ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.Г. МЕРЖАНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВДОВИН ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Mo-Si-B

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: д.т.н., профессор Юхвид В.И.

Черноголовка – 2022

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	тугоплавких
неорганических соединений	12
1.2 СВС-металлургия	14
1.3 Центробежная СВС-металлургия литых тугоплавких неорганических м	атериалов и
сплавов	17
1.3.1 Горение смесей термитного типа под воздействием перегрузки, фо	эрмирование
состава и структуры литых продуктов горения	17
1.3.2 Положительные и отрицательные перегрузки, микрогравитация	18
1.3.3 Центробежная СВС-пропитка	19
1.3.4 Центробежная СВС-наплавка	21
1.3.5 Стадийность и механизмы процессов в СВС-металлургии	23
1.3.5.1 Горение смесей термитного типа	24
1.3.5.2 Диспергирование расплава продуктов горения	26
1.3.5.3 Фазоразделение в жидкофазных продуктах горения	27
1.4 Жаропрочные сплавы	27
1.4.1 Технологии получения жаропрочных сплавов	28
1.4.1.1 Литье и направленная кристаллизация	
1.4.1.2 Аддитивные технологии	29
1.4.1.3 CBC-металлургия жаропрочных сплавов	29
1.5 Получение сплавов на основе Mo-Si-В	
1.5.1 Получение сплавов Mo-Si-B-Nb	32
1.5.2 Получение сплавов Мо-Si-B-Ti-C	
1.6 Постановка задачи исследования	
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	
2.1 Методика подготовки реагентов	36
2.2 Экспериментальные центробежные установки	
2.3. Методы регистрации и расчёта параметров синтеза	41
2.4 Методы анализа продуктов синтеза	42
2.5 Методика определения прочности соединения наплавленного сплава	с титановой
основой	42

ГЛАВА 3. ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
МОЛИБДЕНА С ДОБАВКАМИ Si И В45
3.1 Синтез Mo-Si-В
3.2 Модель горения и образования Mo-Si-B54
3.3 Выводы
ГЛАВА 4. ВВЕДЕНИЕ Nb B COCTAB СПЛАВА Мо-Si-B
4.1 Синтез Mo-Nb-Si-B при разбавлении элементной шихтой α(Mo/Nb/Si/B)57
4.2 Синтез Mo-Nb-Si-В при разбавлении α(Al ₂ O ₃)67
4.3 Выводы74
ГЛАВА 5. ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТЫХ СПЛАВОВ Mo-Si-B-Ti-C И
Mo-Ni-Ti-C76
5.1 Получение сплавов Мо-Si-B-Ti-C76
5.2 Получение сплавов Мо-Ni-Ti-C81
5.3 Выводы
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-
НАПЛАВКИ Mo-Si-В и Mo-Ni-Si-В НА ТИТАНОВЫЕ ОСНОВЫ, ФОРМИРОВАНИЯ
СОСТАВА И СЛОЕВОЙ СТРУКТУРЫ89
6.1 Методика центробежной СВС-наплавки на титановые основы и исследования
формирования покрытия
6.2 Феноменология центробежной СВС-наплавки90
6.3 Закономерности формирования состава и структуры литых покрытий при наплавке
однослойными смесями
6.4 Закономерности формирования состава и структуры литых покрытий при наплавке
двухслойными смесями
6.4.1 Влияние соотношении масс слоёв (M ₁ /M ₂) на состав и структуру наплавленных
образцов двухслойной смесью97
6.4.2 Влияние перегрузки на состав и структуру наплавленных образцов двухслойной
смесью101
6.5 Определение прочности соединения сплава MoNiSiB с титановой
основой112
6.6 Качественная модель СВС-наплавки на титановые основы114
6.7 Выводы114
ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА (МАССЫ ИСХОДНОЙ СМЕСИ) НА
ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Mo-Si-B И Mo-Nb-Si-B117
7.1 Синтез крупных слитков Mo-Si-B в стальной форме117

7.2 Синтез крупных слитков Mo-Nb-Si-B в периклазовом тигле		
7.3 Выводы	122	
ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	123	
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	125	
ПРИЛОЖЕНИЕ	139	

введение

Актуальность работы.

В настоящее время сплавы на основе молибдена с добавками Si и B рассматривают в качестве перспективных материалов в проблеме создания газотурбинных двигателей нового поколения с высокой рабочей температурой. В исследованиях Берчика Д.М. и др. (США, 1997 г.) была разработана методика получения жаропрочных сплавов, в которой при нагреве элементной смеси из Mo, Si и B и последующем быстром охлаждении формируется микроструктура, включающая матрицу из твёрдого раствора, в которой распределены включения Mo₃Si и/или Mo₅SiB₂. Совместное введение кремния и бора в молибден позволяет сформировать плотное боросиликатное стекло, защитить сплав от окисления и сохранить его прочность при высокой температуре.

В исследованиях, проведённых Е.А. Левашовым с коллегами (Россия, 2014 г.), использованы возможности получения сплавов Мо-Si-В из элементных смесей в режиме горения (методом Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). 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. Показано, что движущей силой CBC в смесях Mo-Si-B является образование расплава Si и растекание его по поверхности частиц Мо с взаимодействием, одновременным химическим приводящим появлению к промежуточного слоя Mo₃Si. Далее по механизму реакционной диффузии через слой Мо₃Si идёт дальнейшее взаимодействие молибдена с расплавом с образованием из расплава зёрен фазы MoSi₂. В составах Mo–Si–B, обогащенных Si, взаимодействие Мо и В протекает через расплав кремния, а в составах, богатых В и бедных Si, взаимодействие Мо и В протекает посредством газофазного переноса летучих оксидов MoO₃ и B₂O₂ к частицам бора и молибдена соответственно. В системе Мо-Si-В 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 MoSi₂, а через небольшой временной промежуток следует образование МоВ. По технологии силового СВС-компактирования получены керамические материалы в тройной системе Mo-Si-B, в том числе на основе Мо₅SiB₂ (Т2-фазы) с содержанием близким к 100%.

В рамках проекта "ULTMAT", с участием учёных из Японии, США, Германии, Франции, Австрии и др., проведены исследования, направленные на получение широкого круга жаропрочных сплавов, включая сплавы Mo-Si-B-Nb. Для получения компактных образцов была использована методика, включающая механоактивацию в вертикальном аттриторе в течение 10 часов до полного растворения Nb, Si и B в Mo, термическую гомогенизацию состава, изостатическое холодное прессованию и спекание в атмосфере H_2 при 1450° C. На завершающей стадии методом горячего изостатического прессования (ГИП) при 1500° C под давлением 200 МПа получают заготовки диаметром 50 мм и длиной 200 мм. Было показано, что в сплаве Mo-92,5, Si-3,0, B-1,1, Nb-3,4 % вес. формируются Мо-раствор и фазы с решётками Mo₃Si и Mo₅SiB₂ (T2 фаза).

В работах S. Yamamoto с соавторами (Япония, 2016 г.) был разработан сплав MoSiBTiC путем добавления TiC в сплавы Mo-Si-B. Для получения сплавов использовали смеси Mo, Si, B, Ti и C. Методика получения сплавов, включает получение слитков стержневидной формы диаметром около 10 мм дуговым плавлением в атмосфере аргона и термообработку слитков при 2073 К (1800° C) в течение 24 часов в атмосфере аргона для гомогенизации. Сплав MoSiBTiC состоит из четырёх составляющих фаз, таких как твёрдый раствор молибдена (Mo)p, Mo₅SiB₂, (Ti,Mo)C и (Mo,Ti)₂C. Отмечено, что микроструктура сплава меняется, если меняется состав. При добавлении титана концентрация в составных фазах увеличивалась, а концентрация молибдена не уменьшалась. Плотность уменьшалась примерно с 8,78 до 8,43 г/см3, поскольку объёмная доля фазы (Ti,Mo)C с относительно низкой плотностью увеличилась. Твёрдость, модуль Юнга и модуль сдвига практически не изменились при добавлении Ti, несмотря на уменьшение плотности.

В исследованиях Alan A. Esparza и Evgeny Shafirovich (США, 2016 г.) для получения жаропрочных материалов использовали экзотермические смеси Mo-Si-B+x(Ti-C) и Mo-Si-B+x(Ti-B), способные к горению. После воспламенения в смесях Mo/Si/B/Ti наблюдалось самоподдерживающееся распространение волны горения, но продукты были пористыми, содержали нежелательные вторичные фазы и имели низкую стойкость к окислению. Использование «химической печи» успешно применялось для изготовления более плотных и более прочных материалов Mo₅SiB₂-TiC, Mo₅SiB₂-TiB₂ и Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si. Материал Mo₅SiB₂-TiB₂ проявляет наилучшую стойкость к окислению при температурах до 1500° С.

В работах Юхвида В.И. с коллегами (Россия, 2005-2018 г.) были проведены исследования закономерностей и механизмов СВС-металлургии и показана перспектива синтеза литых сплавов, близких по составу к жаропрочным промышленным сплавам XTH-61, 4822, ЖС6У, а также сплавов на основе Nb. В СВС-металлургии для синтеза литых тугоплавких неорганических материалов используют высокоэкзотермические

смеси оксидов металлов с активными восстановителями и неметаллами (смеси термитного типа). Превращения исходной смеси в конечные продукты представляет собой сочетание восстановительных реакций, протекающих во внепечной металлургии (металлотермии) и элементном CBC, поэтому этот вариант синтеза получил название CBC-металлургия. Температура горения смесей может превышать температуру плавления конечных продуктов, что позволяет получать их в литом виде.

В представленной диссертационной работе впервые поставлена задача, направленная на получении литых сплавов на основе Mo-Si-B методом центробежной СВС-металлургии.

Актуальность темы исследований подтверждается выполнением eë по Государственному заданию ИСМАН научно-исследовательской работы 2018-2021 "Разработка научных основ высокоэффективных технологий получения консолидированных материалов методами горения под силовым воздействием", а также финансовой поддержке Российского выполнением при фонда фундаментальных исследований проекта "Высокотемпературный синтез литых композиционных материалов на основе силицидов молибдена" (проект 18-08-00228).

Цель и задачи работы.

Цель работы: провести исследования и разработать научные основы получения литых сплавов на основе Mo-Si-B с легирующими и модифицирующими добавками из высокоэкзотермических смесей термитного типа методами центробежной CBC-металлургии.

В соответствии с поставленной целью было необходимо решить ряд научнотехнических задач, а именно:

1. Исследовать влияние перегрузки и состава смесей на пределы и скорость горения смесей, потерю массы исходных смесей при горении, пределы и полноту сепарации целевого продукта и шлака;

2. Исследовать влияния перегрузки и состава смесей на химический состав литых сплавов, формирование фазового состава, макро- и микроструктуры литых сплавов;

3. Определить оптимальные режимы синтеза литых сплавов на основе Mo-Si-B, легированных Nb, Ti, C и Al, из смесей MoO₃/Al/Si/B с добавками Nb₂O₅, Ti и C под воздействием перегрузки;

4. Осуществить центробежную СВС-наплавку сплава Mo-Si-B на титановые основы и определить оптимальные режимы СВС-наплавки;

5. Установить влияние масштабного фактора на закономерности синтеза, составы и структуру литых сплавов при увеличении массы смеси.

Объекты исследования.

В качестве объектов исследования выбраны высокоэкзотермические смеси на основе оксида молибдена ($MoO_3/Al/Si/B$, $MoO_3/Nb_2O_5/Al/Si/B$; $MoO_3/Al/Si/B/Ti/C$ и др.) и продукты их синтеза (Mo-Si-B, Mo-Nb-Si-B, Mo-Si-B-Ti-C, а также слоевые материалы (MoSiB/Ti, MoNiSiB/Ti).

Научная новизна.

1. Впервые изучены закономерности центробежной СВС-металлургии сплавов на основе Mo-Si-B из смесей термитного типа, установлены пределы горения смесей и оптимальные области получения литых сплавов, показано влияние состава исходных смесей и величины перегрузки на состав и структуру литых сплавов. Разработана новая методика видеосъёмки процесса горения смесей термитного типа, протекающего в центробежной установке при установившемся вращении под воздействием перегрузки.

2. Установлено, что горение смесей $MoO_3/Al/Si/B$ и $MoO_3/Nb_2O_5/Al/Si/B$ в атмосферных условиях сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения, причиной которого является выделение газа из продуктов горения. Потеря массы достигает 50-90% вес. Введение в смесь $MoO_3/Al/Si/B$ и $MoO_3/Nb_2O_5/Al/Si/B$ элементных составов Mo/Si/B и Mo/Si/B/Nb, а также проведение горения под воздействием перегрузки (a/g) позволяет подавить разброс и получить литые сплавы с массой и химическим составом, близкими к расчётным значениям. Аналогичные результаты были получены при исследовании горения смесей $MoO_3/Al/Si/B/Ti/C$ и $MoO_3/Al/Si/B/TiC$.

3. По результатам экспериментов определены оптимальные по выходу целевого продукта в слиток область параметров: α =10-40% и а≥40g сплавов Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B. Литые сплавы имеют близкий к расчётным значениям химический состав. По данным рентгенофазового анализа Mo-Si-B, содержит 3 фазы: (Mo)_p, Mo₃Si, Mo₅SiB₂. При введении в состав сплава ниобия, новых фаз не образуется, поскольку Nb растворяется в фазах (Mo)_p, Mo₅SiB₂ и Mo₃Si.

4. Для смесей MoO₃/NiO/Al/C+ α (Ti+C) и MoO₃/NiO/Al/C+ α (TiC) оптимальные для выхода в слиток интервалы совпадают a=5-20 % вес., a≥100g. Установлено, что в оптимальных интервалах вид добавки, TiC или Ti+C, слабо влияет на химический состав сплавов. При α = 10% вес., в состав литого сплава переходит 9-13 % Ti и 2,3-24% C, 33-36% Mo, 28-29% Ni, 9,5-10% Al. Независимо от вида добавки в сплаве формируется фаза с участием Ti - фаза MoTiC₂, а также фазы (Mo)_p и NiAl. Из анализа карт распределения элементов и результатов рентгенофазового анализа следует, что Mo, Ti и C локализованы в мелких зёрнах с фазовым составом MoTiC₂, распределённых в матрице из NiAl. Также, в сплаве формируются более крупные зёрна из раствора C в Mo. 5. Реализована центробежная СВС-наплавка сплава Мо-Si-В на титановые основы. Было установлено, что в наплавленном образце формируются 3 зоны: 1-собственно покрытие, 2-переходная зона и 3-слой титановая основа, толщина которой уменьшилась при наплавке. В зоне 1, элементы входящие в состав покрытия Мо, Si, B, Ti и Ni, равномерно распределены по высоте. В зоне 2 концентрации Мо, Si, B, Ti и Ni уменьшаются до 0, а концентрация Ti возрастает до 100 %. Увеличение перегрузки, приводит к заметному изменению геометрии и толщины наплавленного слоя, а также его химического состава. Так с ростом перегрузки от 40g до 100g зона 1 наплавленного слоя возрастает от 4 мм до 6 мм, а содержание титана в нём возрастает от 20% до 30%.

6. Разработана новая экспериментальная методика определения прочности соединения наплавленного слоя Mo-Si-B с титановой основой и изготовлена экспериментальная оснастка. Эксперименты на отрыв наплавленного слоя от титановой основы показали, что предел прочности составляет 100 МПа.

Практическая значимость.

1. Апробирована методика и установка для измерения прочности соединения наплавленного слоя Mo-Si-B с титановой основой.

2. Разработан способ изготовления жаропрочных сплавов на основе молибдена (патент РФ № 2776265 от 20.04.2021) при использовании центробежной СВС-металлургии в литейных периклазовых тиглях и стальных формах с набивной футеровкой из корунда для получения крупных слитков (до 1,5 кг) составов Мо-Si-B и Мо-Nb-Si-B. Увеличение массы смесей MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ и MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B/Al₂O₃ до 2,5 кг приводит к существенному увеличению выхода целевого продукта в слиток без изменения состава и структуры литых сплавов.

3. Сплавы в системах Mo-Si-B, Mo-Nb-Si-B, Mo-Si-B-Ti-C и способ их получения имеют перспективу промышленного освоения в интересах авиационного двигателестроения для производства лопаток газотурбинных двигателей с повышенными тактико-техническими характеристиками.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка методических подходов для получения литых сплавов Mo-Si-B, Mo-Nb-Si-B, Mo-Si-B-Ti-C;

2. Определение влияния перегрузки и состава на пределы и скорость горения смесей, потерю массы исходных смесей при горении, пределы и полноту сепарации целевого продукта и шлака;

 Результаты анализа формирования химического состава сплавов, формирующихся в процессе центробежной СВС-металлургии; 4. Результаты анализа микроструктуры и фазового состава продуктов синтеза в литых сплавах Mo-Si-B, Mo-Nb-Si-B, Mo-Si-B-Ti-C, формирующихся в процессе центробежной CBC-металлургии;

5. Результаты по определению оптимальных областей получения литых сплавов Mo-Si-B, Mo-Nb-Si-B, Mo-Si-B-Ti-C по величине перегрузки и соотношению высокотемпературных (MoO₃/Al/Si/B, MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B; MoO₃/Al/Si/B/Ti/C и др.) и низкотемпературных (Mo/Si/B, Mo/Nb/Si/B, Ti/C) составов и/или инертной добавки (Al₂O₃);

6. Разработка центробежной СВС-наплавки Мо-Si-В на титановые основы и результаты анализа особенностей формирования литого покрытия;

7. Результаты анализа по влиянию масштабного фактора на формирование состава и структуры литых сплавов Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите:

Диссертационная работа Вдовина Ю.С. «Центробежная СВС-металлургия сплавов на основе Mo-Si-B" соответствует паспорту научной специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»;

формуле паспорта диссертации, так как в диссертации рассматриваются материалообразующие процессы горения – Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в сочетании с центробежным воздействием на продукты горения, а также на процессы структуро- и фазообразования сплавов, обладающих уникальными свойствами и представляющих практическую ценность;

- областям исследования паспорта специальности, в частности: пункту 1 «Поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в гравитационных полях»; пункту 2 «Экспериментальные методы исследования химической динамики»; пункту 4 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения...; связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения...; макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения»; пункту 5 «Процессы горения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения».

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: II Международная конференция «Физика конденсированных состояний», посвящённая 90-летию со дня рождения академика Ю.А.

Осипьяна (1931-2008), Россия, Черноголовка, 2021 г.; 4-ая международная конференции Современные технологии и методы неорганических материалов, Институт металлургии и материаловедения Фердинанда Тавадзе, Грузия, Тбилиси, 2021; XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, Россия, Москва, 2020 г.; XXVII Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020», Россия, Москва, 2020 г.; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Россия, Москва, 2019 г.; XIV International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (EPNM-2018), Россия, Санкт-Петербург, 2018 г.; Международная конференция "Синтез и консолидация порошковых материалов" (SCPM-2018), Россия, Черноголовка, 2018 г.; Ежегодная научная конференция ИСМАН, Россия, Черноголовка, 2018, 2019 г.

Публикации по теме диссертации.

По теме диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ, в том числе 7 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, базы данных Web of Science и Scopus, 10 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, получен 1 патент РФ.

Личный вклад.

В диссертации представлены результаты исследования, полученные автором самостоятельно. Автору принадлежит: анализ литературных источников; участие в постановке задач исследования; разработка методик и проведение экспериментальных исследований; обработка полученных результатов и их обобщение; выработка практических рекомендаций.

обоснованность работы обеспечивалась Достоверность И комплексом теоретических и расчётно-аналитических исследований, который базируется на общих принципах фундаментальной науки и научных основах прогрессивной техники и технологии. Экспериментальные исследования проводились с использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, сопоставлением полученных результатов с результатами других исследователей.

