh C.L., Chen W.H. Combustion synthesis of MoSi_2 and $\text{MoSi}_2\text{--Mo}_5\text{Si}_3$ composites // *J. Alloys Compd.* – 2007. – Vol. 438. – P. 165 – 170.
53. Егорычев К.Н., Курбаткина В.В., Нестерова Е.Ю. Влияние механического активирования на взаимодействие в системе молибден-кремний // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*. – 1996. – Т. 1. – С. 71 – 74.
54. Gras Ch., Charlot F., Gaffet E., Bernard F., Niepce J.C. In situ synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis applied in Mo–Si system // *Acta mater.* – 1999. – Vol. 47. – № 7. – P. 2113 – 2123.
55. Gras Ch., Vrel D., Gaffet E., Bernard F. Mechanical activation effect on the self-sustaining combustion reaction in the Mo–Si system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 314. – P. 240 – 250.
56. Е.Н. Каблов, Е.Р. Голубовский. Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение. 1998. – 464 с.
57. Bartlett R.W., Mccamont J.W., Gage P.R. Structure and chemistry of oxide films thermally grown on molybdenum silicides // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1965. – Vol. 48. – № 11. – P. 551 – 558.
58. Meyer M.K., Kramer M.J., Akinca M. Oxidation behavior of boron-modified Mo_5Si_3 at 800°-1300 °C // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 79. – № 4. – P. 938 – 944.
59. Schneibel J.H., Kramer M.J., Ünal Ö., Wright R.N. Processing and mechanical

- properties of a molybdenum silicide with the composition Mo-12Si-8.5B (at.%) // *Intermetallics*. – 2001. – Vol. 9. – P. 25 – 31.
60. Sakidja R., Perepezko J.H., Kim S., Sekido N. Phase stability and structural defects in high-temperature Mo–Si–B alloys // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56. – P. 5223 – 5244.
61. Krüger M., Franz S., Saage H., Heilmayer M., Schneibel J.H., Jéhanno P., Böning M., Kestler H. Mechanically alloyed Mo–Si–B alloys with a continuous α -Mo matrix and improved mechanical properties // *Intermetallics*. – 2008. – Vol. 16. – P. 933 – 941.
62. Akinc M., Meyer M.K., Kramer M.J., Thom A.J., Huebsch J.J., Cook B. Borondoped molybdenum silicides for structural applications // *Mater. Sci. Eng. A*. – 1999. – Vol. 261. – P. 16 – 23.
63. Nowotny H., Dimakopoulou E., Kudielka H. Investigations in the Ternary Systems: Molybdenum-Silicon-Boron, Tungsten-Silicon-Boron and System: VSi_2 - TaSi_2 // *Monatsh. Chem.* – 1957. – Vol. 88. – P. 180 – 192.
64. Perepezko J.H., Sakidja R., Kim S. In: Schneibel J.H., et al, editors. High temperature ordered intermetallic alloys IX. Pittsburgh, PA: MRS; 2001. P. N4.5.1 – 4512.
65. Nunes C.A., Sakidja R., Dong Z., Perepezko J.H. Liquidus projection for the Mo-rich portion of the Mo-Si-B ternary system // *Intermetallics*. – 2000. – Vol. 8. – P. 327 – 337.
66. Sakidja R., Wilde G., Sieber H., Perepezko J.H. The formation of Mo precipitates in a supersaturated Mo_5SiB_2 intermetallic phase // *Philos Mag Lett.* – 1999. – Vol. 79. – P. 351 – 357.
67. Schneibel J.H., Liu C.T., Easton D.S., Carmichael C.A. Microstructure and mechanical properties of Mo– Mo_3Si – Mo_5SiB_2 silicides // *Materials Science and Engineering A*. – 1999. – Vol. 261. – P. 78 – 83.
68. Fan X., Hack K., Ishigaki T. Calculated C– MoSi_2 and B– Mo_5Si_3 pseudo-binary phase diagrams for the use in advanced materials processing // *Materials Science and Engineering A*. – 2000. – Vol. 278. – P. 46 – 53.

