УДК 546.05546.41

ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Мо, ЛЕГИРОВАННЫХ Nb, Si и B

© 2020 г. Д. Е. Андреев¹, Ю. С. Вдовин¹, В. И. Юхвид^{1, *}, Н. В. Сачкова¹, Т. И. Игнатьева¹, И. Д. Ковалев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: yukh@ism.ac.ru Поступила в редакцию 26.11.2019 г. После доработки 13.07.2020 г. Принята к публикации 17.07.2020 г.

Впервые изучена возможность синтеза литых композиционных материалов на основе Мо, легированных Nb, Si и B, методом центробежной CBC-металлургии и получены новые результаты по управлению их составом и структурой. Для синтеза использовали комбинации высокоэкзотермического (MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B) и низкоэкзотермического (Mo/Nb/Si/B) составов. Определено влияние соотношения высокоэкзотермического и низкоэкзотермического составов (α) и величины перегрузки (a) на состав и структуру литых композиционных материалов. Установлено, что смеси сохраняют способность к горению при содержании низкоэкзотермического состава до 80%. Продукты горения имеют литой вид при $0 \le \alpha \le 65\%$. В интервале α от 0 до 40% и центробежном воздействии от 40g до 400g продукты горения формируются в виде двухслойного слитка: нижний слой Mo–Nb–Si–B (целевой продукт) и верхний слой Al₂O₃ (шлаковый продукт). Оптимальными параметрами для получения литых образцов Мо–Nb–Si–B являются: $\alpha = 20-30\%$ и a > 100g.

Ключевые слова: центробежная CBC-металлургия, литой композиционный материал на основе молибдена, горение, гравитационная сепарация

DOI: 10.31857/S0002337X20120027

введение

Большой потенциал для реализации в промышленности имеют композиционные материалы (KM) на основе Nb-Si и Mo-Si [1, 2]. Температуры плавления этих КМ превышают 1750 и 1950°С соответственно. Эти жаропрочные материалы могут иметь более высокую рабочую температуру, чем у промышленных суперсплавов. В настоящее время материалы на основе Nb-Si и Мо-Si разрабатываются для горячего сечения турбин как для авиационных двигателей, так и для наземных турбин. Эти материалы имеют перспективу увеличить рабочую температуру более чем на 150°С по сравнению с никелевыми суперсплавами. Силициды молибдена имеют высокую стойкость к окислению на воздухе при температурах 1000-1650°C, но они подвержены катастрофическому окислению при 600-800°С. Добавление бора в КМ на основе Мо-Si позволяет сформировать плотное боросиликатное стекло и защитить КМ от окисления [3, 4].

Была разработана методика получения КМ [4, 5], согласно которой при нагреве смеси Мо, Si и В и последующем быстром охлаждении формируется микроструктура, состоящая из матрицы твердого раствора на основе Мо, в которой распределены включения $Mo_3Si u/или Mo_5SiB_2$. Полученная микроструктура обеспечивает повышение сопротивления ползучести и окислению [6– 8]. При добавлении Nb в смесь на основе Mo, Si и В и последующем горячем изостатическим прессовании были получены высокоплотные KM состава (ат. %) Mo–3Nb–9Si–8B с температурой плавления, превышающей 1950°С.

В настоящее время для получения жаропрочных материалов и изделий из них используют метод направленной кристаллизации, порошковую металлургию и аддитивные технологии. Перспективу использования имеет СВС-металлургия [9, 10].

Цель настоящей работы состоит в разработке процесса, основанного на горении смесей термитного типа, позволяющего получать литые КМ

Исходные составы	С, мас. %							
	Мо	Si	Nb	В	MoO ₃	Nb ₂ O ₅	Al	
1	_	1.5	_	0.5	68.9	2.4	26.7	
2	92.5	3.0	3.4	1.1	—	_	_	

Таблица 1. Содержание компонентов в составах 1 и 2

Mo–Nb–Si–B. Большое внимание уделено исследованию влияния состава смеси и величины перегрузки на горение термитной смеси, гравитационную сепарацию двухфазного расплава продуктов горения, состав и структуру целевого продукта (Mo–Nb–Si–B).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Термодинамические расчеты в программе "Термо" [11] показали, что адиабатическая температура горения стехиометрической смеси $MoO_3 +$ + 2Al равна 3808 К. При этой температуре конденсированные продукты горения, Мо и Al₂O₃, находятся в жидкофазном состоянии. Высокая температура горения (T_r) позволяет вводить в смесь $MoO_3 +$ Al различные легирующие и технологические добавки и получать материалы на основе молибдена в литом виде. Так, при вариации соотношения масс (α) высокоэкзотермического "термитного" ($MoO_3/Nb_2O_5/Al/Si/B$) и низкоэкзотермического (Mo/Nb/Si/B) составов (табл. 1, составы 1 и 2) от 0 до