Объём и структура диссертации состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы из 155 наименований. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста и содержит 100 рисунков и 33 таблицы.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) тугоплавких неорганических соединений

В 1960-1990 годы академик А.Г. Мержанов и его научная школа провели фундаментальные исследования материалообразующих процессов горения широкого круга гетерогенных систем элементного типа (металл-неметалл, неметалл₁-неметалл₂, металл-газ и др.), а также формирования состава и структуры продуктов их горения. Эти процессы, получившие название "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез", различают по агрегатному состоянию реагентов в волне горения. Наибольшее распространение получили безгазовое и фильтрационное горение. В первом случае образец содержит смесь порошков металлов и неметаллов, а сам процесс проводят в вакууме или в среде инертного газа. Во втором случае образец спрессован из частиц одного компонента, а другой находится в газообразном состоянии. В ходе горения газообразный реагент фильтруется в зону реакции по порам образца. Для горения многокомпонентных систем используются комбинированные варианты.

На основе этих работ были разработали основы технологии Самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких неорганических соединений (СВС) [1-6]. С 1980 года СВС-процессами начали заниматься зарубежные страны, сначала США и Япония, а затем страны Европы, Китай и др. [5-7].

Анализируя примеры практического использования результатов исследования А.Г. Мержанов, предложил следующую классификацию технологических направлений: [4, 6].

СВС-технология порошков и заготовок является одной из первых технологий, разработанной на основе СВС [4, 6, 8-15]. Высокие эксплуатационные характеристики позволяют применять СВС-порошки в качестве сырья для спекания керамических и металлокерамических изделий, основы абразивных материалов и паст, для изготовления инструментов с высокими эксплуатационными свойствами. Кроме порошков, метод СВС позволяет синтезировать компактные материалы в газостате под давлением 300 - 10000 атм. в среде азота [16-20]. Таким способом получают керамику на основе нитридов и карбонитридов бора, кремния, алюминия, титана с пористостью 8-15 %.

Технология CBC-прессования позволяет получать плотные металлокерамические композиты и твёрдые сплавы [21-25]. Существенное снижение пористости достигается при механическом воздействии на горячие продукты синтеза. Для создания механических усилий используются гидравлические прессы, способные обеспечить удельное давление

при прессовании 1000 кг/см². Сущность CBC-прессования состоит в том, что после прохождения волны горения по изначально спрессованному цилиндрическому образцу осуществляется обжатие. Формирование структуры конечного продукта синтеза проходит в несколько этапов. В частности, для твёрдых материалов класса СТИМ в зоне прогрева волны горения происходит плавление легкоплавких компонентов шихты (Ni, Ti). Далее после капиллярного растекания происходит взаимодействие жидких компонентов с твёрдыми частицами сажи с образованием карбидной фазы со связкой.

После синтеза продукт представляет собой пористую горячую массу. Процесс уплотнения продукта синтеза, при приложении давления, происходит в три последовательные стадии. Вначале происходит усадка и уменьшение свободного объёма, затем деформационное уплотнение. На третьей стадии идет спекание и "залечивание" оставшихся пор. Важной характеристикой этого способа является время задержки прессования. Эта характеристика является индивидуальной величиной для любой из конкретно выбранной шихты. Использование данного способа позволяют получать твёрдосплавные валки, фильеры, пресс-оснастки, режущие пластины из твёрдого материала и т. д.

СВС-экструзия позволяет получать профилированные изделия из твёрдых сплавов и материалов на их основе. К числу материалов, обладающих высоким комплексом прочностных и триботехнических свойств, могут быть отнесены новые керамические и металлокерамические материалы, полученные с использованием технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), которая позволяет значительно снизить энергозатраты и упростить процесс получения электродных материалов. Процесс является разновидностью способа силового воздействия на конечный продукт синтеза и сочетает в себе как горение экзотермической шихты, так и выдавливание горячих продуктов синтеза через профилированное отверстие [26-31].

СВС-сварка включает в себя подготовку поверхности, размещение экзотермической смеси между поверхностями двух разнородных материалов и их последующее сваривание либо в режиме СВС, либо в режиме электротеплового взрыва [32-34]. При создании определённых условий метод позволяет осуществлять прочное неразъёмное соединение тугоплавких деталей из разнородных или однородных материалов.

СВС-газотранспортных покрытий позволяет наносить тонкослойные покрытия на различные поверхности. Для реализации такого процесса в СВС-шихту вводят газотранспортные добавки и покрываемые детали, и изделия. В ходе синтеза осуществляется газотранспортный перенос реагентов к поверхности, на которой

13

происходит химическая реакция с образованием целевого продукта в виде покрытия [35, 36, 68]. Толщину покрытия в зависимости от параметров синтеза, выбора носителя можно получать в пределах 5-150 мкм.

СВС-пористых материалов является перспективным для получения высокопористых тугоплавких материалов с заданной характеристикой пор. Варьирование соотношения компонентов, введение различных газифицирующихся добавок в сочетании с внешними воздействиями позволяет регулировать пористость материалов в широких пределах и получать высокопористые материалы (до 96 % пор) с заданной структурой. Высокая пористость таких материалов обеспечивает возможность их применения в качестве теплозащитных покрытий, фильтров, медицинских имплантатов и т. д. [37-39].

1.2 СВС-металлургия

Одним из научных направлений СВС является СВС-металлургия, основанная на достижениях металлотермии и СВС. Практически первой попыткой использования экзотермических процессов в металлургии можно считать работы Н.Н. Бекетова по получению металлов и их сплавов с помощью реакций в термитных системах [40]. Позже на базе полученных результатов было создано новое научное направление и отрасль промышленности, получившие название металлотермии (Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, А.С. Дубровин и др.) [41]. Наиболее широко в практике получения ферросплавов и лигатур в качестве восстановителя используют алюминий (алюминотермия). Очень полезным оказалось использование термитных процессов для сварки железнодорожных рельсов. Другим широко используют для получения титановой губки. Известны примеры использования и других активных элементов в качестве восстановителей (Са, В, Si, С и др.).

Первые результаты по СВС-металлургии были запатентованы во второй половине 70-годов [42-49, 50-54].

В СВС-металлургии для синтеза литых тугоплавких неорганических материалов используют высокоэкзотермические смеси оксидов металлов с активными восстановителями и неметаллами (смеси термитного типа) [55-56]. Схему химического превращения при горении можно записать в виде:

$$OM + B + HM \rightarrow JTM + OB + Q,$$
 (1.1)

где ОМ – оксиды металлов (NiO, CoO, Cr₂O₃, TiO₂, WO₃, MoO₃, Nb₂O₅ и др.);

В – восстановители (Al, Ca, Mg и др.);

HM – неметаллы (С, В, Si и др.);

ЛТМ – литые тугоплавкие материалы (карбиды, бориды, силициды, интерметаллиды, оксиды и композиционные материалы);

OB – окислы восстановителей (Al₂O₃, CaO, MgO и др.);

Q – тепловой эффект химического превращения.

Такие смеси способны гореть. Продуктами горения смесей являются карбиды, бориды, силициды, оксиды металлов и композиционные материалы на их основе. Температура горения смесей может превышать температуру плавления конечных продуктов, что позволяет получать их в литом виде. Превращения исходной смеси в конечные продукты представляет собой сочетание восстановительных реакций, протекающих во внепечной металлургии (металлотермии) и элементном CBC, поэтому этот вариант синтеза получил название CBC-металлургия.

Термодинамические расчёты по программе "Термо" показали, что конечные продукты, в общем случае, включают восстановленный металл или его соединения с неметаллами, оксид металла восстановителя (Al₂O₃) и газ (пары металлов и субоксиды) [57].

Горение систем, образующих заметное количество газов, при атмосферном давлении сопровождается сильным разбросом вещества. Исследования показали, что разброс вещества устраняется повышенным давлением газа или центробежным воздействием (воздействием перегрузки), а также совместным воздействием давления и перегрузки. Это привело к формированию 2-х направлений исследований, 1-СВСметаллургия под давлением газа в СВС-реакторах и 2- СВС-металлургия в центробежных установках [56, 58-59].

Смеси окислов металлов с алюминием, обладающих высокой температурой горения, являются базовыми для получения тугоплавких неорганических соединений, сплавов, керамики и различных композиционных материалов. Введение в состав исходных смесей углерода, бора, кремния, легирующих и функциональных добавок даёт возможность получать широкий спектр полезных для практики литых тугоплавких материалов, изделий и защитных покрытий [60-69].

На основе визуальных наблюдений, изучения процесса и литых продуктов CBCметаллургии были определены 3 основные стадии процесса [56, 60, 70]:

-на І-й стадии происходит горение смесей термитного типа, основными продуктами которых являются целевой продукт (тугоплавкие неорганические соединения и композиционные материалы) и шлаковая фаза (оксид металла-восстановителя); для

высокоэкзотермических смесей, температура горения которых превышает температуру плавления продуктов горения, формируется двухфазный расплав; в двухфазном расплаве капли металлической фазы распределены в оксидной среде;

-на II-й стадии, вследствие разницы в удельных весах, осуществляется сепарация металлической и оксидной фаз (фазоразделение).

-на Ш-й стадии продукты горения остывают и кристаллизуются.

Наблюдения и видеосъёмка процесса в прозрачных кварцевых формах показали, что характер горения определяется размером частиц исходных реагентов, качеством перемешивания и плотностью исходной смеси. Горение хорошо перемешанных и уплотненных смесей с высокодисперсными частицами исходных реагентов протекает устойчиво с практически плоским фронтом, который перемещается по смеси с постоянной скоростью. В волне горения происходит химическое превращение исходной смеси в продукты горения. Продукты горения включают 4 фазы: целевой (металлический продукт); оксидный (шлаковый продукт); продукты диспергирования и газовый продукты.

После сгорания смеси, гравитационной сепарации металлической и оксидной фаз, последующего охлаждения и кристаллизации, продукты горения имеют вид двухслойного литого цилиндра, с чётким разделением металлического и оксидного слоёв.

Исследования показали, что горением и химическим составом расплава продуктов горения, а также следующими за горением процессами фазоразделения и кристаллизации, формирования фазового состава, макро- и микроструктуры можно управлять с помощью внутренних (состав и плотность смеси, дисперсность компонентов и т.д.) и внешних параметров (перегрузка, давление газа, электромагнитное поле, высокочастотные колебания и т.д.), [62, 64, 65].

Жидкофазное состояние продуктов синтеза после прохождения волны горения позволяет решить три класса практических задач [56, 58, 59, 65]:

- получение слитков карбидов, боридов, силицидов и оксидов металлов, твёрдых и жаростойких сплавов, композиционных и градиентных материалов и т.д.;

- получение литых изделий, в том числе труб из перечисленных выше материалов;

- получение износостойких защитных покрытий на деталях машин и механизмов.

Методами СВС-металлургии можно также осуществлять переработку промышленных отходов (металлическая стружка, окалина, металлургическая пыль и т. д.). В рамках этих исследований в 80-е годы были созданы опытные производства: в НПО «Черметмеханизация» (Днепропетровск) и в «Запсибмет» (Новокузнецк) [56, 59].

Сначала 80-х годов были начаты аналогичные исследования за рубежом [7]. В 1980-1982 гг. О. Одавара с коллегами (Япония) провел исследование горения железоалюминиевого термита и разработал технологию получения труб большого диаметра [71]. В 1990 г. С. Вуйтицкий (США) сконструировал радиальную центробежную установку и провел эксперименты по получению литых твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама [72]. Широкое развитие центробежная СВС-технология получила в работах С. Чанга, Х. Чо и С. Йона (Китай) [73] и Дж. Као с сотрудниками (Италия) [7].

1.3 Центробежная СВС металлургия

литых тугоплавких неорганических материалов и сплавов

Для получения литых тугоплавких неорганических материалов и сплавов методом центробежной CBC-металлургии используют смеси оксидов металлов, восстановитель, неметаллы (С, В, Si и др.) или их оксиды (В₂O₃, SiO₂ и др.), [56, 58, 65].

1.3.1 Горение смесей термитного типа под воздействием перегрузки, формирование состава и структуры литых продуктов горения

В таблице 1.1 представлены примеры получения литых материалов в виде схем химического превращения термитных смесей.

N⁰	Схемы
1	$WO_3/Al/C \rightarrow WC-W_2C+Al_2O_3$
2	$WO_3/CoO/A1/C \rightarrow WC-Co+A1_2O_3$
3	$Cr_2O_3/NiO/Al/C \rightarrow Cr_3C_2-Ni+Al_2O_3$
3	$MoO_3/WO_3/SiO_2/Al \rightarrow MoSi_2-WSi_2+Al_2O_3$
4	$CrO_3/TiO_2/NiO/Al/C \rightarrow Cr-Ti-C-Ni+Al_2O_3$
5	$Nb_2O_5/MoO_3/B_2O_3/Al \rightarrow Nb-Mo-B + Al_2O_3$

Таблица 1.1 - Схемы химического превращения термитных смесей

Исследования влияние перегрузки на горение термитных систем, формирование состава и структуры литых продуктов горения, проведённые на широком круге смесей в интервале перегрузок a/g = 10-1000 g, показали, что тенденция влияния перегрузки на процесс горения может быть различны [55, 60, 62, 74, 75]. Так, малокалорийные смеси, которые при отсутствии перегрузки не способны к горению, приобретают способность к горению и далее их скорость монотонно возрастает. Скорость горения высококалорийных составов в изученных интервалах перегрузки возрастает и может выходить на насыщение. Величина скорости горения составляет от 1 до 10 см/с. Для большинства изученных смесей центробежное воздействие подавляет или уменьшает разброс вещества при горении.

После завершения горения в расплаве продуктов химического превращения образуются две фазы. Оксид металла восстановителя формируется в виде сплошной среды, в которой распределены капли "металлической" фазы. Вследствие отличия в удельных весах оксидной и металлической фаз происходит их фазоразделение. Для ряда систем, у которых при отсутствии перегрузки фазоразделение отсутствует, либо неполное, с ростом перегрузки удаётся достигнуть полного фазоразделения.

Было установлено, что перегрузка оказывает заметное влияние на состав и структуру литых сплавов. Так, для составов WO₃/CoO/Al/C и Cr₂O₃/NiO/Al/C с крупнодисперсным углеродом, с ростом перегрузки содержание его в слитке W–C–Co и Cr–C–Ni сильно уменьшается, а с мелкодисперсным углеродом – возрастает или практически не меняется. Для сплава Cr–Ti–C–Ni–Mo под воздействием перегрузки карбидные зёрна при неизменном составе измельчаются в 4-5 раз.

Таким образом, центробежное воздействие оказывает влияние на все стадии синтеза: горение, фазоразделение, формирование химического, фазового составов и микроструктуры [76-84].

1.3.2 Положительные и отрицательные перегрузки, микрогравитация

На центробежной установке можно создавать не только положительное (сжимающие), но и отрицательное (растягивающие) действие перегрузки на горящий образец [85-86]. Для таких экспериментов была разработана и создана новая центробежная установка. Конструкция установки позволила реализовать растягивающие и сжимающие воздействия в интервале перегрузок (-15) < a/g < (+15).

Эксперименты были проведены для элементных (1-Ti/C, 2-Ti/Ni/C, 3-Ni/Al) и термитной (4-NiO/Ni/Al) систем. Как показали эксперименты при горении в обычных условиях (без перегрузки) прессованные таблетки смесей 1 – 2 горят стационарно, без плавления с малыми изменениями объёма образцов. Горение смеси 3 сопровождалось частичным плавлением, а в системе 4 происходило полное плавление исходных компонентов и продуктов реакции.

В интервале перегрузок от «– 5g» до «+ 6g» горение прессованных таблеток из смесей 1 –2 протекает с небольшим понижением скорости с увеличением растягивающих нагрузок и увеличением скорости с увеличением сжимающих нагрузок. Видеосъёмка горения позволила выявить некоторые особенности формирования продуктов горения за фронтом горения. В области «отрицательных» (растягивающих) перегрузок, превышающих прочность образцов, наблюдался поочередный отрыв фрагментов образца

по мере продвижения фронта горения, при этом горение не прекращается. Количество и масса фрагментов зависит от величины перегрузки.

При горении систем 3 и 4, действие растягивающей перегрузки приводило к отрыву слоя горячих продуктов синтеза и горение прекращалось. Для образца из смеси NiO/Ni/Al (смесь 4) приложение даже небольшого отрывного усилия в «– 1g» приводит к отрыву горячей зоны фронта от исходных продуктов и остановке фронта. Для образцов из смеси Ni/Al это явление наблюдается при а = – 2g.

Используя интерполяционную диагностику, можно определить параметры горения, состава и структуры в условиях невесомости. Эксперименты, проведённые на станции «МИР», показали совпадение результатов, полученных в космосе и при использовании интерполяционной диагностики [87-89].

1.3.3 Центробежная СВС-пропитка

Пропитка пористых керамических каркасов расплавами пластичных металлов является одним из вариантов получения композиционных материалов. Обычно пропитку осуществляют в печах при температуре выше температуры плавления пластичного металла (Ni, Co и др.]. Возможность получения пористых керамических каркасов методом CBC из элементных смесей при вакуумном давлении и последующая их пропитка в печах была показана в работе В.Н. Блошенко с соавторами [90, 91].

Центробежная CBC-металлургия позволяет совместить процессы синтеза пористых керамических каркасов и их пропитки металлическими расплавами, [92-94]. В экспериментах для получения металлических расплавов использовали термитные смеси на основе NiO/Al и Cu₂O/Al, а для получения керамических каркасов элементные смеси Ti/C, Ti/B и Ti/Cr/B. Работа включает 3 части: 1 – исследование горения термитных систем под воздействием перегрузки и определение оптимальных составов для получения расплавов на основе Ni и Cu; 2 – исследование горения элементных систем под воздействием перегрузки и определение оптимальных условий для получения пористых керамических каркасов на основе TiC, TiB₂ и (Ti, Cr)B₂; 3 – исследование горения двухслойных составов: верхний слой из термитной смеси, а нижний из элементной смеси.

Влияние перегрузки на горение элементных систем, состав и структуру продуктов горения. Было показано, что горение цилиндрических образцов Ti+C и Ti+B в обычных условиях (a = 1g) сопровождается значительным удлинением образцов [4]. Причиной удлинения является выделение газа, растворённого в титане или образующегося при взаимодействии углерода с оксидной плёнкой на поверхности титановых частиц.

Под воздействием перегрузки от 1 до 1000 g скорость горения возрастает от 1 до 3 см/с. Перегрузка свыше 250g приводит к смене деформации от расширения к уплотнению. Уплотнение образца приводит к изменению морфологии порового пространства.

Влияние перегрузки на горение термитных систем и состав продуктов горения. Горение смесей NiO/Al и Cu₂O/Al при a=1g сопровождается большим разбросом вещества [85]. Было показано, что при введении в исходную смесь до 20-40% Ni или Cu и проведение синтеза под воздействием перегрузки более 200g подавляют разброс и позволяют получить расплавы Ni и Cu необходимые для пропитки керамических каркасов.

СВС-пропитка керамических каркасов. В экспериментах использовали следующие смеси: 1 – для формирования нижнего слоя – Ti+C, Ti+2B, Cr+2B и комбинации Ti+2B и Cr+2B; продуктами горения этих смесей является пористая карбидная и боридная керамика; 2 – для формирования верхнего слоя, комбинации 3Cu₂O + 2Al и Cu + Al, 3NiO + 2Al и Ni + Al, продуктами горения которых являются расплавы Cu–Al и Ni–Al, а также оксид алюминия.

В экспериментах основным объектом исследования является нижний слой (элементный) и протекающие в нём процессы. Анализ сгоревших образцов показал, что независимо от методики организации процесса во всех случаях при переходе горения из одного слоя в другой, на поверхности их раздела происходила селекция металлической и оксидной фаз продуктов горения термитной смеси с последующей фильтрацией металлического расплава под воздействием перегрузки. Таким образом, на всех выбранных системах в процесс заполнения порового пространства вовлекалась только металлическая фаза. Оксидная фаза, вследствие высокой вязкости и несмачиваемости продуктов горения элементных систем всегда оставалась на поверхности раздела и формировалась в виде отдельного слоя в верхней части образца.