69. Katrych S., Grytsiv A., Bondar A., Rogl P., Velikanova T., Bohn M. Structural materials: metal–silicon–boron: On the melting behavior of Mo–Si–B alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 347. – P. 94 – 100.
70. Ito K., Ihara K., Tanaka K., Fujikura M., Yamaguchi M. Physical and mechanical properties of single crystals of the T_2 phase in the Mo–Si–B system // Intermetallics. – 2001. – Vol. 9. – P. 591 – 602.
71. Ihara K., Ito K., Tanaka K., Yamaguchi M. Mechanical properties of Mo_5SiB_2 single crystals // Materials Science and Engineering A. – 2002. – Vol. 329-331. – P. 222 – 227.
72. Yoshimi K., Nakatani S., Suda T., Hanada S., Habazaki H. Oxidation behavior of Mo_5SiB_2 -based alloy at elevated temperatures // Intermetallics. – 2002. – Vol. 10. – P. 407 – 414.
73. Sekido N., Sakidja R., Perepezko J.H. Annealing response of point defects in off-stoichiometric Mo_5SiB_2 phase // Intermetallics. – 2007. – Vol. 15. – P. 1268 – 1276.
74. Hayashi T., Ito K., Ihara K., Fujikura M., Yamaguchi M. Creep of single crystalline and polycrystalline T_2 phase in the Mo–Si–B system // Intermetallics. – 2004. – Vol. 12. – P. 699 – 704.
75. Abbasi A.R., Shamanian M. Synthesis of Mo_5SiB_2 based nanocomposites by mechanical alloying and subsequent heat treatment // Materials Science and Engineering A. – 2011. – Vol. 528. – P. 3295 – 3301.
76. Ito K., Kumagai M., Hayashi T., Yamaguchi M. Room temperature fracture toughness and high temperature strength of T_2/Mo_{ss} and $(Mo,Nb)_{ss}/T_1/T_2$ eutectic alloys in the Mo–Si–B system // Scripta Materialia. – 2003. – Vol. 49. – P. 285 – 290.
77. Fang W., Ai-dang Sh., Xian-ping D., Jian-sheng W. Oxidation behavior of multiphase Mo_5SiB_2 (T_2)-based alloys at high temperatures // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2007. – Vol. 17. – Issue 6. – P. 1242 – 1247.
78. Sakidja R., Perepezko J.H. Alloying and microstructure stability in the high-temperature Mo–Si–B system // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 366. – P. 407 – 416.

79. Rawn C.J., Schneibel J.H., Hoffmann C.M., Hubbard C.R. The crystal structure and thermal expansion of Mo_5SiB_2 // *Intermetallics*. – 2001. – Vol. 9. – P. 209 – 216.
80. Jéhann P., Heilmaier M., Saage H., Böning M., Kestler H., Freudenberger J., Drawin S. Assessment of the high temperature deformation behavior of molybdenum silicide alloys // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Vol. 463. – P. 216 – 223.
81. Hassomeris O., Schumacher G., Krüger M., Heilmaier M., Banhart J. Phase continuity in high temperature Mo–Si–B alloys: A FIB-Tomography Study // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19. – P. 470 – 475.
82. Li Z.K., Yu J.L., Zheng X., Zhang J.J., Liu H., Bai R., Wang H., Wang D.H., Wang W.S. Superplasticity of a multiphase fine-grained Mo–Si–B alloy // *Powder Technology*. – 2011. – Vol. 214. – Issue 1. – P. 54 – 56.
83. Yu J.L., Li Z.K., Zheng X., Zhang J.J., Liu H., Bai R., Wang H. Tensile properties of multiphase Mo–Si–B refractory alloys at elevated temperatures // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – Vol. 532. – P. 392 – 395.
84. Kruzic J.J., Schneibel J.H., Ritchie R.O. Fracture and fatigue resistance of Mo–Si–B alloys for ultrahigh-temperature structural applications // *Scripta Materialia*. – 2004. – Vol. 50. – P. 459 – 464.
85. Depka T., Somsen Ch., Eggeler G., Mukherji D., Rösler J., Krüger M., Saage H., Heilmaier M. Microstructures of Co–Re–Cr, Mo–Si and Mo–Si–B high-temperature alloys // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. Vol. 510-511. – P. 337 – 341.
86. Li Z., Peng L.M. Ultra-high temperature Mo–Si–B alloys – Synthesis, microstructural and mechanical characterization // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62. – P. 2229 – 2232.
87. Yamauchi A., Yoshimi K., Kurokawa K., Hanada S. Synthesis of Mo–Si–B in situ composites by mechanical alloying // *J. Alloys Compd.* – 2007. – Vol. 434-435. – P. 420 – 423.
88. Zhang L., Pan K., Wang J., Lin J. Spark plasma sintering synthesis of intermetallic T_2 in the Mo–Si–B System // *Advanced Powder Technology*. – 2013. – Vol. 24. – P.

913 – 920.