Рис. 1. Влияние соотношения смесей 1 и 2 (α) на расчетную адиабатическую температуру (T_{Γ}), состав конденсированной (C_c) и газовой (C_g) фаз продуктов горения: $\alpha = M_2/(M_1 + M_2) \times 100\%$, где M_1 и M_2 – массы составов 1 и 2.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 12 2020

~35% сохраняется возможность реализации $T_{\rm r}$ > 3000 К и получения литых КМ на основе молибдена, легированных Nb, Si и B (рис. 1). Величину α рассчитывали по формуле: $\alpha = M_2/(M_1 + M_2) \times 100\%$, где M_1 – масса высокоэкзотермического состава (MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B), M_2 – масса низкоэкзотермического состава (Mo/Nb/Si/B) в исходной смеси.

В расчетном составе продуктов горения присутствует значительное количество газов (паров металлов Al и Mo, Al₂O, AlO₂, Al₂O₂, MoO, MoO₂, NbO, NbO₂, BO, SiO и др.). С ростом α T_{r} и суммарное содержание газообразных продуктов C_{g} уменьшаются (рис. 1).

ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах, так же как и в термодинамических расчетах, использовали комбинацию высокоэкзотермического (MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B) и низкоэкзотермического (Mo/Nb/Si/B) составов (табл. 1). Содержание целевых элементов (Мо, Nb, Si и B) в обоих составах было одинаковым (мас. %): Mo – 92.5, Nb – 3.4, Si – 3.0, B – 1.1. Как правило, горение смесей термитного типа с высоким уровнем газообразования сопровождается интенсивным разбросом смеси из-за использования кислороднасыщенных исходных реагентов (оксидов) и реализации высоких температур, приводящих к испарению продуктов горения. Поэтому с целью подавления разброса эксперименты по синтезу литых КМ на основе Мо, легированных Nb, Si и B, проводили на центробежных установках под воздействием перегрузки, варьируя ее от 1g до 400g, позволяющей разделить продукты горения (расплавы литых КМ и оксидной фазы) за счет разности удельных весов. Смеси массой *m* = = 40 г сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром d = 25 мм, высотой h = 70 мм. Определяли линейную скорость горения (и), относительную потерю массы при горении (η_1) и полноту выхода целевых элементов в слиток (η₂). Характеристики рассчитывали по формулам: $u = h/\tau_r$, $\eta_1 =$ $= [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\%, \eta_2 = = (m/m_p) \times 100\%$, где h – высота слоя исходной смеси, τ_{r} – время горения слоя, *m*₁ и *m*₂ – массы исходной смеси и продуктов горения, *т* и *m*_р – экспериментальная и расчетная массы слитка.

Для определения химического состава и структуры продуктов синтеза использовали методы аналитической химии и автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на рентгеновском дифрак-

Фаза -		Фазорый состар			
	Nb	Si	В	Al	
Светлая	1.1-1.4	1.1-1.3	—	1.0-1.3	Тв. р-р на основе Мо
Серая	1.8-2.0	8.9	—	1.9-2.0	(Mo, Nb, Al) ₃ Si
Темная	5-6	5.3	4.1	0.4-0.5	$(Mo, Nb, Al)_5 SiB_2$

Таблица 2. Состав структурных составляющих литых KM, a = 40g

Примечание. Остальное – Мо.

тометре ДРОН-3М, в качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ–27 с медным анодом ($\lambda = 1.54178$ Å). Содержание бора определяли методом потенциометрического титрования маннитборной кислотой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что горение высокоэкзотермического состава ($MoO_3/Nb_2O_5/Al/Si/B$) в атмосферных условиях без перегрузки протекает с полным выбросом продуктов горения из кварцевой формы. Для подавления разброса при горении использовали комбинацию высокоэкзотермического ($MoO_3/Nb_2O_5/Al/Si/B$) и низкоэкзотермического (Mo/Nb/Si/B) составов (табл. 1), а также воздействие перегрузки.

В первой серии экспериментов для получения литых KM на основе Мо при заданной величине перегрузки варьировали α. Во второй серии экспериментов для состава, выбранного по результатам первой серии, изучено влияние перегрузки (*a*).