При частичной пропитке, на основе полученных данных рентгенофазового, металлографического и локального рентгеноспектрального анализа конечных продуктов синтеза, исследуемых образцов можно выделить пять зон отличающиеся по макро- и микроструктуре: 1-литой оксид алюминия (Al₂O₃) с отдельными включениями металлических частиц; 2 – литой слой металлической фазы; 3 – пропитанный слой (безпористый композит); 4 – переходная зона между непропитанным и пропитанным слоями; 5 – непропитанная зона, (высокопористый керамический материал). Детальный анализ микроструктуры зоны фильтрации образцов позволяет сделать вывод о том, что в зависимости от соотношения скорости горения элементной системы (скорости

формирования прочного каркаса из Ti–C, Ti–B или Ti–Cr–B) и скорости фильтрации реализуется один из двух режимов формирования конечной структуры:

1 – режим фильтрационной пропитки (медленная фильтрация), в котором химическое превращение и формирование пористой структуры продуктов горения элементной смеси предшествует фильтрационному заполнению металлическим расплавом порового объёма; в этом режиме сохраняется прочная скелетная структура из Ti–C, Ti–B или Ti–Cr–B;

2 – деформационный режим, в котором фильтрационное заполнение металлическим расплавом порового объёма сопровождается деформацией скелетной структуры из Ті–С, Ті–В или Ті–Сг–В;

При полной пропитке керамического каркаса образец имеет двухслойную структуру: 1 – верхний, оксидный слой, который легко отделяется и 2-пропитанный металлок металлокерамический слой.

1.3.4 Центробежная СВС-наплавка

Градиентные и слоевые материалы могут быть получены методами классической и порошковой металлургии [64]. Для получения таких материалов также успешно используют материалообразующие процессы горения и взрыва [5]. Наиболее сложной задачей является получение градиентных и слоевых материалов типа металл-керамика.

Эту задача была решена методами центробежной СВС-наплавки на примерах сталь-керамика и титан-керамика. В экспериментах в качестве исходных компонентов использовали полидисперсные порошки оксидов металлов - NiO и MoO₃ марки "ч", алюминий АСД-1, графит дисперсностью 40-100 мкм, субмикронный бор чёрный. Эксперименты проводили в центробежных установках [56, 95-97] при перегрузках до 300g. Для наплавки покрытий на цилиндрические образцы из стали и титана диаметром 39 мм и толщиной 20 мм использовали смесь MoO₃/NiO/Al/C. Массу смеси варьировали от 40 до 100 грамм.

Горение смеси без перегрузки сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения. Перегрузка более 40 g подавляет разброс.

В экспериментах было установлено, что при а≥ 40 g на поверхности металлических основ формируются керамические покрытия, прочно соединённые с основой. Наблюдение и видеосъёмка, осмотр и качественный анализ продуктов горения показали, что СВСнаплавка керамики на металлическую основу протекает стадийно и включает следующие процессы: движение фронта горения по смеси с постоянной скоростью; во фронте горения протекает химическое превращение исходной смеси; за фронтом формируется высокотемпературный двухфазный расплав продуктов горения, в котором оксидная фаза (Al₂O₃) образует сплошную среду, а капли Ni-Mo-C распределены в ней; гравитационная сепарация фаз, которая приводит к расслоению расплава и накоплению металлического продукта на поверхности основы; теплообмен высокотемпературного двухслойного расплава продуктов горения с металлической основой, который приводит к охлаждению расплава и разогреву металлической основы; результатом разогрева основы является формирование фронта плавления, который движется вглубь стальной или титановой основы; активный массообмен и химическое взаимодействие металлической фазы продуктов горения с основой; теплообмен приводит к охлаждению расплава и последующей его кристаллизации [96-98].

Результатом многостадийного процесса является формирование слоя литого композиционного материала, прочно соединённого со стальной или титановой основой. Литой композиционный материал включает металлическую фазу продуктов горения и материал основы (сталь или титан). Оксидный слой продуктов горения не имеет сцепления с поверхностью слоевого материала и легко отделяется.

В наплавленных на сталь образцах можно выделить 3 зоны: 1-собственно покрытие, 2-переходную зону и 3-основу. Из анализа химического состава наплавки следует, что в формировании покрытия и переходной зоны участвуют как целевые элементы, образовавшиеся при горении исходной смеси, так и материал основы. При большем увеличении видно, что при наплавке на стальной образец формируется композиционная структура. Следует отметить, что при наплавке на сталь, Fe входит в состав матрицы и равномерно распределяется по всей высоте наплавленного слоя. Матрица формируется на основе раствора Ni-Mo-Fe-Al.

При наплавке на титан карбидной керамики (Mo-Ni-Al-C), также как и при наплавке на сталь, формируется трёхслойная композиция: 1-собственно покрытие, 2переходная зона и 3-титановая основа, прочно соединённая с керамическим покрытием.

В состав покрытия и переходной зоны входит значительное количество титана, источником которого является титановая основа. В отличие от наплавки на сталь, материал основы (Ti) является активным элементом. Он вступает в высокоэкзотермические химические реакции с углеродом и образует соединения на основе Ti-Ni-C и Ti-Mo-C с высокой твёрдостью, а также фазу Ti-Mo-Al [99].

22

1.3.5 Стадийность и механизмы процессов в СВС-металлургии

В СВС-металлургии для синтеза литых тугоплавких неорганических материалов используют высокоэкзотермические смеси оксидов металлов с активными восстановителями и неметаллами (смеси термитного типа). Такие смеси способны гореть. Продуктами горения смесей являются карбиды, бориды, силициды, оксиды металлов и композиционные материалы на их основе. Температура горения смесей может превышать температуру плавления конечных продуктов, что позволяет получать их в литом виде.

Горение высокоэкзотермических термитных систем при атмосферном давлении сопровождается сильным разбросом вещества. В ряде случаев потеря продуктов горения достигает 100%. Причиной разброса является газообразование. Термодинамические расчёты по программе "Термо" показали, что конечные продукты, в общем случае, включают восстановленные металлы или их соединения с неметаллами, оксид металла восстановителя (Al₂O₃) и газ (пары металлов и субоксиды). Хроматографический анализ газовый фазы продуктов горения показал, что при горении термитных систем, содержащих углерод, образуются также СО и CO₂. Экспериментальные исследования показали, что разброс вещества существенно подавляется повышенным давлением газа или центробежным воздействием (воздействием перегрузки), а также совместным воздействием давления и перегрузки [56, 60, 62, 64, 65].

В СВС-металлургии можно выделить 3 основные последовательные стадии, рисунок 1.1.



Рисунок 1.1 - Базовые стадии СВС-металлургии.

На І-ой стадии (рисунок 1.1а), происходит горение смесей термитного типа, основными продуктами которых являются целевой продукт (тугоплавкие неорганические соединения и композиционные материалы) и оксид металла восстановителя. Для высокоэкзотермических смесей, температура горения которых превышает температуру плавления продуктов горения, формируется двухфазный расплав. В двухфазном расплаве

капли металлической фазы распределены в оксидной среде. На II-ой стадии (рисунок 1.1б), вследствие разницы в удельных весах под действием поля тяжести или перегрузки осуществляется сепарация (фазоразделение) металлической и оксидной фаз. На III-ей стадии (рисунок 1.1в), продукты горения остывают и кристаллизуются [100-103].

В последующем рассмотрении основное внимание будет уделено трёхкомпонентным исходным системам: оксид металла (OM) – алюминий (Al) – углерод (C), а также первым двум из перечисленных выше стадий.

1.3.5.1 Горение смесей термитного типа

В зависимости от термостабильности исходных оксидов при температурах выше их температуры плавления можно рассмотреть две схемы химического превращения: жидкофазную и газовую [103-104].

В схеме с жидкофазным превращением процессу химического превращения предшествует последовательное плавление компонент. К началу химического взаимодействия формируется жидкая сплошная среда из ОМ, в которой распределены капли Al, заключённые в твёрдую оболочку из Al₂O₃, и частицы C.

В схеме с газофазным превращением в зоне прогрева происходит разложение нестабильного исходного оксида на низший оксид и свободный кислород [56, 65]. Такой простейшей системой является смесь CrO₃/Cr, которая способна гореть по схеме неполного восстановления:

$$CrO_3 + Cr \rightarrow Cr_2O_3 \tag{1.2}$$

Аналогично горят смеси, в которые вместо Cr вводят Al. В таких системах после разложения MeOx на MeO и O_2 происходит фильтрация O_2 во фронт горения, где происходит сгорание восстановителя. Сгоранию восстановителя, не имеющего плотной защитной плёнки, может предшествовать его капиллярное растекание и последующее испарение.

Для более сложного случая совмещаются обе схемы химического превращения. Используя рассмотренные схемы, можно построить качественные модели процессов диспергирования и горения.

Для трёхкомпонентной смеси, оксид металла (OM) – алюминий (Al) – углерод (C), для жидкофазного варианта, процессу химического превращения предшествует последовательное плавление компонент. К началу химического взаимодействия формируется жидкая сплошная среда из OM, в которой распределены капли Al, заключенные в твёрдую оболочку из Al₂O₃, и частицы C. Исходные частицы углерода не

24

имеют защитную плёнку, поэтому в зоне прогрева при контакте с жидкой ОМ на их поверхности может образоваться карбидный слой. Интенсивные химические реакции ОМ с Al и C начинаются после плавления оксидной и карбидной плёнок, и вначале протекают параллельно и независимо:

$$OM + Al \rightarrow Me + Al_2O_3$$
 (1.3)

$$OM + C \rightarrow Me + CO$$
 (1.4)

Продукты первой реакции и исходные реагенты попарно растворимы: Ме в Al, а Al_2O_3 в OM. Ме, образующийся по реакции OM + C, насыщается углеродом и увеличивает толщину карбидного слоя. Газообразные продукты формируются в виде пузырьков и покидают расплав. Затем, после формирования «мостика» из Al_2O_3 , становится возможной карбидизация Me. Механизм карбидизации состоит в растворении углерода (C) в оксиде алюминия (Al_2O_3) с образованием AlxOyCz, последующей его диффузии и растворении в каплях металла:

$$Me + Al_xO_yC_z \rightarrow Me-C + Al_2O_3$$
(1.5)

Для большинства реальных систем реакция восстановления исходного оксида алюминием высокоэкзотермична, углеродом – высокоэндотермична, а карбидизация восстановленного металла – слабоэкзотермична. В этом случае ведущей стадией, кинетика которой определяет скорость горения, может быть только первая, а связь скорости горения с d_{Al} и T_c имеет вид:

$$u_0 \sim 1/d_{Al} \exp(E/2RT_c)$$
 (1.6)

Влияние двух других стадий на скорость горения (u_0) может осуществляться, главным образом через температуру горения T_c . Меняя дисперсность углерода можно пространственно разделить химические стадии в волне горения (режимы управления и отрыва), совмещать стадии, пространственно совмещать и разделять зоны химического превращения алюминия и углерода. При малом размере частиц (d < d*) углерод оказывает конкуренцию алюминию и интенсивно участвует в эндотермической восстановительной реакции, которая сильно понижает температуру горения.

$$T_{c} = T_{0} + \alpha_{AI} (Q_{2}/c) \eta_{AI} - \alpha_{c} Q_{c}/c, d < d^{*}$$
(1.7)

$$T_c = T_0 + \alpha_{Al} (Q_2/c) \eta_c$$
, для $d > d^*$ (1.8)

При большом размере частиц (d > d*) углерод участвует лишь в теплообмене, слабо снижая температуру горения [56, 65].

1.3.5.2 Диспергирование расплава продуктов горения

Газы (СО, пары и субокислы), образующийся при химическом превращении, выделяются из расплава при горении, что приводит к разбросу расплава продуктов горения. Характер разброса зависит от соотношения удельных объёмов газа (Vг) и конденсированной фазы (Vк) в расплаве над фронтом горения. Для случая, когда удельный объём газа существенно превышает удельный объём конденсированной фазы, [(Vr/Vk) >> 1], происходит вспенивание расплава и его удаление в виде пены из реакционной формы (эффект шампанского). Этот режим диспергирования наблюдается в экспериментах при атмосферном давлении. Для случая, когда удельный объём газа мал [(Vr/Vk) << 1], газ выходит из расплава в виде отдельных пузырьков, разбрасывая (диспергируя) поверхностный слой расплава. Этот режим диспергирования наблюдается при горении под давление газа и под воздействием перегрузки. Уменьшения относительного объёма газа с ростом давления и перегрузки связано, в первом случае с уменьшением объёма каждого пузырька, а во втором случае с увеличением скорости удаления пузырьков из расплава [56, 65].

Из баланса масс образующегося газа и покидающего расплав под действием гравитации, соотношение объёмов связано с параметрами процесса следующим образом:

$$\mathbf{V}_{\Gamma} / \mathbf{V}_{\kappa} = \kappa \left(\varepsilon \mathbf{T}_{\Gamma} / \mathbf{P} \right) \left[\mathbf{u} / (\mathbf{u} + \mathbf{v}_{\Pi}) \right], \tag{1.9}$$

$$v_{\pi} = \rho \, d_{\pi} 2 \, a \, / 18 \, \eta, \tag{1.10}$$

где к – константа; є – массовая доля газа в продуктах горения;

и и T_г – линейная скорость и температура горения;

v_{п.} – скорость движения пузырьков;

d_п – диаметр пузырьков;

ρи η – плотность динамическая вязкость оксидного расплава;

а – величина центробежного ускорения.

Из формулы следует, что V_г/V_к возрастает с увеличением доли газа в продуктах горения и температуры горения и уменьшается с ростом давления и скорости движения пузырьков газа.

1.3.5.3 Фазоразделение в жидкофазных продуктах горения

После прохождения фронта горения формируется двухфазный расплав, в котором оксид металла восстановителя образует сплошную среду, а капли «металлической» фазы распределены в ней. Вследствие разницы в плотностях под действием поля тяжести земли или центробежного воздействия происходит взаимное движение фаз. Движение происходит в остывающем расплаве в условиях переменной вязкости оксидного расплава. Прекращение фазоразделения наступает либо в момент полного выхода из расплава «металлических» капель в слиток, либо в момент кристаллизации оксидной фазы (неполное фазоразделение) [102].

Процесс фазоразделения можно описать системой уравнений, включающей, уравнение накопления металлической фазы в слитке, уравнение движения металлической капли в оксидном расплаве, уравнение охлаждения двухфазного расплава, с начальными условиями. Из решения системы уравнений можно получить связь полноты фазоразделения с параметрами процесса:

$$\eta_{\phi} = A + B \left[1 - \exp(-E(Tm - T^*)/RT_m^2) \right]$$
(1.11)

Из формулы следует, что наиболее сильным параметром, позволяющим регулировать полноту фазоразделения, является температура горения Tm. Из числа других параметров, которые можно легко варьировать в экспериментах, являются центробежное ускорение, коэффициент теплоотдачи и размеры системы (r и L₀), а также предэкспоненциальный коэффициент вязкости (за счёт флюсов). Из численных оценок следует, что, в условиях интенсивного остывания, для полного фазоразделения необходим существенный перегрев расплава выше температуры плавления оксида на 300° – 400° С.

1.4 Жаропрочные сплавы

Современные жаропрочные сплавы (ЖС) на основе Ni, Co и Fe используются для изготовления газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ), применяемых в авиационном и морском двигателестроение, производстве электроэнергии, магистральном транспорте нефти и газа и др. Во многом, ресурс таких силовых установок зависит от свойств используемых жаропрочных сплавов [104-106]. Современные монокристаллические суперсплавы на основе Ni, имеют верхний рабочий предел температуры 1100° ~ 1150° С. Однако уже сегодня многие используемые материалы работают на пределе своих свойств. Дальнейшее развитие и создание нового поколения ГТД и ГТУ возможно на основе новых жаропрочных сплавов.

Перспективными материалами для создания новых ГТД и ГТУ являются ЖС на основе интерметаллидов титана и никеля, Ti₃Al, TiAl и Ni₃Al и NiAl [107-111].

Интерметаллидные сплавы на основе фаз γ -TiAl и α -Ti₃Al обладают высокой удельной прочностью, жёсткостью, сопротивлением ползучести и жаростойкостью при повышенных температурах (T=600°...850° C) [111]. Интерметаллидные сплавы системы Ni–Al обладают высокой способностью сопротивляться окислению до 1300° C, в то время как для промышленных никелевых сплавов выше 900° C необходима специальная защита от газовой коррозии [112, 113]. Жаропрочные сплавы на основе Ni-Al и Ti-Al обладают низким удельным весом (~ 5 г/см³) вместо (~ 8 г/см³) для современных суперсплавов. Использование таких жаропрочных сплавов для изготовления лопаток турбины и компрессоров газотурбинных двигателей (ГТД) способствует повышению характеристик за счёт снижения массы двигателя. Удельный модуль упругости этих сплавов выше, чем у титановых и никелевых сплавов на 50–70%, и эта разница сохраняется при повышенных температурах. По удельной прочности γ -TiAl сплавы в интервале T=600°...850° C могут превосходить (в зависимости от структурного состояния) все традиционные конструкционные материалы [114].

1.4.1 Технологии получения жаропрочных сплавов

Для получения жаропрочных сплавов и изделий из них используют литьё и метод направленной кристаллизации, порошковую металлургию и аддитивные технологии [104-106, 115-127]. Перспективу промышленного освоения имеет СВС-металлургия [64, 128-134].

1.4.1.1 Литье и направленная кристаллизация

В настоящее время литые жаропрочные сплавы на основе Ni, Co и Fe производят в электродуговых печах, в вакуумных или открытых индукционных печах, вакуумных электродуговых печах с расходуемым электродом, в электродуговых печах с расходуемым электродом под слоем специального шлака (электрошлаковый переплав) и в особых случаях, когда требуется очень высокая чистота – методами электронно-лучевого и плазменного плавления. Метод получения жаропрочных сплавов зависит от основы сплава и набора легирующих компонентов [104-106]. Использование технологии вакуумной индукционной выплавки позволило разработать легированные сплавы ВКНА-1В, ВКНА-4У и ВКНА25 на основе интерметаллида Ni₃Al с минимальным содержанием вредных примесей, а также технология литья полуфабрикатов и деталей с монокристаллической структурой [104, 106]. Процесс получения лопаток со столбчатой структурой называют обычно технологией направленной кристаллизации, а получение монокристаллических лопаток – технологией монокристаллического литья. Направленная кристаллизация, как технологический приём, обеспечивает решение задачи получения эвтектик с ориентированной структурой, представляющих собой естественные композиционные жаропрочные сплавы [104-106, 116-119].

1.4.1.2 Аддитивные технологии

Наиболее перспективными технологиями изготовления заготовок из жаропрочных сплавов с формой, приближённой к конечной детали являются новые активно развивающиеся за рубежом, а в последние годы и в России, аддитивные технологии селективного электронно-лучевого сплавления (СЭЛС) и селективного лазерного плавления (СЛП). Для этих технологий используют гранулы жаропрочных сплавов различной дисперсности. Технологическая схема получения изделий включает получение жаропрочных сплавов, изготовление гранул из них и, на завершающей стадии, СЭЛС или СЛП.

Одной из главных проблем в создании аддитивных технологий является отсутствие широкого спектра гранул жаропрочных сплавов различного состава для решения задач аэрокосмического комплекса [120-127].