89. Самсонов Г.В., Ковальченко М.С. Горячее прессование. Киев: Гос. Изд. Тех. Лит. УССР. 1962. 212 с.
90. Дорофеев Ю.Г. Динамическое горячее прессование. – М.: Металлургия, 1972, С. 176.
91. Уманский А.М. Прессование порошковых материалов.-М.: Металлургия, 1981. -80 с.
92. Shigeyuki Somiya. Handbook of Advanced Ceramics Materials, Applications, Processing, and Properties. Tokyo Institute of Technology, Japan. 2013. P. 1258.
93. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical Retrospective of SHS: An Autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – Vol. 17. – P. 242 – 265.
94. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Petrzhik M.I., Sheveiko A.N., Levashov E.A., Shtanskii D.V. Effect of Al, Si, and Cr on the thermal stability and high-temperature oxidation resistance of coatings based on titanium boronitride // The Physics of Metals and Metallography. – 2007. – Vol. 104. – P. 167 – 174.
95. Штанский Д.В., Петржик М.И., Башкова И.А., Кирюхантцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Левашов Е.А. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантов // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1231 – 1238.
96. Kudryashov A.E., Levashov E.A., Aksenov L.B., Petrov V.M. Use of electric spark alloying technology and promising nanostructured electrode materials for improving the life of punching equipment // Metallurgist. – 2010. – Vol. 54. – № 7-8. – P. 514 – 522.
97. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Милонич С, Тодорович М., Матюха В.А. Особенности влияния добавок нанодисперсных тугоплавких частиц на состав, структуру и физико-механические свойства твердого СВС-сплава СТИМ-40НА (система TiC–NiAl) // Цветные металлы. – 2005. – № 1. – С. 59 – 64.
98. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Ульянова Т.М., Дедов Н.В.,

- Матюха В.А. О влиянии нанокристаллических порошков тугоплавких соединений на процесс горения, структурообразование, фазовый состав и свойства СВС- сплава на основе TiC–TiAl // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 23 – 31.
99. Левашов Е.А., Малочкин О.В., Кудряшов А.Е., Глухов С.А. Исследование влияния нанокристаллических порошков на процессы горения и формирование состава, структуры и свойств сплава Ti–Al–B // Известия ВУЗов. Цветные металлы. – 2002. – № 3. – С. 60 – 65.
100. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Кудряшов А.Е., Сенатулин Б.Р., Мур Дж.Дж. Исследование влияния добавки нанокристаллического порошка оксида циркония различной природы на состав, структуру и физико-механические свойства твердого сплава СТИМ-3Б // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 96. – № 2. – С. 87 – 94.
101. Левашов Е.А., Малочкин О.В., Кудряшов А.Е. Использование нанокристаллического порошка ZrO_2 в производстве сплава СТИМ-3Б на основе карбидов титана и хрома // Известия ВУЗов. Цветная Металлургия. – 2000. – № 4. – С. 47 – 50.
102. Богатов Ю.В., Рогачев А.С., Питюлин А.Н. Получение градиентных материалов на основе карбида титана в режиме силового СВС-компактирования // Тематический сборник научных трудов: «Структура, свойства и технология металлических систем и керамики», М.: МИСиС, 1988, с. 5–12.
103. Stolin A.M., Stel'makh L.S. Mathematical modeling of SHS compaction/extrusion: An Autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – Vol. 17. – № 2. – Р. 93 – 100.
104. Лепакова О.К., Расколенко Л.Г., Максимов Ю.М. О механизме фазо- и структурообразования системы Ti–B–Fe в волне горения // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36. – № 5. – С. 27 – 34.
105. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Питюлин А.Н., Ратников В.И. Прямое получение методом СВС безвольфрамовых твердых сплавов и

режущих пластин марки СТИМ // Отчет ОИФХ АН СССР, Черноголовка 1981, 40 с.

106. Богатов Ю.В., Левашов Е.А., Питюлин А.Н. Влияние особенностей процесса СВС на структуру компактного карбида титана // Порошковая металлургия. – 1991. – № 7. – С. 76 – 78.
107. Боровинская И.П., Левашов Е.А., Качин А.Р., Мальцев В.М., Мержанов А.Г., Писковский С.В., Хавский Н.Н., Юхвид В.И. Влияние ультразвукового поля на закономерности СВС- наплавки на основе титано-хромового карбида // Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 80 с.
108. Левашов Е.А., Андреев В.А., Абрамов О.В., Дубровин М.Н., Мальцев В.М., Хавский Н.Н. Исследование закономерностей СВС- процесса в системах титан-углерод-металлическая связка в ультразвуковом поле // Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 53 с.
109. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Штанский Д.В., Петржик М.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе $M_{n+1}AX_n$ -фаз в системе Ti–Cr–Al–C // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 3. – С. 13 – 22.
110. Левашов Е.А., Сенатулин Б.Р., Leyland A., Matthews A. Получение композиционных мишеней в системе Ti–B–Si–Al // Известия ВУЗов. Цветная Металлургия. – 2006. – № 1. – С. 66 – 72.
111. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Штанский Д.В. СВС композиционных мишеней на основе карбонитрида, силицида и алюминида титана для ионно-плазменного осаждения многофункциональных покрытий // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – № 3. – С. 26 – 33.
112. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Епишко Ю.К., Кочетов Н.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез катодов-мишеней в системе Ti–Ta–C– $Ca_3(PO_4)_2$ для ионно-плазменного напыления многофункциональных биосовместимых наноструктурированных покрытий //

Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2007. – № 1. – С. 14 – 26.