Показано, что смеси сохраняют способность к горению в интервале $0 \le \alpha \le 80\%$, а продукты горения имеют литой вид при $0 \le \alpha \le 65$. В интервале α от 0 до 40% и перегрузки от 40g до 400g продукты горения формируются в виде двухслойного слитка: нижний слой (Mo–Nb–Si–B) – целевой продукт и верхний слой (Al₂O₃) – шлаковый продукт.

Оптимальными параметрами для получения литых KM являются $\alpha = 20-30\%$ и a > 100g. В этих диапазонах формируются малопористая структура литых KM и четкая граница между металлическим и шлаковым слоями.

Формирование химического и фазового составов литых КМ. На рис. 2 и 3 показано влияние содержания низкоэкзотермического состава Mo/Nb/Si/B в смеси (α) и перегрузки (a) на содержание целевых (Nb, Si и B) и примесных (Al и O) элементов в литых КМ. Содержание базового элемента (Mo) на рис. 2 и 3 не приводится, определяется как остальное.

В первой серии экспериментов с увеличением α от 0 до 40 мас. % содержание молибдена, нио-



Рис. 2. Влияние соотношения составов 1 и 2 (α) в смеси на химический состав литых KM, a = 40g: а – базовые элементы, б – примесные элементы.



Рис. 3. Влияние *а* на химический состав литых KM, $\alpha = 20\%$.

бия и бора в литых КМ практически не изменяется и составляет для Мо ~ 90, Nb 3.5, В ~ 1.0 мас. %. Содержание Si уменьшается, а примесей Al и O возрастает (рис. 2). Для второй серии экспериментов была выбрана смесь с $\alpha = 20$ мас. %. Показано, что увеличение *a* от 40g до 400g слабо влияет на содержание целевых и примесных элементов в литых КМ (рис. 3). По данным рентгенофазового анализа, все образцы, полученные при $\alpha =$ = 20 мас. % и *a* от 40g до 400g, содержат три фазы: твердый раствор на основе Мо, фазу с решеткой Mo_3Si и фазу с решеткой Mo_5SiB_2 (рис. 4). Расчетное соотношение (мас. %) элементов в фазе Mo_3Si составляет 91.1/8.9, а в $Mo_5SiB_2 - 90.6/5.3/4.1$.

Микроструктура и состав структурных составляющих литых КМ. На микрофотографиях шлифов можно выделить три структурных составляющих, отличающихся как по цветовому контрасту, так и по составу: светлая основа (1), разделенная на крупные блоки границами; границы, на которых чередуются светло-серые участки (2), и темносерые участки (3) (рис. 5). Элементный состав структурных составляющих приведен в табл. 2 и 3. Из сопоставления микроструктуры, состава структурных составляющих и результатов рентгенофазового анализа литых КМ следует, что светлая основа (1) сформирована из раствора ниобия, кремния и алюминия в молибдене, светло-серая фаза (2) сформирована из раствора ниобия и алюминия в Mo₃Si, темно-серая фаза сформирована из раствора ниобия и алюминия в Mo₅SiB₂ (табл. 2 и 3).

Обсуждение результатов. Проведенные исследования выявили следующую последовательность процессов, протекающих после воспламенения смеси высокоэкзотермического ($MoO_3/Nb_2O_5/Al/$ Si/B) и низкоэкзотермического (Mo/Nb/Si/B) составов. Формируется фронт горения, который распространяется по смеси. Во фронте горения протекает химическое превращение смеси в конечные продукты. Высокая температура горения



Рис. 4. Дифрактограмма литого КМ Мо–Nb–Si–B, $\alpha = 20\%$.



Рис. 5. Влияние перегрузки на микроструктуру литого KM, $\alpha = 20\%$: a - a = 40g, 6 - a = 400g.

смеси приводит к плавлению исходных реагентов и продуктов горения.

Анализ процессов, протекающих на стадии горения, с учетом представлений, полученных при моделировании горения систем термитного типа, позволяет представить следующую модель горения смеси (MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B) + (Mo/Nb/Si/B). Согласно термодинамическим расчетам и полученным экспериментальным результатам, в достаточно широком интервале соотношений MoO₃/Nb₂O₅/ Al/Si/B и Mo/Nb/Si/B температура горения превышает 3000 К. В этом случае в зоне прогрева волны горения компоненты смеси претерпевают следующие превращения:

 – плавление MoO₃ при 1070 К и последующее кипение (без разложения) при 1480 К;

 – пары MoO₃ движутся по исходной смеси в зону химического превращения;

— при температуре 2300 К после плавления защитной пленки (Al_2O_3) на поверхности частиц Al происходит воспламенение и последующее горение Al в парах MoO₃;

 высокотемпературные продукты горения вступают в тепло- и массообмен с другими, "холодными", компонентами смеси, между которыми после разогрева происходит химическое взаимодействие.