1.4.1.3 СВС-металлургия жаропрочных сплавов

Перспективу промышленного освоения имеет CBC-металлургия [56, 58, 64, 134]. В CBC-металлургии для синтеза сплавов, близких по составу к промышленным сплавам используют высокоэкзотермические смеси оксидов металлов, активный восстановитель и неметаллы (углерод, бор, кремний). Такие смеси способны гореть, а температура их горения превышает 3000-3500 К, что даёт возможность получать жаропрочные сплавы в литом виде [64, 128]. В волне горения происходит автоволновое (фронтальное) химическое превращения исходной смеси в конечные продукты. Целевым продуктом автоволнового синтеза является жаропрочный сплав, а побочным - шлаковая фаза (оксид металла восстановителя). Высокая температура горения приводит к газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Повышенное давление и центробежное воздействием позволяют подавить разброс, поэтому CBC-металлургию осуществляют в реакторах под давление газа или, наиболее часто, в центробежных установках. Для создания новой CBC-технологии были спроектированы и изготовлены центробежные

установки, позволяющих получать крупные слитки жаропрочных сплавов весом до 5 кг. В центробежных установках синтез жаропрочных сплавов проводят под воздействием перегрузки до 500 g.

Оптимизация состава исходных смесей, уровня перегрузки позволила получить CBC-сплавы, близкие по химическому составу к промышленным жаростойким авиационным сплавам [58, 128-134]. Так, был получен сплав на кобальтовой основе близкий по составу к промышленному сплаву XTH 61 [58]. Сплав XTH 61, полученный под перегрузкой, имеет однородную по объёму мелкозернистую структуру. С ростом перегрузки до 500 g размер структурных составляющих уменьшился более чем в 10 раз. Это обусловлено особенностями процесса CBC (высокая температура синтеза ~2500° C и интенсивное перемешивание металлического расплава, обусловленного гравитационной конвекцией.

Проведённые авторами проекта исследования показали, что метод центробежной CBC-металлургии может быть использован для получения литых композиционных материалов на основе силицидов ниобия (Nb-Si-Hf-Ti-Cr-Al) [129]. Под воздействием перегрузки формируется композиционная структура жаропрочного сплава, в которой фазы Nb₅Si₃ и Nb₃Si распределены в матрице из Hf, Cr, Ti и Al. Для подавления восстановительных свойств Hf и получения состава композиционного материала, близкого к расчётному, такие активные элементы, как Hf, могут быть заменены на более инертные соединения, например, HfSi₂.

Для разработки гранулированных жаропрочных сплавов на основе NiAl и TiAl, необходимых для создания аддитивных 3D-технологий, МИСИС, ИСМАН и ОАО "Композит" в совместном исследовании разработали интегральную технологию, включающую синтез слитков ЖС, вакуумный индукционный переплав CBC – слитков и получение массивных электродов, и последующее центробежное распыление вращающегося электрода [131-134].

1.5 Получение сплавов на основе Mo-Si-B

Сплавы на молибденовой основе имеют перспективу для увеличения рабочей температуры более чем на 150 градусов по сравнению с никелевыми суперсплавами и могут быть использованы для создания газотурбинных двигателей и газотурбинных установок нового поколения [115].

Большой потенциал для реализации в промышленности имеют жаропрочные сплавы на основе Nb-Si и Mo-Si. Точки плавления этих сплавов превышают 1750° С для

сплавов на основе Nb-Si и 1950° С для сплавов на основе Mo-Si. Эти жаропрочные сплавы могут иметь более высокую, чем у суперсплавов, рабочую температуру. Ниобийсилицидные и молибден-силицидные жаропрочные сплавы в настоящее время разрабатываются для горячего сечения турбин как для авиационных двигателей, так и наземных турбин [115-119].

Силициды молибдена имеют высокую стойкость к окислению в атмосфере воздуха при температурах 1000° - 1650° С, но они подвержены катастрофическому окислению при промежуточных температурах (около 600° - 800° С) и проявляют хрупкость при температуре окружающей среды [115, 135-136]. Введение 2-3% Si и 1-2% В (% вес.) в молибден позволяет сформировать плотное боросиликатное стекло, и защитить сплав от окисления [137].

Была разработана методика получения жаропрочных материалов [121], в которой при нагреве смеси Мо, Si и В и последующем быстром охлаждении формируется микроструктура, включающая матрицу из твёрдого раствора молибдена, в которой распределены включения Mo₃Si и/или Mo₅SiB₂. Полученная микроструктура обеспечивает повышение сопротивления ползучести и окисления. Методами горячего изостатического прессования (HIP) и при добавлении Nb были получены высокоплотные образцы с остаточной плотностью менее 1%. Точка плавления полученного сплава превышает 1950° С [115, 119].

Молибден, тугоплавкий металл, имеет температуру плавления 2890 К. Соединения Мо с В и Si обладают уникальными свойствами и используются в технике для изготовления композиционных материалов. Температура плавления композиционных материалов на основе силицидов молибдена с легирующими добавками (Nb, Si, B, C и др.) может достигать 1950° С.



Рисунок 1.2 - Диаграмма состояния Mo-Si-B для T= 1873 К.

Диаграмма состояний показывает, что в области, обогащённой молибденом [115] формируются 3 фазы: Мо_p, Mo₃Si и Mo₅SiB₂. Эта область наиболее важна для получения жаропрочных сплавов, рисунок 1.2.

Для получения сплава Mo-Si-B исследователь Berczik D.M. использовал метод, включающий дуговое плавление смеси Mo, Si и B, последующее измельчение литых продуктов до порошкообразного состояния, спекание и последующее горячее изостатическое прессование (ГИП) [137].

В исследованиях, проведённых Левашовым Е.А., Погожевым Ю.С., Потаниным А.Ю. с коллегами использованы возможности получения сплавов Mo-Si-B в режиме горения (в режиме СВС) [138-141]. 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-В. Показано, что движущей силой СВС в смесях Мо–Si–В является образование расплава Si и растекание его по поверхности частиц Мо с одновременным химическим взаимодействием, приводящим к появлению промежуточного слоя Mo₃Si. Далее по механизму реакционной диффузии через слой Мо₃Si идёт дальнейшее взаимодействие молибдена с расплавом с образованием из расплава зёрен фазы MoSi₂. В составах Mo–Si– В, обогащенных Si, взаимодействие Мо и В протекает через расплав кремния, а в составах, богатых В и бедных Si, взаимодействие Мо и В протекает посредством газофазного переноса летучих оксидов MoO₃ и B₂O₂ к частицам бора и молибдена соответственно. В системе Mo-Si-В 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 MoSi₂, а через небольшой временной промежуток следует образование MoB.

По технологии силового CBC-компактирования получены перспективные керамические материалы в тройной системе Mo–Si–B, в том числе на основе Mo₅SiB₂ (T2фазы) с содержанием близким к 100%.

1.5.1 Получение сплавов Mo-Si-B-Nb

В рамках проекта "ULTMAT", с участием учёных из Японии, США, Германии, Франции, Австрии и др., проведены исследования, направленные на получение широкого круга жаропрочных сплавов, включая сплавы Mo-Si-B-Nb, [115]. Для получения компактных образцов была использована методика, включающая механоактивацию в вертикальном аттриторе в течение 10 часов до полного растворения Nb, Si и B в Mo, термическую гомогенизацию состава, изостатическое холодное прессование и спекание в атмосфере H₂ при 1450° C. На завершающей стадии методом горячего изостатического прессования (ГИП) при 1500° C под давлением 200 МПа получают заготовки диаметром 50 мм и длиной 200 мм. Было показано, что в сплаве Mo-92,5, Si-3,0, B-1,1, Nb-3,4 % вес. формируются Mo-раствор и фазы с решётками Mo₃Si и Mo₅SiB₂ (T₂ фаза).

Ползучесть оценивали в испытаниях на сжатие в диапазоне температур и напряжений от 1050° С до 1315° С и от 100 МПа до 400 МПа. Наличие значительной пластичности у сплавов Mo-Nb-Si-B выше 1100° С свидетельствует о низком сопротивлении ползучести. Однако укрупнение микроструктуры за счёт соответствующей термической обработки значительно улучшило стойкость к ползучести [115, 136]. Отжиг при 1700° С в течение 10 часов в вакууме увеличил размер структурных элементов, Мораствора и интерметаллических фаз, почти в десять раз. Следствием этого было уменьшение скорости ползучести при сжатии на порядок при всех температурах.

1.5.2 Получение сплавов Мо-Si-B-Ti-C

Большое внимание в исследованиях было уделено дисперсионному упрочнению сплавов Mo-Si-B добавками TiC [142-146].

В работах исследователя Joung Wook Kim с соавторами был разработан сплав MoSiBTiC путем добавления TiC в сплавы Mo-Si-B. Для получения сплавов использовали смеси Mo, Si, B, Ti и C. Методика получения сплавов, включает получение слитков стержневидной формы диаметром около 10 мм дуговым плавлением в атмосфере аргона и термообработку слитков при 2073 К (1800° C) в течение 24 часов в атмосфере аргона для гомогенизации. Сплав MoSiBTiC состоит из четырёх составляющих фаз, таких как твёрдый раствор молибдена (Mo)_p, Mo₅SiB₂, (Ti,Mo)C и (Mo,Ti)₂C. Отмечено, что микроструктура сплава меняется, если меняется состав. При добавлении титана концентрация в составных фазах увеличивалась, а концентрация молибдена не уменьшалась. Плотность уменьшалась примерно с 8,78 до 8,43 г/см³, поскольку объёмная доля фазы (Ti,Mo)C с относительно низкой плотностью увеличилась. Твёрдость, модуль Юнга и модуль сдвига практически не изменились при добавлении Ti, несмотря на уменьшение плотности [142].

В исследованиях Takahiro Moriyama и Junya Nakamura с коллегами вязкость разрушения сплавов Mo-Si-B с добавкой TiC при комнатной температуре была оценена для образцов из трёх различных составов, приготовленных с использованием обычной технологии аргонно-дуговой плавки. Первый сплав (TiC) имел первичную фазу во время отверждения TiC типа NaCl, включающую некоторое количество молибдена, объёмная доля твёрдого раствора молибдена примерно 49% и объёмная доля TiC примерно 19%, тогда как объёмная доля Mo_5SiB_2 составляла примерно 31%, а оставшийся 1% составлял Mo_2C включая количество Ti. Второй сплав (T2) имел первичную фазу T2 с объёмными долями Mo_x , TiC, Mo_5SiB_2 (T2) и Mo_2C примерно 38%, 4%, 45% и 13% соответственно. Третий сплав (Mo_p имел первичную фазу Mo_x с объёмными долями Mo_x , TiC, Mo_5SiB_2 (T2) и Mo_2C примерно 38%, 4%, 45% и 13% соответственно. Третий сплав (Mo_p имел первичную фазу Mo_x с объёмными долями Mo_x , TiC, Mo_5SiB_2 (T2) и Mo_2C примерно 55%, 8%, 32% и 6% соответственно. Оценивалась вязкость разрушения при комнатной температуре тремя различными испытаниями на изгиб с использованием образцов с шевронным надрезом. Полученные значения вязкости разрушения тремя методами были относительно близки с хорошей воспроизводимостью. Следовательно, перелом значения ударной вязкости TiCp, T2p и Mop были оценены как ~15,2 МПа(м)1/2, ~10,5 МПа(м)1/2 и ~13,6 МПа(м)1/2 соответственно. Наблюдения за поверхностью трещин показали, что фаза (Mo)р подвержена сильной пластической деформации в процессе разрушения [143-144].

В работах исследователей Masaya Higashi и Tomomichi Ozaki процедура получения компактных образцов включает получение слитков сплава MoSiBTiC методом индукционной плавки с медным тиглем в атмосфере аргона, последующее получение порошков сферической формы двумя методами: 1-дроблением слитков и плазменной сфероидизации порошков, 2-плавлением слитков с последующей газовой атомизацией. На завершающей стадии получали компактные образцы методом прессования с последующей горячим изостатическим прессованием (ГИП).

Микроструктура поперечного сечения частиц порошка сильно различалась в зависимости от методов изготовления порошков, что приводило к формированию различных микроструктур в процессе ГИП. Характер ползучести при высоких температурах сильно зависел от микроструктуры. Образец, изготовленный из измельченного порошка, показал наибольшее сопротивление ползучести из-за грубой микроструктуры по сравнению с другими образцами с равноосной микроструктурой, изготовленными из порошков, полученных методами плазменной сфероидизации и газовой атомизации [145].

В исследованиях Alan A. Esparza и Evgeny Shafirovich для получения жаропрочных материалов использовали экзотермические смеси Mo-Si-B+x(Ti-C) и Mo-Si-B+x(Ti-B), способные к горению. После воспламенения в смесях Mo/Si/B/Ti наблюдалось самоподдерживающееся распространение волны горения, но продукты были пористыми, содержали нежелательные вторичные фазы и имели низкую стойкость к окислению.

Использование «химической печи» успешно применялось для изготовления более плотных и более прочных материалов Mo₅SiB₂-TiC, Mo₅SiB₂-TiB₂ и Mo-Mo₅SiB₂-Mo₃Si. Материал Mo₅SiB₂-TiB₂ проявляет наилучшую стойкость к окислению при температурах до 1500° C [146].

В совместных работах В.И. Юхвида, Ю.С. Вдовина и Д.Е. Андреева рассматривается получение литых композиционных материалов на основе системы Mo-Si-В с помощью металлотермического CBC, введением добавок Nb, Ti и C для получения литых сплавов Mo-Nb-Si-B и Mo-Si-B-Ti-C. Использование центробежного CBC позволило управлять процессом горения, составом и структурой, а также добиться фазоразделения на этапе кристаллизации расплава конечного продукта [147-155].

1.6 Постановка задачи исследования

Цель исследования: разработка научных основ получения литых сплавов на основе Mo-Si-B с легирующими и модифицирующими добавками методами центробежной CBCметаллургии из смесей термитного типа (MoO₃/Al/Si/B, MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B; MoO₃/Al/Si/B/Ti/C и др.).

В соответствии с поставленной целью было необходимо решить ряд научнотехнических задач, а именно:

1. Исследовать влияние перегрузки и состава смесей на пределы и скорость горения смесей, потерю массы исходных смесей при горении, пределы и полноту сепарации целевого продукта и шлака;

2. Исследовать влияния перегрузки и состава смесей на химический состав литых сплавов, формирование фазового состава, макро- и микроструктуры литых сплавов;

3. Определить оптимальные режимы синтеза литых сплавов на основе Mo-Si-B, легированных Nb, Ti, C и Al, из смесей MoO₃/Al/Si/B с добавками Nb₂O₅, Ti и C под воздействием перегрузки;

4. Определить оптимальные условия центробежной СВС-наплавки сплава Mo-Si-B на титановые основы;

5. Установить влияния масштабного фактора на закономерности синтеза, состав и структуру литых сплавов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Методика подготовки реагентов

В СВС-металлургии в качестве исходных реагентов используют порошки оксидов металлов: MoO₃, Nb₂O₅, NiO и др.; неметаллов CaO₂, Al₂O₃, металлов: Al, Ti а также неметаллов – Si, B и C. Характеристики реагентов приведены в таблице 2.1.

N⁰	Реагенты	Марка	Нормативная	Содержание	Размер		
			документация	основного	частиц,		
			на изготовление	вещества,	МКМ		
				% масс.			
Порошки оксидов металлов и неметаллов							
1	MoO ₃	ЧДА	ТУ 6-09-4471-77	99,8	40÷100		
2	Nb ₂ O ₅	ЧДА	ТУ 1763-017-00545484-97	99,8	40÷100		
3	NiO	Ч	ГОСТ 4331-78	99,8	40÷100		
4	Al ₂ O ₃	ОСЧ	ТУ 3980-002-46274613-2003	99,0	≤ 100		
5	CaO ₂	Ч	ТУ 6-09-3850-75	98,6	<40		
6	TiC	ЧДА	ТУ 6-09-492-75	99,8	40÷100		
			ТУ 1798-111-75420116-2006				
7	CaF ₂	Ч	ТУ 6-09-5335-88	98,0	100		
8	Mo	МПЧ	ТУ 48-19-316-92	99,7	40÷100		
		ПМ	ТУ 14-22-160-2002				
9	Nb	НБ-1	ГОСТ 26252-84	99,9	40-63		
			ТУ 48-4-552-92				
10	Si	ЧДА	ГОСТ 9428-73	99,8	40÷100		
11	В	ЧДА	ТУ 2112-001-49534204-2003	94,2	<50		
12	Ti	ПТОМ	ГОСТ 9167-76	99,6	30-50		
		ПТМ	ТУ 14-22-57-92		80÷90		
13	Al	АСД-1	ТУ 48-5-226-87	99,7	(осн. 30-40)		
14	Al	АСД-4	ТУ 48-5-226-87	99,2	(осн. 5-15)		
15	С (граф.)	ГМЗ	ТУ 6-37-65, ГОСТ 17022-81	99,8	<50		
16	С (сажа)	T-804T	ТУ 44-8-76-67	99,9	1-2		

Таблица 2.1 – Характеристики реагентов

В экспериментах по наплавке на титан использовали заготовки из сплава ВТ1-0 диаметром 39 мм и толщиной 10 мм.

Исходные порошки подвергаются сушке на медных поддонах диаметром d=200 мм и высотой h=45 мм в сушильном шкафу марки ШСС-80п, представленном на рисунке 2.1, в диапазоне температур 80°÷100° С в течение 24 часов.


Рисунок 2.1 – Шкаф сушильно-стерилизационный ШСС-80п.

Взвешивание исходных порошков производилось на лабораторных весах марки CAS 2 класса точности с верхним пределом взвешивания 3000 грамм и ценой деления 0,1 грамм по ГОСТ 24104-2001, рисунок 2.2 (а) и на весах 3 класса точности с нижним пределом взвешивания 100 грамм и ценой деления 5 грамм по ГОСТ 29329-92, рисунок 2.2 (б).



Рисунок 2.2 – Лабораторные весы CAS:

а) предел взвешивания верхний – 3000 г., цена деления 0,1 г.; б) пределы взвешивания: верхний
 25000 г., нижний – 100 г., цена деления 5 г.

После сушки производили смешивание порошков в лабораторном турбосмесителе типа «TC-1» в течении 25-35 минут показанном на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Лабораторный турбосмеситель ТС-1.

Приготовленную шихту загружают в реакционные тугоплавкие формы. В экспериментах, в которых проводят визуальное наблюдение и производят видеосъёмку процесса горения, используют прозрачные кварцевые цилиндрические стаканчики с внутренним диаметром d=18-25 мм, высотой H=70 мм и толщиной стенки 1-2 мм, рисунок 2.4(а).

Для получения слитков (от 100 г до 1 кг) в экспериментах использовали графитовые формы рисунок 2.4(б), а также стальные и периклазовые формы, позволяющие сжигать до 2 кг смеси.



a)



б)

Рисунок 2.4 – Формы для синтеза: а – кварцевый стаканчик с внутренним диаметром d=25 мм, высотой H=70 мм и толщиной стенки 1,5 мм; б – графитовая форма с внутренним диаметром d=35 мм, высотой H=80 мм и толщиной стенки 5 мм.

Горение высокоэкзотермических смесей с высоким уровнем газообразования сопровождается интенсивным разбросом смеси, поэтому с целью подавления разброса эксперименты по синтезу литых сплавов проводили на центробежных установках под воздействием перегрузки в интервале от 40 g до 400 g.

В экспериментах использовали центробежные установки двух типов, лабораторную радиальную установку и универсальную центробежную установку. Лабораторная радиальная установка, представленная на рисунке 2.5, представляет собой вращающийся реактор-ротор с двумя реакционными камерами. Вращение ротора осуществляется в вертикальной плоскости.



Рисунок 2.5 – Лабораторная радиальная центробежная установка: 1 — станина; 2 — электродвигатель; 3 — тахометр; 4 — ротор с двумя реакционными камерами; 5 — соединительная муфта; 6 — токовод; 7 —реакционная форма;

8 — исходная смесь; 9 — воспламенитель (электроспираль).