113. Левашов Е.А., Ларихин Д.В., Штанский Д.В., Рогачев А.С., Григорян А.Э., Мур Дж.Дж. Влияние технологических параметров СВС-компактирования на состав, структуру и свойства функциональных градиентных мишеней на основе TiB_2 и TiN // Цветные металлы. – 2002. – № 5. – С. 49 – 55.
114. Левашов Е.А., Сенатулин Б.Р., Епишко Ю.К. Новые функциональные градиентные мишени на основе карбида и силицида титана для магнетронного распыления биосовместимых покрытий // Цветные металлы. – 2006. – № 9. – С. 91 – 100.
115. Левашов Е.А., Рахбари Р.Г., Сенатулин Б.Р., Иванов А.Н. Особенности горения смесей Ti - Si - B и формирование состава, структуры, свойств композиционных мишеней на основе TiB_2 и Ti_5Si_3 // Цветные металлы. – 2000. – № 2. – С. 77 – 84.
116. Григорян А.Э., Рахбари Р.Г., Рогачев А.С., Левашов Е.А., Пономарев В.И., Шевейко А.Н., Штанский Д.В., Иванов А.Н. Формирование структуры и свойств композиционных мишеней при безгазовом горении в системе Ti - Si - C . Структура и свойства магнетронных Ti - Si - C - N покрытий // Изв. Вузов, Цветная Металлургия. – 2000. – № 1. – С. 55 – 70.
117. Левашов Е.А., Рахбари Р.Г., Иванов А.Н., Сенатулин Б.Р. Макрокинетика процессов горения СВС-смесей в системе Ti - Al - B . Фазо- и структурообразование компактных мишеней на основе диборида и алюминида титана для ионно-плазменного распыления // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 2. – С. 55 – 61.
118. Pityulin A.N., Bogatov Yu.V., Rogachev A.S. Gradient hard alloys // Int. J. of SHS. – 1992. – Vol. 1. – P. 111 – 118.
119. Пат. 2305717 (РФ). Мишень для получения функциональных покрытий и способ ее изготовления / Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина, Д.В. Штанский, Б.Р. Сенатулин. 2007.

120. Castaldi L., Kurapov D., Reiter A., Shklover V., Schwaller P., Patscheider J. High temperature phase changes and oxidation behavior of Cr–Si–N coatings // Surface & Coatings Technology. – 2007. – Vol. 202. – P. 781 – 785.
121. Reiter A.E., Mitterer C., Sartory B. Oxidation of arc-evaporated AlCrN coatings // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2007. – Vol. 25. Issues 4. – P. 711 – 716.
122. Wang L., Zhang G., Wood R.J.K., Wang S.C., Xue Q. Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application // Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 3517 – 3524.
123. Barshilia H.C., Selvakumar N., Deepthi B., Rajam K.S. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings // Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 201. – P. 2193 – 2201.
124. Endrino J.L., Palacin S., Aguirre M.H., Gutierrez A., Schafers F. Determination of the local environment of silicon and the microstructure of quaternary CrAl(Si)N films // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55. – P. 2129 – 2135.
125. Soldan J., Neidhardt J., Sartory B., Kaindl R., Cerstvy R., Mayrhofer P.H., Tessadri R., Polcik P., Lechthaler M., Mitterer C. Structure–property relations of arc-evaporated Al–Cr–Si–N coatings // Surf. Coat. Technol. – 2008. – Vol. 202. – P. 3555 – 3562.
126. Tien S.K., Lin Ch.H., Tsai Y.Z., Duh J.G. Effect of nitrogen flow on the properties of quaternary CrAlSiN coatings at elevated temperatures // Surf. Coat. Technol. – 2007. – Vol. 202. – P. 735 – 739.
127. Chen H.W., Chan Yu., Lee J., Duh J. Oxidation behavior of Si-doped nanocomposite CrAlSiN coatings // Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol. 205. – P. 1189 – 1194.
128. Tritremmel C., Daniel R., Lechthaler M., Rudigier H., Polcik P., Mitterer C. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline Al–Cr–B–N thin films // Surface & Coatings Technology. – 2012. – Vol. 213. – P. 1 – 7.
129. Nose M., Chiou W., Kawabata T., Hatano Yu., Matsuda K. Self-hardening