Схему превращений в реакционных ячейках можно представить в виде:

$$MoO_3 + 2Al \rightarrow Mo + Al_2O_3,$$
 (1)

$$Mo + xNb + ySi + zB \rightarrow MoNb_xSi_yB_z.$$
 (2)

После завершения химических превращений и теплообмена устанавливается тепловое и химическое равновесие (квазиравновесие) в расплаве конечных продуктов. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов металлической и оксидной фаз продуктов горения. На завершающей стадии происходит охлаждение двухфазного расплава, формирование фазового состава, структуры литых КМ и шлакового слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод центробежной СВС-металлургии, позволяющий получать литые КМ Mo/Nb/Si/B из смесей, включающих высокоэкзотермический (MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B) и низкоэкзотермический (Mo/Nb/Si/B) составы. Определены

Фаза		С, ма	Фазорый состар		
	Nb	Si	В	Al	
Светлая	0.3–0.6	0.7	_	0.9-1.0	Тв. р-р на основе Мо
Серая	1.0-1.1	8.9	—	1.0 - 1.2	(Mo,Nb, Al) ₃ Si
Темная	3.7	5.3	4.1	0.3–0.4	$(Mo, Nb, Al)_5 SiB_2$

Таблица 3. Состав структурных составляющих литого KM, *a* = 400*g*

Примечание. Остальное – Мо.

оптимальные составы смеси и величины перегрузки для проведения процесса с минимальными потерями при горении, высокой полнотой химического преврашения и гравитационной сепарации, формированием литого Mo/Nb/Si/B. Литые KM содержат три фазы: тверлый раствор на основе Мо. Мо₃Si и Мо₅SiB₂. Полученные результаты перспективны для создания новых жаростойких материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J.C., Westbrook J.H. Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines // MRS Bull. 2003. V. 28. № 9. P. 622-627.

https://doi.org/10.1557/mrs2003.189

- 2. Drawin S., Justin J.F. Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications // AerospaceLab. 2011. P. 1-13.
- 3. Martinz H.P., Nigg B., Matej J., Sulik M., Larcher H., Hoffmann A. Properties of the Sibor® Oxidation Protective Coating on Refractory Metal Alloys // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2006. V. 24. P. 283-291.
- 4. Drawin S., Heilmaier M., Jéhanno P., Hu D., Belavgue P., Tsakiropoulos P., Vilasi M. Creep and Oxidation Resistance of Refractory Silicide Based Materials // 17-th Plansee Seminar, Int. Conf. on High Performance PM Materials. Reutte: Plansee, 2009. V. 4. RM 33. P. 1-10.
- 5. Jéhanno P., Kestler H., Venskutonis A., Böning M., Hei-Imaier M., Bewlay B., Jackson M. Assessment of a Powder Metallurgical Processing Route for Refractory Metal Silicide Alloys // Metall. Mater. Trans. 2005.

V. 36. № 3. P. 515–523.

https://doi.org/10.1007/s11661-005-0165-5

6. Jéhanno P., Heilmaier M., Saage H., Böning M., Kestler H., Freudenberger J., Drawin S. Assessment of the High Temperature Deformation Behavior of Molybdenum Silicide Allovs // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 463. № 1. P. 216-223. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.125

- 7. Jéhanno P., Heilmaier M., Saage H., Hevse H., Böning M., Kestler H., Schneibel J. Superplasticity of a Multiphase Refractory Mo-Si-B Alloy // Scr. Mater. 2006. V. 55. № 6. P. 525–528. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.05.033
- 8. Byuna Jong Min, Bangb Su-Ryong, Kim Se Hoon, Choib Won June, Do Young. Mechanical properties of Mo-Nb-Si-B Quaternary Alloy Fabricated by Powder Metallurgical Method // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2017. V. 65. P. 14–18. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.10.008
- 9. Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Gorshkov V.A., Alymov M.I. Synthesis of Cast Composite Materials by SHS Metallurgy Methods // Key Eng. Mater. 2017. V. 746. P. 219–232. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.746.219
- 10. Юхвид В.И., Алымов М.И., Санин В.Н., Андреев Л.Е., Сачкова Н.В. Синтез композиционных материалов на основе силицидов ниобия методами СВС-металлургии // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 12. C. 1347-1354.

https://doi.org/10.7868/S0002337X15110159

11. Shirvaev A. Thermodynamics of SHS Processes: An Advanced Approach // Int. J. SHS. 1995. V. 4. № 4. P. 351-362.