Во вращение ротор приводится с помощью электродвигателя переменного тока. Скорость вращения регулируется с помощью лабораторного автотрансформатора (ЛАТР), который подаёт однофазное переменное регулируемое напряжение на электродвигатель, предельная скорость вращения 3000 об/мин, контролируется тахометром. Полая центральная часть ротора объёмом 5 литров является балластным объёмом, компенсирующим нарастание давления в процессе горения. Конструкция ротора позволяет сжигать до 200 грамм смеси.

Универсальная центробежная установка представляет собой вращающуюся балку с двумя реакционными камерами, рисунок 2.6. Вращение балки осуществляется в горизонтальной плоскости.



Рисунок 2.6 – Универсальная центробежная установка:

1 – станина; 2 – балка (швеллер); 3 – реакционная стальная форма;

 4 – соединительные клеммы для W-спирали; 5 – инициирующее устройство и графитовые щётки; 6 – электродвигатель с ремённой передачей.

Две реакционные стальные формы размещены на одинаковом расстоянии от центра на противоположных концах ротора, таким образом уравновешивая друг друга при вращении. Центрифуга позволяет создавать перегрузку до 500 g, сжигать до 5 кг смеси и получать слитки сплава весом до 2-3 кг.

На базе универсальной центробежной установки создана новая методика видеосъёмки процесса горения смесей термитного типа. Была разработана и изготовлена экспериментальная оснастка, позволяющая установить видеокамеру и проводить в режиме установившегося вращения видеосъёмку перемещения фронта горения в прозрачном кварцевом стаканчике, рисунок 2.7. Обработка видеосъёмки позволяет определить динамику и время горения и рассчитать среднюю линейную скорость горения.



Рисунок 2.7 – Оснастка для проведения видеосъёмки процессов горения: 1 — защитный чехол; 2 — видеокамера; 3 — крепёж видеокамеры; 4 — сварочное стекло «хамелеон»; 5 — соединительная штанга; 6 — оснастка для фиксации стакана; 7 —кварцевый стакан; 8 — соединительные клеммы с W-спиралью; 9 — балка (швеллер).

2.3 Методы регистрации и расчёта параметров синтеза

По результатам экспериментов рассчитывали линейную среднюю скорость горения (u₀), потери при горении (η₁) и полноту выхода целевого продукта (сплава) в слиток (η₂) по формулам:

$$\mathbf{u} = \mathbf{h}/\mathbf{t}_{\mathrm{r}}, \, \eta_1 = [(\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2)/\mathbf{m}_1] \cdot 100\%, \, \eta_2 = (\mathbf{m}/\mathbf{m}_p) \cdot 100\%, \tag{2.1}$$

где h – высота слоя исходной смеси, t_r – время горения слоя, m_1 и m_2 – массы исходной смеси и продуктов горения, m и m_p – экспериментальная и расчётная массы слитка.

Время горения смеси (t_г) определяли двумя способами: 1-по результатам обработки видеосъёмок и 2-по секундомеру, используя видеокамеру; m, m₁ и m₂ определяли взвешиванием на весах; m_p – рассчитывали как сумму масс всех целевых элементов в исходной смеси.

2.4 Методы анализа продуктов синтеза

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 дифрактометре 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. Для определения углерода использовали анализатор углерода IR-112 фирмы LECO.

2.5 Методика определения прочности соединения наплавленного сплава с титановой основой

Методика определения прочности соединения наплавленного сплава Mo-Ni-Si-B с титановой основой включает 2 этапа:

1-разработку методики центробежной СВС-наплавки сплава на титановый образец, изготовление экспериментальной оснастки, наплавку;

2-разработку методики проведения испытаний по определению прочности соединения сплава с титановой основой, изготовление экспериментальной оснастки и определение прочности на разрыв на оборудовании INSTRON 1195.

Схема CBC-наплавки сплава Mo-Ni-Si-B на стержень из титанового сплава BT1-0 и эскиз титанового стержня представлены на рисунке 2.8. Для наплавки использовали двухслойную смесь MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ и NiO/CaO₂/Al. Масса и первого и второго слоя составляет 75 грамм. Наплавку проводили в графитовой форме диаметром 40 мм при перегрузке a=100g. Вид наплавленного образца представлен на рисунке 2.9.



Рисунок 2.8 – Схема СВС-наплавки для получения образцов для растяжения и заготовка под наплавку с размерами.



Рисунке 2.9 – Вид наплавленного образца.

Образцы имели форму «грибков», удобную для определения прочности на отрыв наплавленного сплава и титановой основы на испытательной универсальной машине INSTRON 1195, рисунок 2.10.



Рисунок 2.10 – Машина испытательная универсальная INSTRON 1195.

Испытания на отрыв наплавленного слоя были осуществлены при комнатной температуре по ГОСТ 25.503-97 «Расчёты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие».

Для определения кратковременной прочности применена обычная методика записи кривой нагрузка – перемещение при постоянной скорости перемещения захватов 0,5 мм/мин испытательной машины. Полученная кривая пересчитывалась в координаты напряжение – деформация.

Значение прочности определяли по максимальному значению на полученных таким образом кривых деформации по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{S},\tag{2.2}$$

где _{прочн.} – предел прочности на отрыв, МПа;

Р – Приложенная нагрузка, кг;

S – Площадь поперечного сечения образца, мм².

ГЛАВА 3. ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА С ДОБАВКАМИ Si И В

3.1 Синтез Mo-Si-B

В третьей главе приведены результаты исследований центробежной СВСметаллургии литого сплава Mo-Si-B. Для проведения исследований использовали смеси, включающие высокоэкзотермический (MoO₃/Al/Si/B) и низкоэкзотермический (Mo/Si/B) составы: x(MoO₃/Al/Si/B + y(Mo/Si/B), x+y=100%, таблица 3.1. Описывается модель химического превращения в волне горения MoO₃/Al/Si/B.

Таблица 3.1 – Содержание компонентов в составах №1 и №2

Исходные составы, вес. %	MoO ₃	Al	Si	В	Мо
N <u>∘</u> 1	71,6	26,5	1,4	0,5	-
<u>№</u> 2	-	-	2,8	1,0	96,2

Восстановление оксида молибдена описывается следующим уравнением химической реакции:

$$MoO_3 + 2Al \rightarrow Mo + Al_2O_3 \tag{3.1}$$

Для системы (3.1) были проведены расчёты в программе «Термо», полученная температура горения составила 3800 К, при атмосферном давлении, а также суммарные концентрации конденсированных и газообразных продуктов, таблица 3.2. Данная система горит с большим выделением тепла, т.е. является высокоэкзотермической. Установлено, что данная температура горения достаточна, чтобы вводить кремний (Si) и бор (B), которые будут растворяться в расплаве, образуя при кристаллизации литой продукт Мо-Si-B.

Таблица 3.2 – Продукты восстановления системы MoO₃-Al

Ρ,	Τ _{г.} ,	Продукты восстановления, % вес.						
атм.	К	Мо	Al ₂ O ₃	Газовая фаза				
1	3800	43,5	46,5	10,0				

В ходе расчётов было установлено влияние соотношения составов №1-MoO₃/Al/Si/B и №2-Mo/Si/B на расчётные температуру (T_г) и состав (a_i) конденсированных и газообразных продуктов горения, рисунок 3.1 и таблица 3.3. Из рисунка следует, что в интервале α =0÷45% Т_г превышает Т_{пл} для Мо и Al₂O₃; для α ≥40% в составе конденсированных продуктов появляется Si и B; в интервале α =0÷45%, в конечных продуктах присутствует значительное количество газов (причина разброса при горении).



Рисунок 3.1 – Влияние соотношения составов №1 и №2 на расчётные температуру (Т_г) и состав (а_i) конденсированных и газообразных продуктов горения

Таблица 3.3 – Влияние (α) на содержание Si и B в целевом продукте, % вес.

α, %	Мо	Si	В	Al ₂ O ₃	Газ. продукт.
0	46,1	0	0	44,2	9,7
20	57,4	0	0	35	7,6
40	67,2	0	0,6	27	5,2
60	76,9	0,9	0,7	18,1	3,4
80	86,6	2,4	0,8	10	0,2
100	96,3	2,8	0,9	0	0

Из расчётов в программе "Термо" следует, что с ростом доли состава №2 от нуля до 100% вес. расчётная адиабатическая температура горения понижается от 3800 К до 1200 К. При температуре горения выше 3000 К, конденсированные продукты горения, сплав Мо-Si-B и шлак Al₂O₃ находятся в жидкофазном состоянии. В расчётном составе продуктов горения присутствуют до 10 % вес. газов, это пары металлов (Al и Mo) и субоксиды (Al₂O, Al₂O, Al₂O₂, MoO, MoO₂, BO, SiO).

По результатам видеосъёмки было установлено, что после воспламенения по смеси распространяется плоский фронт горения. Горение смеси MoO₃/Al/Si/B в атмосферных

условиях сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения. Разброс подавляют центробежным воздействием.

Процесс СВС-металлургии осуществляли на центробежных установках под воздействием перегрузки, в интервале 1÷400 (a/g), при атмосферном давлении. Смеси массой 20 грамм сжигали в прозрачных кварцевых стаканчиках диаметром 18-25 мм, высотой 70 мм. По результатам видеосъёмки было установлено, что после воспламенения смеси, формируется и распространяется фронт горения. Введение в смесь элементного (Mo/Si/B) состава и воздействие перегрузкой подавляют разброс. С увеличением перегрузки скорость горения возрастает.

Для установления закономерностей горения смеси MoO₃/Al/Si/B в основной части исследований было проведено две серии экспериментов. В первой серии экспериментов в исходной смеси при заданной величине перегрузки варьировали соотношение масс (α) высокоэкзотермического (MoO₃/Al/Si/B) и низкоэкзотермического (Mo/Si/B) составов. Во второй серии экспериментов для состава, выбранного по результатам первой серии, изучено влияние перегрузки (a/g).

На основе полученных результатов построены графики зависимостей «влияние разбавления (α)» и «влияние перегрузки (a/g)» на скорость горения (u), разброс продуктов горения (η_1) и выход целевых элементов в слиток (η_2), рисунки 3.2 и 3.3.

Из результатов экспериментов следует, что и и η_1 уменьшаются, а η_2 возрастает при увеличении α от 0 до 40% вес., рисунок 3.2, и достигает 70% от расчётного значения.

При α>40% полнота выхода целевого продукта в слиток (η₂) резко снижается и при α=70% достигает нуля (достигается предел сепарации целевого и шлакового расплавов). При α=80% достигается предел горения.

С ростом перегрузки скорость горения и полнота выхода сплава в слиток вначале возрастают, а потом выходят на насыщение, рисунок 3.3. Напротив, потеря массы с ростом перегрузки вначале падает, а затем выходит на насыщение. Выделенные серым цветом оптимальные области показывают высокий выход сплава в слиток и заштрихована область, где горение невозможно.



Из рисунков 3.2 и 3.3 следует, что оптимальными интервалами для получения литого Mo-Si-B, являются α=10-40% вес. и а/g≥ 40. Установлено, что в этих интервалах продукты горения формируются в виде двухслойного слитка: нижний слой Mo-Si-B (целевой продукт) и верхний слой Al₂O₃ (шлаковый продукт), чётко разделённый на 2 слоя, рисунок 3.4.



Рисунок 3.4 – Продукты горения: (шлак слева и слиток справа).

На рисунке 3.5 показан вид целевых продуктов сплава Mo-Si-B, полученных из исходной смеси 70%(MoO₃/Si/Al/B)+30%(Mo/Si/B) массой m=20 грамм при перегрузках 100g, 200g, 300g и 400g.

48





Рисунок 3.5 – Целевые продукты Mo-Si-B. Серия по перегрузке: а) 100g; б) 200g; в) 300g; г) 400g.

Влияние соотношения составов №1 и № 2 (α), перегрузки (а/g) на химический и фазовый составы литых сплавов, представлено на рисунках 3.6 и 3.7.



С увеличением (α) от 0 до 40% содержание Мо возрастает, а содержание Si и примесей Al и O уменьшается в литом сплаве, рисунок 3.6.

Ввиду сложности определения содержание бора в литом сплаве Mo-Si-B методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), содержание бора определяли методом аналитической химии с помощью потенциометрического титрования маннитборной кислотой. Согласно анализу, интегральное содержание бора в литом сплаве Mo-Si-B составляет 0,8-1,0% вес.

С увеличением a/g от 1 до 400 химический состав сплава Mo-Si-B изменяется слабо, рисунок 3.7. Содержание молибдена в сплаве составляет Mo~91-92% вес., кремния Si~3% вес., алюминия Al ~2% вес. и кислорода O ~2% вес.

По данным рентгенофазового анализа, литой сплав Mo-Si-B, содержит три фазы – твёрдый раствор молибдена - Mo_p, Mo₃Si и Mo₅SiB₂. На рисунке 3.8 показаны дифрактограммы полученных образцов для серии по варьированию α(Mo/Si/B) при перегрузке 40g и на рисунке 3.9 для серии по перегрузке. С ростом перегрузки от 40 g до 400 g фазовый состав литого сплава Mo-Si-B не меняется.



Серия по разбавлению: a) α=0%; б) α=5%; в) α=10%; г) α=20%; д) α=30%; e) α=40%. Перегрузка: a=40g.

51



Рисунок 3.9 – Фазовый состав сплава Мо-Si-В.

Серия по перегрузке: a) 100g; б); 200g; в) 300g; г) 400g. Разбавление: α=30%.

На рисунке 3.10 представлена микроструктура сплава Мо-Si-B. Стрелками указан рентгенофазовый состав структурных элементов.



Рисунок 3.10 – Микроструктура сплава Мо-Si-B, M=20 г., α=30%, а=400g.

Установлено, что зёрна Мо светлого цвета (1) окружены пограничными областями (2 и 3) серого и тёмно-серого цвета, включающие (Мо, Al)₃Si и (Мо, Al)₅SiB₂.

52

Методом СЭМ была получена и изучена локализация Мо, Si и примесного Al в сплаве и уточнён элементный состав структурных элементов, рисунок 3.11 и таблица 3.4.



Рисунок 3.11 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Si-B.

М=20 г., α=30%, а=400g.

N⁰	Мо	Si	Al	Фазы
1	96,5÷96,7	0,9÷1,0	1,2÷1,3	[Mo, Si, Al] _p
2	91,4÷91,4	5,8÷5,9	1,6÷1,7	[Mo, Si, Al] ₃ Si
3	92,7÷93,6	4,6÷4,7	$0,6\div0,7$	[Mo, Si, Al] ₅ SiB ₂

Таблица 3.4 – Состав структурных элементов сплава Мо-Si-B, % вес.

Из сопоставления результатов рентгенофазового анализа, с результатами анализа микроструктуры и состава структурных элементов сплава можно сделать вывод, что литые сплавы Mo-Si-B, полученные в интервале перегрузок 40-400 g, содержат три фазы: твёрдый раствор молибдена [Mo, Si, Al]_p, [Mo, Al]₃Si и [Mo, Al]₅SiB₂.

3.2 Модель горения и образования Mo-Si-B

Анализируя и сопоставляя полученные данные от экспериментов по синтезу сплава Mo-Si-B, можно построить модель химического превращения в волне горения MoO₃/Al/Si/B. Проведенные исследования выявили следующую последовательность процессов, протекающих после воспламенения высокоэкзотермического смеси MoO₃/Al/Si/B и низкоэкзотермического Mo/Si/B составов. Формируется фронт горения, который распространяется по смеси. Во фронте горения протекает химическое превращение исходной смеси в конечные продукты. Высокая температура горения смесей приводит к плавлению исходных реагентов и продуктов горения. Под действием гравитации происходит сепарация расплавов металлической и оксидной фаз продуктов горения. На завершающей стадии происходит охлаждение двухфазного расплава, формирование фазового состава и структуры сплава и шлакового слоя.

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

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

-пары MoO₃ фильтруются по исходной смеси в зону химического превращения;

-при температуре 2300 К, после плавления защитной плёнки (Al₂O₃) на поверхности частиц Al, происходит воспламенение и последующее горение Al в парах MoO₃;

- высокотемпературные продукты горения вступают в тепло- и массообмен с другими более "холодными" компонентами смеси, которые после разогрева вступают в химические взаимодействия.

Брутто-схему превращений в реакционных ячейках можно представить в виде:

$$MoO_3 + Al \rightarrow Mo + Al_2O_3, \qquad (3.2)$$

$$Mo + xSi + yB \rightarrow MoSixBy,$$
 (3.3)

После завершения химических превращений и теплообмена в конечных продуктах устанавливается тепловое и химическое равновесие. Формируется двухфазный расплав, в котором шлаковая фаза (Al₂O₃) образует сплошную среду, а капли расплава (Mo-Si-B) распределены в ней. Вследствие разницы в удельных весах происходит разделение сплава и шлака на 2 слоя, а затем, в результате охлаждения, кристаллизация слоёв. В процессе кристаллизации и дальнейшего охлаждения формируется фазовый состав сплава {[Mo, Si, Al]_P, [Mo, Al]₃Si, [Mo, Al]₅SiB₂} и его микроструктура.

3.3 Выводы

1. Впервые для получения литых сплавов Mo-Si-B использован метод центробежной CBC-металлургии, основанный на горении высокоэкзотермических смесей термитного типа, MoO₃/Si/B/Al.

2. В расчётах по программе "Термо" установлено, что при адиабатическом химическом превращение смеси MoO₃/Al/Si/B с содержанием Si до 3% и B до 1% вес. реализуется высокая температура (до 3500 К), при которой конденсированные продукты горения, (сплавы и оксид металла восстановителя) находятся в жидкофазном состоянии. В расчётном составе продуктов горения присутствуют значительное количество газов, паров металлов (Al и Mo) и субоксидов (Al₂O, Al₂O, Al₂O, Al₂O₂, MoO, MoO₂, BO, SiO).

3. В экспериментах, проведённых при атмосферном давлении установлено, что горение смеси на основе MoO₃/Al/Si/B сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения, причиной которого является выделение газа из продуктов горения. Потеря массы достигает 50-90 % вес. Введение в смесь слабоэкзотермического элементного состава (Mo/Si/B), а также проведение горения под воздействием перегрузки (а≥/40g), позволяет подавить разброс и получить литой продукт горения с массой и химическим составом, близкими к расчётным значениям.

4. Показано, что с ростом содержания элементного состава, в смеси, α (Mo/Si/B), скорость горения смесей и относительная потеря массы уменьшаются, а затем, при α =80 %, достигается предел горения; полнота выхода целевых элементов в слиток проходит через максимум и достигает 0 при α =70%. С ростом перегрузки скорость горения смесей возрастает с насыщением, относительная потеря массы уменьшается, и выход в слиток возрастает. По результатам экспериментов определена оптимальная область параметров: α =10-40% и а≥40g, для получения сплавов Mo-Si-B.

5. С увеличением α (Mo/Si/B), от 0 до 40% содержание Мо в сплаве Mo-Si-B возрастает, а содержание Si и примесей Al и O уменьшается. С увеличением a/g от 1 до 400 химический состав сплава Mo-Si-B изменяется слабо. Содержание Мо в сплаве составляет ~91-92% вес., кремния ~3% вес., Al ~2% вес. и O ~2% вес., а содержание бора составляет 0,8-1,0% вес.

6. По данным рентгенофазового анализа было установлено, что литой сплав Mo-Si-B, содержит 3 фазы – Mo_p, Mo₅SiB₂ и Mo₃Si. Из сопоставления пиков с максимальной интенсивностью на рентгенограммах и картой распределения элементов в структурных элементах следует, что основу сплава составляет фаза твёрдого раствора молибдена, по границам которой распределены фазы Mo₅SiB₂ и Mo₃Si.