- effect of CrAlN/BN nanocomposite films deposited by direct current and radio frequency reactive cosputtering // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 523. – P. 6 – 10.
130. Ritt P., Sakidja R., Perepezko J.H. Mo–Si–B based coating for oxidation protection of SiC–C composites // Surface & Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – P. 4166 – 4172.
131. Zhang Yu., Li H., Hu Zh., Ren J., Li K. Microstructure and oxidation resistance of Si–Mo–B coating for C/SiC coated carbon/carbon composites // Corrosion Science. – 2013. – Vol. 72. – P. 150 – 155.
132. Lai Z.H., Zhu J.C., Jeon J.H., Zhang B., Yu J. Phase constitutions of Mo-Si-N anti-oxidation multi-layer coatings on C-C composites by fused slurry // Materials Science and Engineering A. – 2009. – Vol. 499. – P. 267 – 270.
133. Nomura N., Suzuki T., Yoshimi K., Hanada S. Microstructure and oxidation resistance of a plasma sprayed Mo–Si–B multiphase alloy coating // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 735 – 742.
134. Wang B., Wang D., Cheng Zh., Wang X., Wang Yu. Phase Stability and Elastic Properties of Chromium Borides with Various Stoichiometries // ChemPhysChem. – 2013. – Vol. 14. – P. 1245 – 1255.
135. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник (ред. Косолапова Т.Я). М.: Металлургия, 1986. 928 с.
136. Shiryaev A.A. Thermodynamic of SHS: Modern approach // Int. J. of SHS. – 1995. – Vol. 4. – № 4. – P. 351 – 362.
137. Баграмян А.Р., Мамян С.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Исследование закономерностей синтеза литых карбидов хрома в режиме горения методом численного эксперимента. Препринт, Черноголовка. 1979. 19 с.
138. Кулипанов Г.Н. (ред.) Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1989.
139. Письменская Е.Б., Рогачев А.С., Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И. Механизм образования алюминидов меди в режиме теплового взрыва //

- Известия Академии наук. Серия химическая. – 2000. – № 12. – С. 1985 – 1990.
140. Пономарев В.И., Хоменко И.О., Мержанов А.Г. Лабораторный метод динамической рентгенографии // Кристаллография. – 1995. – Т. 40 . – № 1. – С. 14 – 17.
141. Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И., Зозуля В.Д. Динамика фазовых переходов при СВС порошковой системы 3Сu–Al в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 6. – С. 66 – 70.
142. Мукасьян А.С. Закономерности и механизм горения кремния и бора в газообразном азоте. Канд. Дисс. – Черноголовка: ИХФ, 1985.
143. Хина Б.Б. Кинетика тепло- и массопереноса с гетерофазными реакциями в высокотемпературных процессах получения тугоплавких материалов и защитных покрытий. Докт. Дисс. – Минск, 1993.
144. Рогачев А.С., Шкиро В.М., Чаусская И.Д., Швецов М.В. Безгазовое горение в системе титан-углерод-никель // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 86 – 93.
145. Рогачев А.С., Мукасьян А.С., Мержанов А.Г. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор // ДАН СССР. – 1987. – Т. 297. – № 6. – С. 1425 – 1428.
146. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Растворгувев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Изд-во МИСиС, 2002.
147. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. – 2000. – № 8. – С. 16 – 19.
148. Bjerregaard L., Geels K., Ottesen B. and Rückert M. Metalog Guide. Struers A/S, Copenhagen, Denmark, 2000, 114 p.
149. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. М.: Мир. 1984. 303 с.
150. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов.- М.: Металлургия.- 1980.- 320 с.
151. Методы и приборы ультразвуковых исследований / Под ред. У. Мезона –

- М.: Мир, 1966.
152. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. The Mo–Si (molybdenum–silicon) system // J. Phase Equilibria. – 1991. – Vol. 12. – P. 493 – 498.
153. Arnas B., Male G., Salanoubat D., Chatillon C., Allibert M. Determination of the boron-rich side of the B–Si phase diagram // J. Less-Common Met. – 1981. – Vol. 82. – P. 245 – 254.
154. Stratiichuk D.A. Impregnation of amorphous boron with a melt of silicon at high pressure and temperature // Rep. Natl. Acad. Sci. Ukr. – 2011. – Vol. 3. – P. 94 – 99.
155. K. Nakajima, N. Usami, Crystal Growth of Si for Solar Cells, Springer, Japan, 2009.
156. Yuranov I.A., Fomin A.A., Shiryaev A.A., Kashireninov O.E. // J. Mater. Synth. Process. – 1994. – Vol. 2. – P. 239 – 244.
157. Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Mechanoactivation of SHS in book combustion of heterogeneous systems: fundamentals and applications for materials synthesis, in: Mukasyan A.S., Martirosyan K.S. (Eds.), Transworld Research Network, Kerala, India. – 2007. – P. 131 – 141.
158. Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Пацера Е.И., Сачкова Н.В. Особенности горения и структурообразования в системе Ti-Ta-C // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 2. – С. 25 – 35.
159. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Андреев С.О., Швындина Н.В., Левашов Е.А., Тимофеев А.Н., Штанский Д.В. Исследование влияния концентрации Si на жаростойкость покрытий Mo-Si-B-(N) // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 3. – С. 67 – 72.
160. Gupta S.P. Formation of intermetallic compounds in the Cr–Al–Si ternary system // Materials Characterization. – 2004. – Vol. 52. – P. 355 – 370.
161. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. Справочник в 3-х томах. М.:Машиностроение. – 1996. – Т. 1. – 992 с.

162. Raghavan V. Al–Cr–Si (Aluminum–Chromium–Silicon) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2008. – Vol. 29. – P. 176 – 178.
163. Chen H., Weitzer F., Schuster J.C., Dua Y., Xu H. The isothermal section of the Al–Cr–Si system at 800 °C and the crystal structure of τ_2 (Cr₃Al₉Si) // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 436. – P. 313 – 318.
164. Серебрякова Т.И., Паули И.В. О взаимодействии диборида хрома с дисилицидом хрома при высоких температурах // Порошковая металлургия. Киев. – 1994. – Т. 5. – С. 62 – 66.
165. И.Г. Павлов, Е.А. Левашов, Ю.В. Богатов, А.Н. Питюлин. Ультразвуковая структурометрия сплавов группы СТИМ. Тематический сборник научных трудов: Применение физических и физико-химических методов в технологических процессах. М.: Металлургия. 1990 г, с. 140–145.
166. Панов В.С., Чувилин А.М.. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. - М.: МИСиС, 2001.
167. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Bauer J.Ph., Levashov E.A., Shtansky D.V. Hard Cr–Al–Si–B–(N) coatings with oxidation resistance up to 1200 °C // Glass Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 37. – P. 411 – 417.
168. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. Hard Cr–Al–Si–B–(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 314. – P. 104 – 111.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Закрытое акционерное общество
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям



М.Р.Филонов
2014 г.

УТВЕРЖДАЮ
Зам. генерального директора
ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ»



А.Е.Кудряшов
2014 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе карбидов, боридов и силицидов титана, хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий

ТИ 44-11301236-2014

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № публ.	Подп. и дата

Настоящая технологическая инструкция распространяется на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе карбидов, боридов и силицидов титана, хрома и молибдена, изготовленных из заготовок, полученных по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), совмещенного с прессованием (СВС-П), и предназначенных для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий, применяемых в различных отраслях промышленности.

Мишени-катоды должны удовлетворять требованиям п. 5 настоящей технологической инструкции, а также ТУ 1984-032-11301236-2013 «Керамические мишени-катоды на основе карбидов, боридов и силицидов титана, хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий» в части дисковых мишеней-катодов.

Инструкция предназначена для производства мишеней-катодов в условиях производственного участка ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ», а также для организации производства на других предприятиях.

Инв. № подл.	Подл. и дата	Взам. инв. №	Инв. № глубл.	Подл. и дата
Изм. Лист	№ докум.	Подп.	Дата.	
Разраб.	Потанин	<i>Потанин</i>		
Пров.	Погожев	<i>Погожев</i>		
№ контр.	Малыцева	<i>Малыцева</i>		
Утв.	Кудряшов	<i>Кудряшов</i>		

ТИ 44-11301236-2014

ПРОИЗВОДСТВО ДИСКОВЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ-КАТОДОВ НА
ОСНОВЕ КАРБИДОВ, БОРИДОВ И
СИЛИЦИДОВ ТИТАНА, ХРОМА И
МОЛИБДЕНА ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО
ОСАЖДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Лит.	Лист	Листов
	2	27

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Закрытое акционерное общество
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

ОКП 19 8411

ГР _____

Группа В 51

СОГЛАСОВАНО
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям


М.Р. Филюнов
«23» 06 2013 г.