7. Предложена качественная модель горения и образования Mo-Si-B из смеси $MoO_3/Al/Si/B+\alpha(Mo/Si/B)$ в волне горения, включающая плавление MoO_3 и последующее кипение (без разложения) при T= 1480 K; фильтрацию паров MoO₃ по исходной смеси в зону химического превращения; воспламенение и последующее горение Al в парах MoO₃; тепло- и массообмен высокотемпературных продуктов горения с "холодными" компонентами смеси, которые после разогрева вступают в химические взаимодействия с образованием конечных продуктов горения, сплава Mo-Si-B и шлака Al₂O₃.

ГЛАВА 4. ВВЕДЕНИЕ Nb В СОСТАВ СПЛАВА Мо-Si-В

В данной главе представлены результаты исследований по введению Nb в состав Mo-Si-B. Расчётное содержание Nb в сплаве составляет 3,4% вес. Для проведения исследований использовали смеси, включающие две комбинации составов:

$$MoO_{3}/Al/Si/B/Nb_{2}O_{5} + \alpha(Mo/Nb/Si/B) \rightarrow Mo-Nb-Si-B + Al_{2}O_{3}$$
(4.1)

$$MoO_3/Al/Si/B/Nb_2O_5 + \alpha(Al_2O_3) \rightarrow Mo-Nb-Si-B + Al_2O_3$$

$$(4.2)$$

4.1 Синтез Mo-Nb-Si-B при разбавлении элементной шихтой α(Mo/Nb/Si/B)

Эксперименты показали, что при введении малых добавок Nb₂O₅ с Al в высокоэкзотермический состав (1) и ниобия в состав (2), феноменология процесса получения Mo-Nb-Si-B аналогична изложенной в главе 3 при получении Mo-Si-B.

Для получения литых сплавов Mo-Nb-Si-В использовали комбинации составов (1), включающие высокоэкзотермический MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/В и низкоэкзотермический Mo/Nb/Si/B составы, таблица 4.1 Соотношение целевых элементов (Mo, Nb, Si, B) в смеси №1 такое же, как и в смеси №2.

Таблица 4.1 – Содержание компонентов в составах 1 и 2 для синтеза Mo-Nb-Si-B

Исходные составы, % вес.	Mo	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	-	-	-

Высокая температура горения (Tr) позволяет вводить в смесь MoO₃/Al различные легирующие и технологические добавки и получать литые материалы на основе молибдена. Так, при вариации соотношения масс (α) высокоэкзотермического "термитного" MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B и низкоэкзотермического элементного Mo/Nb/Si/B составов, таблица 4.1, от 0 до 40 %, сохраняется возможность реализации T_r > 3000 K и получения сплавов на основе молибдена, легированных Nb, Si и B, рисунок 4.1. Показатель (α) – рассчитывали по формуле: α =M₂/(M₁+M₂)·100%, где M₁ – масса высокоэкзотермического (MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B) состава, а M₂ – масса низкоэкзотермического (Mo/Nb/Si/B) состава в исходной смеси.



Рисунок 4.1 – Влияние соотношения смесей №1 и №2 (α) на температуру (Т_г) и состав (а_i) продуктов горения.

В расчётном составе продуктов горения присутствуют значительное количество газов, паров металлов (Al и Mo) и субоксидов (Al₂O, AlO, Al₂O₂, MoO, MoO₂, NbO, NbO₂, BO, SiO). С ростом (α) температура горения (T_г) и суммарное содержание газообразных продуктов уменьшается, рисунок 4.1.

В разделе 4.1 представлены результаты 2-х серий экспериментов. В первой серии экспериментов в исходной смеси при перегрузке а=40g варьировали соотношение масс (α) высокоэкзотермического №1 и низкоэкзотермического №2 составов, таблица 4.1. Во второй серии экспериментов для состава, выбранного по результатам первой серии, варьировали величину перегрузки (a/g). По полученным результатам в ходе экспериментов построены графики зависимостей, которые показаны на рисунках 4.2 и 4.3. Область высокого выхода сплава в слиток отмечена серым цветом и штриховкой показан интервал, где горение невозможно.

Из результатов экспериментов, следует, что в интервале (α) от 0 до 40% скорость горения (u) и разброс смеси (η_1) уменьшаются, а выход целевого продукта (η_2) возрастает при увеличении (α), рисунок 4.2. В этом интервале выход целевого продукта достигает 80% от расчётного значения. Интервал $\alpha = 10-40\%$ является оптимальным для получения литого Mo-Nb-Si-B.

Продукты горения смеси, полученные в этих условиях, представляют собой слиток, чётко разделённый на два слоя.

58



С ростом перегрузки от 1 до 400g скорость горения и выход сплава в слиток возрастают, а потеря массы (η₁) уменьшается, рисунок 4.3. При а>40 g величины u, η₁ и η₂ выходят на насыщение.

На рисунках 4.4 и 4.5 показаны оптимальные области получения сплава. С увеличением (α) от 10% до 40% и перегрузки от 40g до 400g содержание элементов в сплаве слабо меняется. Содержание ниобия в сплаве составляет Nb=2-3% вес., содержание Мо=90-92% вес. и Si=2,5-3% вес.



По данным аналитической химии содержание бора в сплаве Mo-Nb-Si-B составляет $B \sim 0.9-1.1$ % вес. В сплаве отмечены примеси Al (1.5-3.5% вес.) и O (1.5-3% вес.). Из

59

сопоставления интегрального химического состава литого сплава с расчётным составом следует, что они удовлетворительно совпадают.

Анализ дифрактограмм сплавов Mo-Nb-Si-B показал, что сплавы содержат три фазы: твёрдый раствор молибдена Mo_p, Mo₃Si и Mo₅SiB₂, рисунок 4.6 (а). Фазы с участием Nb не обнаружены.



Рисунок 4.6 – Фазовый состав сплава Мо-Nb-Si-B, М=40 г.

С увеличением a/g от 40 до 100 можно отметить слабый рост пика фазы молибдена, рисунок 4.6 (б).

На рисунках 4.7-4.9 показаны микроструктуры сплавов Mo-Nb-Si-B и карты распределения элементов в них для первой серии экспериментов (α=0, 20 и 30 % вес.).

Из анализа рисунков 4.7-4.9, следует, что в сплавах формируется основа тёмного цвета, в которой распределены светлые дендриты. Согласно картам, Nb присутствует как основе, так и в дендритах. Преобладающим элементом, принимающим участие в формировании матрицы и дендритов, является Mo, a Si и примеси Al и O локализуются в матрице.

Во второй серии экспериментов для состава (α), выбранного по результатам первой серии, варьировали величину перегрузки (a/g). На рисунках 4.10-4.12 представлены микроструктуры сплавов Mo-Nb-Si-B и карты распределения элементов в них (a/g=100, 250 и 400).

Из анализа рисунков следует, что с ростом перегрузки формируется более однородная структура сплавов.





Electron Image 1

Mo La1





Nb La1

Si Ka1



Рисунок 4.7 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Nb-Si-B, α (Mo/Nb/Si/B)=0%, a=40g, M=40 г.







Nb La1

Si Ka1





O Ka1

Рисунок 4.8 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Nb-Si-B, $\alpha(Mo/Nb/Si/B){=}20\%,$ a=40g, M=40 г.



Рисунок 4.9 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Nb-Si-B, α (Mo/Nb/Si/B)=30%, a=40g, M=40 г.











Si Ka1





O Ka1

Рисунок 4.10 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Nb-Si-B, при разбавлении элементной шихтой α(Mo/Nb/Si/B)=20%, перегрузка a=100g.



Рисунок 4.11 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Nb-Si-B при разбавлении элементной шихтой α(Mo/Nb/Si/B)=20%, перегрузка a=250g.



Al Ka1

O Ka1

Рисунок 4.12 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Nb-Si-B при разбавлении элементной шихтой α(Mo/Nb/Si/B)=20%, перегрузка a=400g.

На рисунке 4.13 представлена микроструктура сплава Mo-Nb-Si-B под большим увеличением и приведён состав структурных элементов в таблице 4.2.



Рисунок 4.13 – Микроструктура сплава, а=100g, а(Mo/Nb/Si/B)=20%, М=40 г.

1аолица 4.2 – Состав структурных составляющих сплава мо-то-бт-б, 70 вс	Таблица 4.2 – Состав	структурных составляющих с	плава Mo-Nb-Si-B, % ве
--	----------------------	----------------------------	------------------------

N⁰	Мо	Nb	Si	Al	Фазы
1	92,7÷93	1,1÷1,4	1,1÷1,3	1,0÷1,3	[Mo, Nb, Si, Al] _p
2	87,5÷88	1,8÷2,0	5,4÷5,4	1,9÷2,0	[Mo, Nb, Al] ₃ Si
3	87,5÷88	3,4÷3,4	5,3÷5,3	0,4÷0,5	[Mo, Nb, Al] ₅ SiB ₂

Из сопоставления рисунка 4.13 и таблицы 4.2 следует, что концентрация Nb и Si наиболее высокая в пограничных областях (2 и 3). Полученные результаты позволяют уточнить фазовый состав сплава, в соответствии с данными таблицы 4.2 и записать его в виде: 1-[Mo, Nb, Si, Al]_p, 2 - [Mo, Nb, Al]₃Si, 3-[Mo, Nb, Al]₅SiB₂.

4.2 Синтез Mo-Nb-Si-B с разбавлением α(Al₂O₃)

Во второй части данной главы для получения сплава Mo-Nb-Si-B была использована смесь, в которой в качестве разбавителя использован корунд: $MoO_3/Al/Si/B/Nb_2O_5 + \alpha(Al_2O_3)$. Это позволяет исключить использование более дорогих и дефицитных Mo и Nb, хотя и уменьшает долю целевого продукта и увеличивает долю шлаковой фазы. В данном разделе основное внимание уделено влиянию весовой доли разбавителя на выход целевого продукта в слиток и формирование состава и структуры сплава Mo-Nb-Si-B. Исходные составы приведены в таблице 4.3.

Исходные составы, вес. %		N <u>∘</u> 2				
	MoO ₃	Nb ₂ O ₅	Al	Si	В	Al ₂ O ₃
1	55,1	1,9	21,4	1,2	0,4	20
2	64,6	2,25	25	1,4	0,5	6,25
3	60,3	2,1	23,4	1,3	0,4	12,5
4	56	1,95	21,7	1,2	0,4	18,75
5	43,1	1,5	16,7	0,9	0,3	37,5

Таблица 4.3 – Содержание компонентов в составах 1 и 2

В интервале их соотношений (α) от 0 до 25% температура горения превышает 3000° С, что позволяет получать продукты горения в литом виде. Расчётный состав продуктов горения показал значительное количество газов: пары металлов (Al и Mo) и субоксиды (Al₂O, AlO, Al₂O₂, MoO, MoO₂, NbO, NbO₂, BO, SiO). С ростом (α) температура горения (T_r) и суммарное содержание газообразных продуктов уменьшается, рисунок 4.14.

Было проведено 2 серии экспериментов. В первой серии экспериментов в исходной смеси при перегрузке a=40g варьировали соотношение масс (α) термитного №1 и «холодного» №2 составов, таблица 4.3. Во второй серии экспериментов для состава, выбранного по результатам первой серии, варьировали величину перегрузки (a/g).



Рисунок 4.14 – Влияние α(Al₂O₃) на температуру горения и соотношение фаз в продуктах горения.

Введение в смесь Al₂O₃ и воздействие перегрузкой подавляют разброс; продукты горения формируются в виде двухслойного слитка: нижний слой Mo-Nb-Si-B (целевой продукт) и верхний слой Al₂O₃ (шлаковый продукт). Следует отметить, что масса сплава при разбавлении корундом уменьшается, а масса шлака растёт.

Оптимальными параметрами для получения сплава при разбавлении смеси корундом являются α =10-25% вес. и a>40 g. Предел горения достигается при разбавлении α =50% вес. Следует отметить, что при α =10-25 (% вес.) и a≥100g формируется безпористая структура сплава и чёткая граница между слоями сплава и шлака, рисунок 4.15. С ростом перегрузки от 40g до 400g потеря массы при горении (η_1) монотонно уменьшается, а полнота выхода целевых элементов в слиток (η_2) возрастает, рисунок 4.16.

На рисунке 4.17 представлена фотография синтезированных слитков Mo-Nb-Si-B полученных при перегрузках 1g, 40g, 100g, 250g и 400g.







Рисунок 4.16 – Влияние (a/g) на η₁ и η₂, α(Al₂O₃)=20% вес., М=40 г.



Рисунок 4.17 – Фотография слитков Mo-Nb-Si-В полученных при разных перегрузках.

На рисунках 4.18 и 4.19 представлены экспериментальные результаты по формированию химического состава сплавов. В сплавах, полученных при α (Al₂O₃) от 6 до 40 % вес. и a/g = 40÷400 g содержание Nb ниже расчётного значения и составляет 2-2,5% вес. Мо практически нацело восстанавливается в волне горения и переходит в состав сплава. Содержание молибдена в сплаве во всех экспериментах составляет более 86% вес.,

содержание Si близко к расчётному значению и составляет 3-3,5% вес.; содержание примесного Al убывает с ростом (a/g) от ~ 5% до ~ 2% вес. По данным химического анализа методом потенциометрического титрования маннитборной кислотой содержание бора в сплаве составляет ~1% вес.



На рисунках 4.20(а) и 4.20(б) показаны результаты анализа фазового состава литых сплавов, полученных в оптимальных по разбавлению и перегрузке областях (рисунки 4.15 и 4.16).



Рисунок 4.20 – Фазовый состав сплава Mo-Nb-Si-B: a) a=40g, б) a=400g, α (Al₂O₃)=20%.

По данным рентгенофазового анализа, сплав, полученный, при a=40g, содержит четыре фазы: твёрдый раствор молибдена - Мо_р, фазы Mo₃Si, Mo₅SiB₂ и Al₂O₃. Повидимому, причиной появления Al₂O₃ в сплаве является введение корунда в исходный состав смеси. Фазы с участием Nb не обнаружены.

По данным рентгенофазового анализа, сплав, полученный, при a=400g, содержит три фазы: твёрдый раствор молибдена - Мо_р, фазы Мо₃Si и Мо₅SiB₂. Фазы с участием Nb не обнаружены.

На рисунках 4.21 и 4.22 показаны микроструктура сплавов Mo-Nb-Si-B и карта распределения элементов в них для a=40g и a=400g. Сплавы имеют безпористую структуру. При анализе рисунка 4.21 установлено, что в сплаве формируется основа, в которой распределены светлые дендриты. Согласно картам распределения элементов, Nb присутствует как в основе, так и в дендритах. Преобладающим элементом, принимающим участие в формировании матрицы и дендритов, является Mo, a Si и Al локализуются в матрице. Из анализа карты следует, что в сплаве присутствуют одиночные частицы Al₂O₃. Причиной появления Al₂O₃ в сплаве является введение корунда в состав смеси.

При анализе рисунка 4.22 установлено, что при 400g происходит измельчение микроструктуры сплавов Mo-Nb-Si-B. Причиной измельчения может быть ускорение конвективного движения в расплаве продуктов горения с ростом перегрузки.

Как видно из рисунков 4.21 и 4.22, с увеличением центробежного воздействия от 40g до 400g концентрация Al₂O₃ на шлифе снижается, поскольку частицы Al₂O₃ вытесняются в шлаковую фазу.







Nb La1

Si Ka1



Al Ka1



O Ka1

Рисунок 4.21 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Nb-Si-B, с разбавлением α(Al₂O₃)=20% вес. Перегрузка: a=40 g, M=40 г.








Nb La1

Si Ka1



Рисунок 4.22 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Nb-Si-B, с разбавлением α(Al₂O₃)=20% вес. Перегрузка: a=400 g, M=40 г.



Рисунок 4.23 – Микроструктура сплава Mo-Nb-Si-B, а(Al₂O₃)=20%, a=400g.

Таблица 4.4 – Структурные составляющие сплава Mo-Nb-Si-B, % вес.					
№	Mo	Nb	Si	Al	Фазовый состав

N⁰	Mo	Nb	Si	Al	Фазовый состав
1	95,8	0,9	0,8	1,4	[Mo, Nb, Si, Al] _p
2	85,7	1,7	8,9	2,6	[Mo, Nb, Al] ₃ Si
3	87,6	5,5	5,3	0,5	$[Mo, Nb, A1]_5SiB_2$

На рисунке 4.23 представлена микроструктура сплава Mo-Nb-Si-B увеличением 2 мкм и состав структурных элементов в таблице 4.4. Из сопоставления таблицы 4.4 и рисунка 4.23. следует, что концентрация Nb и Si наиболее высокая в пограничных областях (2 и 3). Полученные результаты позволяют уточнить фазовый состав сплава и записать его в виде: 1-[Mo, Nb, Si, Al]_p, 2 - [Mo, Nb, Al]₃Si, 3-[Mo, Nb, Al]₅SiB₂.

4.3 Выводы

1. В экспериментальных исследованиях было показано, что метод центробежной CBC-металлургии позволяет получать литые сплавы Mo-Nb-Si-B, с содержанием ниобия до 2-3% вес., используя высокоэкзотермические составы MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B. В экспериментах, проведённых при атмосферном давлении установлено, что горение смеси на основе MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения. Введение в состав смеси "холодного" элементного состава Mo/Nb/Si/B и инертной добавки Al₂O₃, а также воздействие перегрузкой позволяет подавить разброс и получить литые сплавы Mo-Nb-Si-B с массой и составом близкими к расчётным значениям.

2. В рамках 1-го подхода было показано, что с ростом содержания элементного состава (α) в интегральной смеси (MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B) + α (Mo/Nb/Si/B) скорость горения (u) и потеря массы (η 1) снижаются, а выход целевого продукта в слиток проходит через максимум и достигает нуля при α =45%. Предел горения достигается при α =50%. Оптимальный интервал по выходу сплава в слиток достигается при α =10÷40%.

3. В оптимальной области (α) от 10% до 40% в состав литого сплава переходит 1,9-2,5 % Nb, 90-92% Mo, 2,5-3% Si, 0,9-1% В (% вес.). В сплаве отмечены примеси Al (1-3% вес.) и О (1,5-2,5% вес.).

4. По данным рентгенофазового анализа установлено, что введение Nb в состав сплава Mo-Nb-Si-B не изменяет фазовый состав сплава. Из анализа карт распределения элементов в сплаве и состава структурных элементов следует, что Nb не образует с его участием фаз, но растворён во всех установленных фазах: Mo_p, Mo₃Si и Mo₅SiB₂.

5. В рамках 2-го подхода было показано, что введение Al₂O₃ в смесь MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B и воздействие перегрузки подавляют разброс при горении. Оптимальный интервал по выходу сплава в слиток существенно уже чем при введении элементной смеси и составляет α=10÷25% вес.

6. В сплавах, полученных при α (Al₂O₃) от 10 до 25 (% вес.) и a/g = 40÷400 g Мо практически нацело восстанавливается в волне горения и переходит в состав сплава. Содержание молибдена в сплаве во всех экспериментах составляет более 85-90%; Nb-2-2,5%; Si-3-3,5%; B≈1%, примесных Al-1,5-7,5% и O-1,5-4% вес.

7. Сплавы, полученные в рамках 2-го подхода, имеют фазовый состав и микроструктуру аналогичные полученным в рамках 1-го подхода. Отличие составляют редкие включения Al₂O₃.

ГЛАВА 5. ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТЫХ СПЛАВОВ Mo-Si-B-Ti-C И Mo-Ni-Ti-C

В настоящей главе изучено влияние добавок Ті и С в смеси MoO₃/Al/Si/B и MoO₃/NiO/Al/C на процесс и формирование состава и структуры литых сплавов Mo-Si-B-Ti-C и Mo-Ni-Ti-C в процессах центробежной CBC-металлургии.