УТВЕРЖДАЮ
Зам. Генерального директора
ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ»


А.Е. Кудряшов
«23» 06 2013 г.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МИШЕНИ-КАТОДЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ,
БОРИДОВ И СИЛИЦИДОВ ТИТАНА, ХРОМА И МОЛИБДЕНА ДЛЯ
ИОНО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Технические условия

ТУ 1984-032-11301236-2013

Вводятся впервые

Срок действия установлен с 08.07.2013 до 08.07.2023

Федеральное агентство по техническому
регулированию и метрологии
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
зарегистрирован каталогный лист
внесен в реестр 01.07.2013
за № 1001774395

ПРИЛОЖЕНИЕ В



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хай) НИТУ «МИСиС», утвержденного приказом ректора № 636 о.в. от «30» октября 2012 г., выдано настоящее свидетельство о регистрации следующего объекта интеллектуальной собственности:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИШЕНЕЙ-КАТОДОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА, АЛЮМИНИДА И СИЛИЦИДА ХРОМА ДЛЯ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Правообладатель: **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**

Авторы: **Е.А. Левашов,
Д.В. Штанский,
Ю.С. Погожев,
А.Е. Кудряшов,
Ф.В. Кирюханцев-Корнеев,
А.В. Новиков,
К.А. Купцов,
Е.И. Пацера,
А.Ю. Потанин**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хай
Отдела защиты интеллектуальной собственности
№ 20-164-2013 ОИС от « 30 » апреля 2013 г.

Проректор по науке и инновациям


M.P. Filionov



ПРИЛОЖЕНИЕ Г



СВИДЕТЕЛЬСТВО **О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хая) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «7» апреля 2014 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хая):

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИШЕНЕЙ-КАТОДОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА И СИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА ДЛЯ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

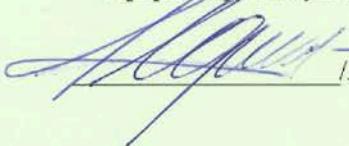
Правообладатель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Авторы: Левашов Евгений Александрович
Штанский Дмитрий Владимирович
Погожев Юрий Сергеевич
Кирюханцев-Корнеев Филипп Владимирович
Новиков Александр Валентинович
Шевейко Александр Николаевич
Потанин Артём Юрьевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хая НИТУ «МИСиС»
№ 20-164-2014 ОИС от «1» сентября 2014 г.



Проректор по науке и инновациям


/M.R. Filonov/

ПРИЛОЖЕНИЕ Д



АКТ

опытно-промышленной проверки СВС- технологий получения дисковых мишеней-катодов в системах Mo-Si-B, Cr-Al-Si-B

Настоящий акт составлен в том, что на Научно-производственном участке СВС- технологий Закрытого акционерного общества «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ» (ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ») в период с 28.04.2014 г.. по 30.05.2014 г. была проведена опытно-промышленная проверка СВС- технологии производства дисковых керамических мишеней-катодов в соответствии с ТИ 44-11301236-2014.

В результате были изготовлены экспериментальные дисковые мишени-катоды следующих марок (по ТУ 1984-032-11301236-2013):

- Мишень марки КМД 1 Ø 125 (Cr – 8,1 Al – 12,0 Si – 10,5 В) в количестве 4 шт.
- Мишень марки КМД 2 Ø 125 (Cr – 16,2 Al – 12,0 Si – 6,0 В) в количестве 3 шт.
- Мишень марки КМД 3 Ø 125 (Cr – 21,6 Al – 12,0 Si – 3,0 В) в количестве 3 шт.
- Мишень марки КМД 6 Ø 125 (Mo – 4,4 Si – 5,1 В) в количестве 3 шт.
- Мишень марки КМД 8 Ø 125 (Mo – 21,7 Si – 4,2 В) в количестве 4 шт.
- Мишень марки КМД 9 Ø 125 (Mo – 5,3 Si – 4,1 В) в количестве 3 шт.

Проведены контрольные испытания полученных мишеней-катодов на соответствие требованиям ТУ 1984-032-11301236-2013. Испытания проводились по методикам в соответствии с Разделом 3 «МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ» ТУ 1984-032-11301236-2013.

Результаты контрольных испытаний приведены в таблице 1.

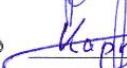
Таблица 1 – Результаты контрольных испытаний

Марка мишени	Наименование параметра	Единицы измерения	Требования ТУ	Измеренные значения			
				Номинальное значение	№ мишени-катода		
					1	2	3
КМД 1	Остаточная пористость	%	не более 5	95,0	95,8	95,5	95,4
КМД 2				95,4	96,1	96,0	–
КМД 3				96,2	97,2	96,8	–
КМД 6				96,4	96,0	96,5	–
КМД 8				95,1	95,4	95,2	95,7
КМД 9				96,8	97,3	97,5	–
КМД 1	Плоскостность	мм	не более 0,05 в пределах радиуса 50 мм	0,04	0,03	0,02	0,04
КМД 2				0,05	0,05	0,03	–
КМД 3				0,04	0,03	0,03	–
КМД 6				0,05	0,01	0,03	–
КМД 8				0,03	0,03	0,04	0,03
КМД 9				0,03	0,05	0,02	–

КМД 1	Геометрические размеры (диаметр)	мм	125 ± 5	125,0	123,3	124,5	122,1
КМД 2				120,5	122,8	120,4	—
КМД 3				124,0	124,5	123,1	—
КМД 6				124,9	122,8	124,6	—
КМД 8				121,0	121,2	122,2	121,1
КМД 9				120,9	124,5	123,4	—
КМД 1	Геометрические размеры (толщина)	мм	7 ± 2	7,2	7,1	6,5	7,4
КМД 2				5,1	5,1	6,5	—
КМД 3				7,7	5,3	5,2	—
КМД 6				6,4	6,6	7,7	—
КМД 8				5,2	7,8	5,2	6,3
КМД 9				5,1	7,2	7,9	—

Дисковые керамические мишени-катоды, изготовленные по ТИ 44-11301236-2014, удовлетворяют требованиям ТУ 1984-032-11301236-2013 «Керамические мишени-катоды на основе карбидов, боридов и силицидов титана, хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий», зарегистрированных во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ».

Технология производства дисковых керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов хрома и молибдена рекомендована к внедрению на Научно-производственном участке СВС- технологий ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ».

Начальник сектора  В.Г. Чурин
 Ведущий инженер  А.Н. Карпов
 Инженер  И.А. Мальцева

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ»

А.Е. Кудряшов
«09» сентября 2014 г.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям

М.Р. Филонов
«10» сентября 2014 г.



АКТ АПРОБАЦИИ

дисковых керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов хрома и молибдена для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий

Мы, нижеподписавшиеся, от Закрытого акционерного общества «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ» (ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ») начальник сектора В.Г. Чурин, ведущий инженер А.Н. Карпов, инженер И.А. Малыцева, и от Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), старший научный сотрудник Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, научный сотрудник А.Н. Шевейко составили настоящий акт о том, что в период с 02.06.2014 г. по 04.09.2014 г. на опытно-производственном участке ионно-плазменного осаждения покрытий ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ» – НИТУ «МИСиС» были проведены работы по апробации дисковых керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов хрома и молибдена, изготовленных ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ» по ТИ 44-11301236-2014, в технологии магнетронного осаждения жаростойких многокомпонентных покрытий.

При выполнении работ была проведена оптимизация технологических режимов осаждения жаростойких многокомпонентных покрытий с использованием вакуумной установки магнетронного распыления UDP 850/4 производства компании TEER Coatings Limited (Великобритания) и дисковых керамических СВС мишеней-катодов, следующих марок:

1. Мишень марки КМД 1 Ø 125 ТУ 1984-032-11301236-2013 (Cr – 8,1 Al – 12,0 Si – 10,5 В);
2. Мишень марки КМД 3 Ø 125 ТУ 1984-032-11301236-2013 (Cr – 21,6 Al – 12,0 Si – 3,0 В);
3. Мишень марки КМД 6 Ø 125 ТУ 1984-032-11301236-2013 (Mo – 4,4 Si – 5,1 В);
4. Мишень марки КМД 8 Ø 125 ТУ 1984-032-11301236-2013 (Mo – 21,7 Si – 4,2 В);

Основные свойства многокомпонентных покрытий, полученных распылением керамических СВС мишеней-катодов, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства покрытий

Марка миши	Твердость Н, ГПа	Модуль упругости Е, ГПа	Упругое восстановление W, %	Скорость износа V_w , $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})\times 10^{-6}$	Коэф. трения	Жаростойкость*, °C
КМД 1	20	230	47	2,5	0,45	1300
КМД 3	20	180	52	25	0,80	1300
КМД 6	35	320	60	0,2	0,40	1200
КМД 8	32	330	65	1,5	0,60	1400

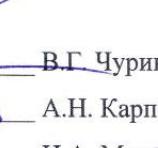
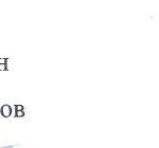
* - длительность изотермической выдержки образцов – 1 ч.

ВЫВОДЫ

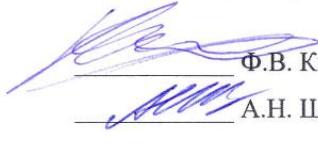
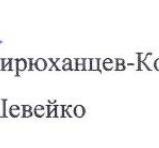
1. Свойства полученных многокомпонентных покрытий позволяют рекомендовать их для модификации рабочих поверхностей ответственных изделий ракетно-космической техники из сплавов на основе хрома и молибдена.

2. Керамические мишени-катоды на основе боридов и силицидов хрома и молибдена могут быть рекомендованы к внедрению в технологический процесс ионно-плазменного осаждения многокомпонентных жаростойких покрытий в условиях опытно-производственного участка ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ» – НИТУ «МИСиС».

от ЗАО «НПО «МЕТАЛЛ»


V.G. Чурин

А.Н. Карпов

И.А. Мальцева

от НИТУ «МИСиС»


Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

А.Н. Шевейко