5.1 Получение сплавов Мо-Si-B-Ti-C

Исходные составы для получения сплавов Mo-Si-B-Ti-C показаны в таблице 5.1. Из анализа результатов термодинамического расчёта по программе "Термо" следует, что для $0 < \alpha$ (Ti+C) < 5 (% вес.) адиабатическая температура химического превращения смеси превышает 2700 К, в состав конденсированных продуктов входят целевой продукт (сплав) и "шлаковый" продукт (раствор на основе Al₂O₃). Кроме того, в продуктах горения содержится значительное количество газов – субоксидов (Al₂O, SiO и BO) и моноокись углерода (CO).

Составы MoO_3 Al Si В Ti С 1 26,5 1.4 0,5 71,6 _ _ 2 80 20

Таблица 5.1 – Составы смесей, % вес.

Из результатов экспериментов, представленных в главах 3-5, известно, что в атмосферных условиях горение смесей сопровождается практически полным разбросом продуктов горения. Для уменьшения разброса в состав смеси дополнительно вводят 20 % разбавителя (Al₂O₃) и проводят эксперименты в центрифуге под воздействием перегрузки 100 g. Смеси порошков массой 50 грамм сжигают в кварцевых формах.

В экспериментах изучено влияние Ті и С на горение смесей MoO₃/Al/Si/B+ α (Ti/C), гравитационную сепарацию продуктов горения (сплава и шлака), формирование химического, фазового состава и микроструктуры сплава. α (Ti+C) в смеси варьировали от 0 до 5 % вес. Было установлено, что с ростом α (Ti+C), в интервале (α) от 0 до 5%, разброс продуктов горения (η_1) и выход сплава в слиток (η_2) изменяются незначительно, рисунок 5.1. В этом интервале выход целевого продукта достигает 90% от расчётного значения. Интервал $\alpha = 0 \div 5\%$ является оптимальным для получения литого Mo-Si-B-Ti-C. Область высокого выхода сплава в слиток отмечена серым цветом и штриховкой показан интервал,

где горение невозможно. Продукты горения смеси, полученные в этих условиях, представляют собой слиток и шлак, чётко разделённые на два слоя.

Содержание Ті и С оказывает заметное влияние на формирование химического, фазового состава и микроструктуры сплава. С ростом α (Ti+C) содержание молибдена в сплаве уменьшается, титана и углерода возрастает, содержание примесного алюминия проходит через максимум, а кремний слабо меняется, рисунок 5.2. По данным химического анализа (методом потенциометрического титрования маннитборной кислотой) содержание бора в сплаве Mo-Si-B составляет 0,9-1,1% вес.



Введение Ті и С в состав сплава существенно изменяет его микроструктуру, рисунок 5.3, фазовый состав, рисунок 5.4, и состав структурных элементов, таблицы 5.2-5.3 и рисунки 5.5 и 5.6.

Исходный сплав, полученный из смеси без Ті и С, имеет гранулярную структуру и содержит 3 фазы: Мо_р, Mo₅SiB₂, Mo₃Si, рисунок 5.5.

При ведении 5% (Ti+C) формируются светлые дендриты с различным направлением, а также карбидные и титановые включения чёрного цвета, рисунок 5.3(в), и формируются 4 фазы: Mo_p, Mo₅SiB₂, Mo₂C, MoC, рисунок 5.4(б).





Рисунок 5.3 – Влияние α(Ti+C) на микроструктуру сплавов

Mo-Si-В и Mo-Si-B-Ti-C: а) α=0 %; б) α=2,5 %; в) α=5 % вес. М=50 г., а=100g.



Рисунок 5.4 – Дифрактограммы сплавов Mo-Si-B и Mo-Si-B-Ti-C: а) α(Ti+C)=0%; б) α(Ti+C)=5% вес. Перегрузка а=100g, M=50 г.



Рисунок 5.5 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Si-B. α(Ti+C)=0%, а=100g, M=50 г.

N⁰	Химический состав, % вес.	Фазовый состав
1	Si=0.7-1.1, Al=1.1-1.3, Мо-остальное	[Mo, Al, Si] _p
2	Si=4.6–4.8, B=0.8–1.1, Al=0.6–0.8, Мо-остальное	[Mo, Al] ₅ SiB ₂
3	Si=4-5.8, Al=1.2-1.3, Мо-остальное	[Mo, Al] ₃ Si

Таблица 5.2 – Состав структурных элементов

Из анализа карты распределения элементов в сплаве следует, что молибден и растворённые в нём кремний и примесный алюминий формируют основу, в которой распределены выделения кружевной формы, содержащие титан и углерод. Количественный анализ структурных составляющих с помощью СЭМа, таблица 5.3 и рентгенофазовый анализы позволили уточнить фазовый состав сплава Mo-Si-B-Ti-C: Mo_p, Mo₅SiB₂, (Mo, Ti, Si, Al)₂C и (Mo, Ti, Al)C.





N⁰	Химический состав, % вес.	Фазовый состав
1	Si=3.0–3.1, Al=3.8–3.9, Ti=0.8–0.9, Мо-остальное	[Mo, Al, Si, Ti] _p
2	Si=5.0-5.3, B=4.0-4.1, Ti=2.9-3.1, Al=0.6-0.7, Мо-остальное	[Mo, Al, Ti]5SiB2
3	Ti=2.4–2.5, C=4.1–5.5, Si=2.1–2.2, Al=2.1–2.4, Мо-остальное	[Mo, Ti, Si, Al] ₂ C
4	Ti=21.0-23.0, C=10.0-12.0, Al=0.3-0.5, Мо-остальное	[Mo, Ti, Al]C

Таблица 5.3 – Химический и фазовый составы

В исследовании варьировали соотношение масс базовой смеси MoO₃/NiO/Al/C и добавок Ti/C или TiC. Состав смесей приведён в таблице 5.4.

N⁰	MoO ₃	NiO	Al	С	Ti	TiC
1	47,9	25,9	24,2	2,0	-	-
2	43,2	23,2	21,8	1,8	-	10
3	43,2	23,2	21,8	3,8	8	-

Таблица 5.4 – Составы исходных смесей, % вес.

На рисунке 5.7(а) показаны результаты термодинамических расчётов по программе "Термо", согласно которым установлено, что с ростом содержания α (TiC) в смеси MoO₃/NiO/Al/C+ α (TiC) адиабатическая температура химического превращения монотонно уменьшается от 2900 K до 300 K, а содержание конденсированной фазы возрастает и выходит на насыщение, а содержание газообразных продуктов монотонно убывает до нуля при α (TiC) \approx 55%. Результаты аналогичного расчёта для смеси MoO₃/NiO/Al/C+ α (Ti+C), представлены на рисунке 5.7(б). Из расчёта следует, что с ростом α (Ti+C) адиабатическая температура химического превращения проходит через минимум (T=2600 K) при α (Ti+C)=50%, содержание конденсированной фазы линейно возрастает от 90% до 100%, а содержание газообразных продуктов монотонно убывает от 10% до нуля.



Рисунок 5.7 – Влияние добавок (TiC) и (Ti+C) на расчётную адиабатическую температуру горения (T_{адиаб.}) и содержание конденсированных и газообразных продуктов горения (a_i): a) - MoO₃/NiO/Al/C+α(TiC) и б) - MoO₃/NiO/Al/C+α(Ti+C).

В экспериментальных исследованиях было показано, что горение смесей 1-3 (таблица 5.4) в обычных условиях протекает с интенсивным разбросом продуктов горения.

Очевидно, что образование и последующий выход газа из расплава является причиной разброса при горении базовой смеси. Перегрузка α≥100 g подавляет разброс.

Перегрузка препятствует отрыву капель при выходе пузырьков газа и, при достаточной её величине, подавляет разброс. При введении в состав смеси Ti+C или TiC достигается граница получения литых сплавов.

В 1-ой серии варьировали соотношение масс (α) базовой смеси и TiC, во 2-ой серии –соотношение масс базовой смеси и Ti+C. В обоих случаях при α>20% достигается предел гравитационной сепарации литого сплава и шлака (Al₂O₃). Для α=5÷20%, продукты горения имеют литой вид и чётко разделяются на 2 слоя.

На рисунках 5.8(а) и 5.8(б) показано влияние содержания добавок TiC и Ti+C на скорость горения (u), потерю (разброс) продуктов горения (η_1) и выход сплава в слиток (η_2). В 1-ой серии экспериментов характеристики процесса (u, η_1, η_2) с увеличением α (TiC) снижаются. При α =30% достигается предел горения. Во 2-ой серии экспериментов с ростом α (Ti+C) разброс смеси монотонно уменьшается и достигает нуля при α (Ti+C)=28%, а скорость горения проходит через максимум и составляет u ~ 3,7 см/с.



Рисунок 5.8 – Влияние добавок TiC (а) и Ti+C (б) на скорость горения (и), разброс смеси при горении (η₁) и выход целевого продукта в слиток (η₂).

В таблице 5.5 и на рисунке 5.9 представлены химический и фазовый состав сплавов, полученных из базовой смеси и из смесей с добавками 10% TiC или Ti+C.

(α)	Мо	Ni	Ti	Al	0	С
α=0	50,9	38,4	-	6,3	2,1	0,5
α(TiC)=10	35,7	28,5	8,5	9,6	2,6	2,4
α(Ti+C)=10	32,7	29,0	13,3	9,8	2,1	2,3

Таблица 5.5 – Химический состав сплавов, % вес.

Содержание всех элементов в сплавах, за исключением углерода¹, определяли методами СЭМ. Из анализа результатов следует, что способ введения добавки (TiC или Ti+C) слабо влияет на химический состав сплавов. Следует отметить более высокое содержание титана при введении Ti+C. Независимо от вида добавки в сплаве формируется только 1 фаза с участием Ti, это фаза MoTiC₂. Из анализа рентгенограмм, рисунок 5.9(а), следует, что целевой продукт горения смеси №1, включает 3 фазы: с решётками молибдена (Mo), никеля (Ni) и Mo₆Ni₆C. При введении в базовую смесь Ti+C или TiC в сплаве формируются такие фазы как: (Mo)_p, MoTiC₂ и NiAl, рисунки 5.9(б) и 5.9(в).



Рисунок 5.9 – Дифрактограммы сплавов Mo-Ni-C и Mo-Ni-Ti-C: а) α=0%; б) α(TiC)=10%; в) α(Ti+C)=10%.

¹ Для определения углерода использовали метод аналитической химии.

Введение Ti+C или TiC в состав базовой смеси заметно изменяет микроструктуру сплава, "сетчатая" структура, преобразуется в "композиционную", рисунок 5.10.

Карты распределения элементов в образцах позволяют детализировать химический и фазовый состав структурных элементов, рисунки 5.11-5.13, таблицы 5.6-5.8. Из анализа карты сплава, полученного из смеси без Ті и С, рисунок 5.11, следует, что никель (Ni) локализован преимущественно в матрице сплава (2), там же присутствует примесный алюминий (Al). Мо преимущественно локализован в дендритах (1), там же присутствует в небольших количествах Ni и C. В фазе 3 присутствует Мо и Ni, а также углерод.

При введении в сплав Ті и С они принимают участие в формировании структурных элементов, рисунки 5.12 и 5.13. Из анализа карт и результатов рентгенофазового анализа следует, что Мо, Ті и С локализованы в мелких зёрнах с фазовым составом MoTiC₂, распределённых в матрице из NiAl. В сплаве формируются также более крупные зёрна из раствора С в Мо.





Рисунок 5.10 – Влияние добавок TiC и Ti+C на микроструктуру сплавов Mo-Ni-C и Mo-Ni-Ti-C: a) α=0%; б) α(TiC)=10%; в) α(Ti+C)=10%.



Рисунок 5.11 – Карта распределения элементов. α=0%.

N⁰	Химический состав, % вес.	Фазовый состав
1	Mo-93-96, Ni-2,5-3,5, C~2,0	[Mo, Ni, C] _p
2	Ni-80-85, Mo-4-8, Al-8-10	[Ni, Mo, Al] _p
3	Mo-77-79, Ni-20-22, C~1,0	Mo ₆ Ni ₆ C

Таблица 5.6 – Состав структурных элементов сплава Мо-Ni-C



2-MoTiC₂ 3-NiAl 1-[Mo]p 4-TiC



Mo La1















Рисунок 5.12 – Карта распределения элементов. α(TiC)=10%.

N⁰	Химический состав, % вес.	Фазовый состав
1	Mo-80-90, Ni-1-2, Ti-0,8-0,7, Al-2-2,5,	[Mo, Ni, Ti, Al] _p
2	Mo-47-50, Ti-25-26, C-12-14, Ni-1-2, Al-0,4-0,7	MoTiC ₂
3	Ni-54-65, Al-36-27, Ti~2, Mo~1	NiAl
4	Ti-70-80, C ≈ 20	TiC

Таблица 5.7 – Состав структурных элементов сплава Мо-Ni-Ti-C



Таблица 5.8 – Состан	структурных	элементов	сплава	Mo-Ni-Ti-C
----------------------	-------------	-----------	--------	------------

N⁰	Химический состав, % вес.	Фазовый состав
1	Mo-95-96, Al~2, Ni~1, Ti~1	[Mo, Al, Ni, Ti] _p
2	Mo-35-36, Ti-37-38, C-12-14, Ni~1, Al~2	MoTiC ₂
3	Ni-64-67, Al-24-26, Mo-1-2, Ti-3-4	NiAl
4	Al - 52-54, O - 46-48	Al ₂ O ₃

3-NiAl

1-[Mo]p 2-MoTiC2

4-A12O3

5.3 Выводы

1. В главе 5 показана возможность введения Ті и С в сплавы Mo-Si-B и Mo-Ni-C методами центробежной CBC-металлургии, используя смеси MoO₃/Al/Si/B+α(Ti+C), MoO₃/NiO/Al/C+α(Ti+C) и MoO₃/NiO/Al/C+α(TiC).

2. Установлено, что при атмосферном давлении, горение смесей MoO₃/Al/Si/B и MoO₃/NiO/Al/C сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения. Введение в состав смесей инертной добавки Al₂O₃, а также воздействие перегрузкой позволяет подавить разброс и получить литые сплавы Mo-Si-B-Ti-C и Mo-Ni-Ti-C с массой и составом близкими к расчётным значениям.

3. Для смеси MoO₃/Al/Si/B+ α (Ti+C) был установлен оптимальный для выхода в слиток интервал: α (Ti+C)=0÷5% вес. В оптимальной области в состав литого сплава переходит до 4,5% Ti и 2% C, а также 88-95% Mo, 2,5-3% Si, ~1% В и 1-4% примесного Al. Введение Ti и C в состав сплава существенно изменяет его микроструктуру, фазовый состав и состав структурных элементов. Исходный сплав, полученный из смеси без Ti и C, имеет гранулярную структуру и содержит 3 фазы: Mo, Mo₃Si, Mo₅SiB₂. При ведении 5% (Ti+C) формируются дендриты с различным направлением и формируются 2 фазы с образованием карбидов - (Mo, Ti, Si, Al)₂C, (Mo, Ti, Al)C, а таже фазы Mo_p, Mo₅SiB₂.

4. Для смесей MoO₃/NiO/Al/C+ α (Ti+C) и MoO₃/NiO/Al/C+ α (TiC) оптимальные для выхода в слиток интервалы совпадают: α_{ontr} (Ti+C) = α_{ontr} (TiC) = 5-20 % вес. Установлено, что в оптимальных интервалах (α) способ введения добавки (TiC или Ti+C) слабо влияет на химический состав сплавов. При α = 10% вес., в состав литого сплава переходит 9-13 % Ti и 2,3-24% C, а также 33-36% Mo, 28-29% Ni, 9,5-10% Al. Независимо от вида добавки в сплаве формируется только 1 фаза с участием Ti, это фаза MoTiC₂, а также фазы (Mo)_p и NiAl. Из анализа карт распределения элементов и результатов рентгенофазового анализа следует, что Mo, Ti и C локализованы в мелких зёрнах с фазовым составом MoTiC₂, распределённых в матрице из NiAl. Также, в сплаве формируются более крупные зёрна из раствора C в Mo.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-НАПЛАВКИ Mo-Si-B И Mo-Ni-Si-B НА ТИТАНОВЫЕ ОСНОВЫ, ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА И СЛОЕВОЙ СТРУКТУРЫ

6.1 Методика центробежной CBC-наплавки на титановые основы и исследования формирования покрытия

Для осуществления наплавки сплавов Mo-Si-B и Mo-Ni-Si-B на титановые основы методом центробежной CBC-металлургии использовали 2 подхода, рисунок 6.1. В первом подходе готовили смеси MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ или NiO/CaO₂/Al и размещали на поверхности титановой основы, рисунок 6.1(а).



Рисунок 6.1 – Схемы наплавки молибденовых сплавов на титановые подложки: а - однослойная наплавка; б - двухслойная наплавка.

Во втором подходе смесь размещали двумя слоями: нижний слой из NiO/CaO₂/Al размещали на поверхности титановых цилиндрических образцов диаметром 39 мм и высотой 10 мм, а сверху, вторым слоем, засыпали смесь из MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ и уплотняли, рисунок 6.1(б). Смеси и титановые образцы помещали в графитовый стаканчик.

Воспламенение и сжигание смеси проводили в режиме установившегося вращения под воздействием перегрузки. В экспериментах в основных сериях варьировали соотношение масс первого и второго слоёв и величину перегрузки.

Для оптимизации процесса, вводили функциональные добавки (Al₂O₃, CaO₂). Составы смесей приведены в таблице 6.1.

1 dojini								
N⁰	Смеси	Содержание компонентов в смесях, % вес.						
		MoO ₃	NiO	CaO ₂	Al	Si	В	Al

Таблица 6.1 – Состав споёв

1

2

MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃

NiO/CaO₂/Al

Наплавленные образцы разрезали, шлифовали и проводили исследования их микроструктуры, химического и фазового состава методами сканирующей электронной микроскопии и аналитической химии. Для оценки прочности соединения наплавленного слоя с титановой основой была разработана методика СВС-наплавки сплавов на титановые стержни и проведены эксперименты по определению прочности наплавки на отрыв.

54.6

24.0

6.2 Феноменология центробежной СВС-наплавки

В предварительных экспериментах было показано, что горение составов 1 и 2 и их смесей в атмосферных условиях протекает с интенсивным разбросом продуктов горения. Разбавление смеси инертным продуктом (Al₂O₃) и центробежное воздействие подавляет разброс, позволяет осуществить "гравитационную" сепарацию расплава продуктов горения (сплава и оксида алюминия) и сформировать слой литого сплава на поверхности основы. На формирование покрытия большое влияние оказывает величина перегрузки и масса исходной смеси. Осмотр, взвешивание образцов и определение химического состава показали, что при перегрузке больше 40g и суммарной массе смеси более 80 грамм на поверхности титана формируется покрытие из сплава, включающего Мо, Si, B и Ti, распределённое по поверхности титанового образца и прочно сплавленное с ним, представлено на рисунке 6.2.



Рисунок 6.2 – Влияние соотношения масс слоёв M₁/M₂ на формирование покрытий: а) М₁/М₂=100/0г.; б) М₁/М₂=75/25г.; в) М₁/М₂=50/50г.; г) М₁/М₂=25/75г.; д) М₁/М₂=0/100 г.

Визуальный анализ наплавленных образцов показал, что при контакте горячего расплава продуктов горения с холодной титановой основой расплавляется поверхностный

62,7

_

1.2

_

23.2

19.6

0,4

_

 Al_2O_3

12,5

_

слой титановых образцов. Толщина покрытия складывается из толщины слоя сплава и толщины расплавленного слоя титановой основы, рисунок 6.3.



Рисунок 6.3 – Схема формирования покрытия: (а)-титановая пластина толщиной (h) до наплавки; (б) наплавленный образец с толщиной пластины после наплавки.

Параметры, по которым производили расчёт толщины наплавки h₂:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2, \ \Delta_1 = M\eta_3 / S\rho, \ \Delta_2 = h - h_1, \tag{6.1}$$

где h - толщина титановой пластины до наплавки, мм;

h₁ – толщина титановой подложки после наплавки, мм;

 $\Delta 1$ – толщина расплавленного слоя Ті основы, мм;

 $\Delta 2$ – толщина слоя сплава Мо-Si-B, мм;

η₃ – весовая доля сплава в продуктах горения, % вес.

СЭМ изображение наплавленного образца включает 3 зоны: 1-собственно покрытие, 2-переходная зона и 3-титановая основа, которая не подвергалась плавлению, рисунок 6.4.



Рисунок 6.4 – Изображение СЭМ наплавленного образца.

Для определения распределения элементов по высоте наплавленных покрытий и изучения структуры наплавленных слоёв использовали методику послойного анализа. Схема послойного анализа наплавленного образца представлена на рисунке 6.5.



Рисунок 6.5 – Схема послойного анализа образца.

6.3 Закономерности формирования состава и структуры литых покрытий при наплавке однослойными смесями

Содержание компонентов в составах 1 и 2, используемых в экспериментах для однослойной наплавки, приведены в таблице 6.1. Вид наплавленных образцов представлен на рисунке 6.1 для М₁/М₂=100/0 г и 0/100 г. По результатам СЭМ определены химический состав и распределение концентраций элементов по высоте образцов, полученных из однослойных смесей №1 - MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ и №2 - NiO/CaO₂/Al, графики (а) и (б) на рисунке 6.6 соответственно.



Рисунок 6.6 – Распределение элементов по высоте наплавленного покрытия при наплавке однослойными смесями: а) смесь 1; б) смесь 2. Перегрузка а=100 g. Масса смесей 100 г.

Из рисунка 6.6 следует, что содержание элементов, входящих в состав покрытий, постоянно по высоте покрытий. В состав покрытий входит титан. Следует отметить, что единственным источником титана в покрытиях является титановая основа. В переходной зоне содержание титана возрастает до 100 %, а всех других элементов падает до 0. Из результатов СЭМ и результатов аналитической химии следует, что при наплавке смесью $MoO_3/Al/Si/B/Al_2O_3$ в состав покрытия входит Мо (94-95 %), Ті (3-4 %) и примесный Al (1-2%), рисунок 6.6(а), а также Si ~ 1,0% и В ~ 0,5%, вес. Толщина покрытия равна 4 мм.

При наплавке смесью NiO/CaO₂/Al в состав покрытия входит Ni (50-52 %), Ti (45-46 %) и примесный Al (3-4%). Толщина покрытия составляет 8 мм. В переходной зоне, толщиной ~ 1 мм, концентрация Ti возрастает до ~ 100 %, а Ni - и Al падает до 0.

Дифрактограммы наплавленных покрытий, представлены на рисунках 6.7(а, б).



Рисунок 6.7 – Дифрактограммы наплавленных слоев: а) смесь 1; б) смесь 2. Перегрузка а=100g. Масса смесей 100 г.

Из анализа дифрактограмм следует, что при наплавке смесью MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ на титановой основе формируется литое покрытие, включающее фазы Mo₃₀Al_{7,7}Si₂, Mo_p и Mo₅SiB₂; при наплавке смесью NiO/CaO₂/Al на титановой основе формируется литое покрытие, включающее фазы: Ni₂AlTi, NiTi и NiTi₂.

Микроструктуры наплавленных покрытий, представлены на рисунке 6.8. В наплавленных слоях, Mo-Si-B-Ti-Al и Ni-Ti-Al, формируется дендритная структура с древовидной формой, в виде полос (а) и отдельных скоплений (б).



Рисунок 6.8 – Микроструктура литых покрытий: a) смесь MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃; б) смесь NiO/CaO₂/Al. Перегрузка a=100g, масса смеси 100 г.

Анализ микроструктуры сплава Mo-Si-B-Ti-Al при большем увеличении и карта распределения элементов, рисунки 6.9 и 6.10, позволил уточнить вид структурных составляющих в сплавах и локализацию элементов в них.

Локальный анализ химического состава структурных элементов, представленный в таблице 6.2, позволил уточнить фазовый состав наплавленных слоёв.



Рисунок 6.9 - Микроструктура литого покрытия:

m₁/m₂=100/0, а=100g, масса смеси 100 г. Смесь №1- МоО₃/Al/Si/B/Al₂O₃.

Ti Si Фазы № Mo Al 1 2-3 0,5-1 2,4-2,5 [Mo, Ti]₃₀Al_{7,7}Si_{2,3} ост. 2 6,0-6,2 3,5-4 2,5-2,6 [Mo, Ti, Al, Si]p ост. 3 6,0-6,5 3,7-4,0 0,5-1 [Mo, Ti, Al]₅SiB₂ ост.

Таблица 6.2 – Состав структурных составляющих Мо-Si-В на титане, вес. %

Из анализа наплавки смесью №1 следует, что в структуре Mo-Si-B-Ti-Al можно выделить 3 элемента: основу серого цвета, светлые округлые и тёмные дендриты различной формы. Установлено, что Мо и примесный Al присутствуют, практически, во всех структурных элементах, Ti – преимущественно в дендритах, a Si в основе и дендритах.



Рисунок 6.10 – Карта распределения элементов в Mo-Si-B-Ti-Al: m₁/m₂=100/0, a=100g, масса смеси 100 г. Смесь №1- MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃.

Из анализа наплавки смесью №2 следует, что в структуре Ni-Ti-Al, рисунок 6.11, можно выделить 3 элемента: основу серого цвета, светлые и тёмные дендриты различной формы. Установлено, что Ni и Ti формируют матрицу, в которой распределены тёмные дендриты из Ni, Ti и Al и светлые дендриты из Ni и Ti.

В таблице 6.3 представлены данные локального анализа химического состава структурных элементов, что позволило уточнить фазовый состав наплавленных слоёв.

Из результатов анализа следует, что в решётках фаз $Mo_{30}Al_{7,7}Si_2$, Mo_p , Mo_5SiB_2 , может растворяться 2-6 % Ti и 2-3 % Al, а в решётках NiTi и NiTi₂ - 1-4% Al.



Рисунок 6.11 – Микроструктура литого покрытия: m₁/m₂=0/100, a=100g, масса смеси 100 г. Смесь №2 - NiO/CaO₂/Al.

Таблица 6.3 – Состав структурных составляю	щих Ni-Ti-Al на титане, вес. %
--	--------------------------------

N⁰	Ni	Ti	Al	Фазы
1	61-62	27-28	11-12	Ni ₂ AlTi
2	60-62	33-37	3-4	NiTi
3	75-77	23-24	1-1,2	NiTi ₂

Анализ микроструктуры сплава Ni-Ti-Al при большем увеличении и карта распределения элементов, позволил уточнить вид структурных составляющих в сплавах и локализацию элементов в них, рисунок 6.12.



Рисунок 6.12 – Карта распределения элементов в Ni-Ti-Al: m₁/m₂=0/100, а=100g, масса смеси 100 г. Смесь №2 - NiO/CaO₂/Al.

96

6.4 Закономерности формирования состава и структуры литых покрытий при наплавке двухслойными смесями

Для двухслойной наплавки слой из NiO/CaO₂/Al размещали на поверхности титановых цилиндрических образцов, а сверху, вторым слоем, засыпали состав MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃, согласно таблице 6.1. В 1-ой серии экспериментов, при постоянной перегрузке а=100 g, варьировали соотношение масс нижнего и верхнего слоя (M₁/M₂), а во 2-ой серии при постоянном соотношении масс M₁/M₂=50/50 грамм варьировали величину перегрузки от 40 до 500 g. По результатам СЭМ и методами аналитической химии определяли химический и фазовый состав наплавленных слоёв, распределение концентраций элементов по высоте наплавленных образцов, микроструктуру и состав структурных элементов.

6.4.1 Влияние соотношении масс слоёв (М1/М2) на состав и структуру наплавленных образцов двухслойной смесью

Результаты по влиянию соотношения масс слоёв (M_1/M_2) на химический и фазовый состав наплавленных образцов, распределение концентраций элементов по высоте, микроструктуру и состав структурных элементов, полученные методами СЭМ, представлены на рисунке 6.13 и в таблицах 6.4–6.6.



Рисунок 6.13 – Влияние М₁/М₂ на состав наплавленных образцов: а) М₁/М₂ - 75/25; б) М₁/М₂ - 50/50; в) М₁/М₂ - 25/75. Перегрузка а=100g. Масса смесей 100 г.

Из рисунка 6.13 следует, что при двухслойной наплавке формируется трёхзонная структура, 1-собственно покрытие, 2-переходная зона и 3-титановая основа. С изменением соотношения масс слоёв (M_1/M_2) от 75/25 до 25/75 толщина покрытия возрастает от 4 до 8 мм; ширина переходной зоны не меняется и составляет ~ 1 мм, а толщина титановой

основы уменьшается за счёт плавления от 10 мм до ~ 5 мм. В экспериментах по вариации соотношения M₁/M₂ в смеси, было установлено, что:

- содержание Мо, Si и В в покрытии уменьшается от 62 % до 12 %, от 2% до 1% и от 1% до 0,5%, соответственно, содержание Ni и Ti возрастает от 20% и 9% до 45% и 15% вес., соответственно, а Al практически не меняется и составляет 1-2% вес.;

- по данным анализов методами аналитической химии содержание Si и B в покрытии уменьшается от 2 до 1 и от 1 до 0, 5 % вес. (соответственно);

- содержание элементов, входящих в состав покрытий, постоянно по высоте наплавки; аналогично наплавке однослойными смесями;

- в переходной зоне содержание титана возрастает до 100%, а всех других элементов падает до 0.

Вариация соотношения масс слоёв (M₁/M₂) приводит к заметному изменению микроструктуры покрытий, рисунок 6.14. На рисунке визуально можно выделить два структурных элемента- тёмную матрицу и светлые дендриты, распределённые в ней. С ростом M₂ концентрация дендритов уменьшается.



Рисунок 6.14 – Микроструктура литых покрытий: a) M₁/M₂=75/25; б) M₁/M₂=50/50; в) M₁/M₂=25/75. Перегрузка а=100g, масса смеси 100 г.

Анализ микроструктур сплавов при большем увеличении, позволил уточнить вид структурных составляющих в сплавах и локализацию элементов в них, рисунки 6.15-6.17 и таблицы 6.4–6.6.



Рисунок 6.15 – Микроструктура сплава с соотношением масс слоёв M₁/M₂=75/25. Масса смеси 100 г., перегрузка а=100g.

Таблица 6.4 – Состав структурных элементов для $M_1/M_2=75/25$, вес. %

Элементы	1	2	3	4
Мо	83,8-94,3	2,0-2,1	34,0-39,8	7,8-7,9
Ni	1,6-2,1	65,8-66,4	41,5-44,9	6,3-6,4
Ti	2,5-9,4	18,3-18,5	8,3-10,5	79,8-79.9
Si	0,2-4,2	1,5-1,8	8,1-8,2	0,3-0,4
Al	0,6-1,4	11,9-20,1	2,2-2,4	1,2-1,3



Рисунок 6.16 – Микроструктура сплава с соотношением масс слоёв M_1/M_2 =50/50.

Масса смеси 100 г., перегрузка а=100g.

Таблица 6.5 – Состав структурных элементов для M_1/M_2 =50/50, вес. %

Элементы	1	2	3	4
Мо	79,4-95,0	0,7-0,9	1,5-1,7	9,2-14,1
Ni	0,7-0,9	77,4-79,5	67,6-68,9	2,7-4,2
Ti	2,5-16,7	17,1-17,3	20,7-20,8	80,0-85,3
Si	1-3	0,2—0,3	1,0-1,2	0,1-0,2
Al	0,4-0,8	2,8-2,9	7,7-7,9	0,4-0,6



Рисунок 6.17 – Микроструктура сплава с соотношением масс слоёв M₁/M₂=25/75. Масса смеси 100 г., перегрузка а=100g.

Элементы	1	2	3	4
Мо	89,0-90,0	0,2-0,3	0,6-2,1	0,2-0,6
Ni	1,7-1,8	76,-77,0	60,0-62,0	3,3-5,1
Ti	6,2-6,4	22,0-23,0	27,0-34,0	75,0-79,0
Si	0,1 0,2	0,1-0,2	0,3-0,4	0,1-0,2
Al	0,6-0,7	0,8-1,0	3,0-11,0	0,5-0,6
0	0	0	0	17,0-18,0

Таблица 6.6 – Состав структурных элементов для М₁/М₂=25/75, вес. %

В сплаве, полученном из смеси с соотношением масс слоёв $M_1/M_2=75/25$, установлено 4 структурных элемента (далее СЭ). СЭ-1,2,3 и 4, которые отличаются составом, формой и цветом. СЭ -1 сформирован на основе Мо (83,8-94,3 % вес.); СЭ-2 сформирован на основе Ni и Ti (65,8-66,4 и 18,3-18,5 % вес.); СЭ-3 сформирован на основе Мо и Ni (34,0-39,8 и 41,5-44,9 % вес.); СЭ-4 сформирован на основе Ti (79,8 -79,9 % вес.), рисунок 6.15 и таблица 6.4.

В сплаве, полученном из смеси с соотношением масс слоёв M₁/M₂=50/50, СЭ-3 не содержит Мо, а содержание Ті существенно выше, рисунок 6.16 и таблица 6.5.

В сплаве, полученном из смеси с соотношением масс слоёв M₁/M₂=25/75 преобладающей фазой в сплаве является матрица, сформированная из Ni и Ti. Следует отметить, что фаза СЭ-4 сформирована из Ti (75,0-79,0) и O (17,0-18,0) и, по-видимому, является оксидом титана, рисунок 6.17 и таблица 6.6.

100

6.4.2 Влияние перегрузки на состав и структуру наплавленных образцов двухслойной смесью

В второй серии экспериментов при постоянном соотношении масс слоёв $MoO_3/NiO/Al/Si/B/Al_2O_3$ и NiO/CaO_2/Al, $M_1/M_2 = (50/50 \text{ г.})$, изучено влияние перегрузки на структуру наплавленного образца, химический и фазовый состав покрытия и переходной зоны. Перегрузку варьировали от 40 до 500 g.

Было показано, что при изменении (a/g) от 40 до 500 g формируются литые покрытия, прочно сцепленные с титановой основой, рисунок 6.18. Следует отметить формирование вогнутой поверхности при a > 40 g.

На рисунке 6.19 представлены распределения концентраций элементов по высоте, наплавленных образцов, полученных по результатам (СЭМ) при a/g 40, 100, 300 и 500 g. Из графиков следует, что в наплавленном слое содержание элементов постоянно по высоте покрытий для всех образцов. В состав наплавленных слоёв входит титан, единственным источником которого является титановая основа. В переходной зоне содержание титана возрастает до 100 %, а всех других элементов падает до 0. С ростом перегрузки изменяется не только химический состав покрытия, но и его толщина, от 4 до 7 мм. Величина переходной зоны слабо изменяется и составляет ~1 мм.

Величина перегрузки оказывает сильное влияние на содержание титана в наплавленном слое, с ростом перегрузки от 40 до 500 g содержания Ті в покрытии возрастает от ~10 до ~30 % вес. Соответственно, происходит изменение концентраций Мо и Ni. Содержание примесного Al в покрытии практически не меняется и составляет 1-2 % вес. По результатам аналитической химии содержание Si и B в наплавленном покрытии с ростом перегрузки от 40 до 500 g уменьшается от 2,0 до 0,7 и от 0,6 до 0,3 % вес. соответственно.



Рисунок 6.18 – Влияние перегрузки на формирование наплавленного слоя: a) 40g; б) 100g; в) 300g; г) 500g. М₁/М₂=50/50 г.



Рисунок 6.19 – Влияние перегрузки (a/g) на распределение элементов по высоте покрытий: a) 40g; б) 100g; в) 300g; г) 500g. М₁/М₂=50/50 г.

Влияние перегрузки на фазовый состав наплавленных слоёв представлено на рисунке 6.20. Из дифрактограммы, на рисунке 6.20(а), следует, что при перегрузке a=40g в наплавленном слое формируются 2 фазы, с решётками Мо и Ni, а все другие элементы, входящие в состав наплавленного слоя (Si, B, Al, Ti), растворены в них. В интервале перегрузки от 100g до 500g, в связи с ростом содержания Ti в наплавленных слоях, формируются содержащие титан фазы, а именно: Ni₃AlTi, Ni₃Ti и NiTi₂.

Микроструктуры покрытий наплавленных образцов при перегрузках 40, 100, 300 и 500 g при небольшом увеличении представлены на рисунке 6.21. Визуально, наплавленные покрытия двухфазны: в тёмной матрице равномерно распределены светлые дендриты. При a=40g высокодисперсные дендриты формируются ансамблем, а при больших перегрузках - имеют вытянутую древовидную форму с разной ориентацией.

102



Рисунок 6.20 – Влияние перегрузки (a/g) на фазовый состав покрытий: a) a=40g; б) a=100g; в) a=300g; г) a=500g. M₁/M₂=50/50 г.



Рисунок 6.21 – Влияние перегрузки на микроструктуру покрытий: a) a=40g; б) a=100g; в) a=300g; г) a=500g. M₁/M₂=50/50 г.

103

Анализ микроструктур сплавов при большем увеличении и карт распределения элементов, рисунки 6.22-6.29 и таблицы 6.7-6.10 позволил уточнить вид и состав структурных элементов, формирующихся при двухслойной наплавке.



Рисунок 6.22 – Микроструктура покрытия при перегрузке a=40g. Масса смеси 100 г., M₁/M₂=50/50 %.

Элементы	1	2	3	4
Мо	94,9-95,6	1,2-1,4	12,6-25,9	37,4-37,8
Ni	2,3-2,6	80,0-90,0	52,3-85,6	5,3-7,9
Ti	1,0-1,1	10,8-11,6	11,5-12,2	41,2-51,4
Si	0,1-0,2	0,4-0,7	5,2-8,2	0,2-2,5
Al	0,6-0,7	7,0-7,6	2,2-4,3	5,7-12,9

Таблица 6.7 – Состав структурных элементов, вес. %

В сплаве, полученном при перегрузке a=40g из смеси с соотношением масс слоёв $M_1/M_2=50/50\%$ установлено 4 структурных элемента (далее СЭ). (СЭ-1,2,3 и 4), отличающихся составом, формой и цветом, рисунок 6.22 и таблица 6.7. СЭ - 1 сформирован на основе Мо (94,9-95,6 % вес.); СЭ-2 сформирован на основе Ni и Ti (80,0-90,0 и 10,8-11,6 % вес.); СЭ-3 сформирован на основе Ni, Mo, Ti и Si (52,3-85,6,12,6-25,9, 11,5-12,2, 5,2-8,2 % вес.); СЭ-4 сформирован на основе Ti и Mo (41,2-51,4 и 37,4-37,8 % вес.). На рисунке 6.23 представлена локализация в сплаве базовых и примесных элементов.



Mo La1

Ni Ka1



Ti Ka1

Si Ka1







Рисунок 6.24 – Микроструктура покрытия при перегрузке a=100g. Масса смеси 100 г., M₁/M₂=50/50 %.

Элементы	1	2	3	4
Мо	93,5-94,3	0,2-0,4	1,0-1,4	1,2-3,6
Ni	1,8-2,2	77,4-77,6	63,9-71,4	12,8-23,3
Ti	3,2-3,3	19,6-19,8	23,0-23,3	73,6-82,0
Si	0,1-0,2	0,1-0,2	1,2-1,3	0,3-0,5
Al	0,7-0,8	2,3-2,5	10,4-10,6	0,8-1,1

Таблица 6.8 – Состав структурных элементов, вес. %

В сплаве, полученном при перегрузке a=100g из смеси с соотношением масс слоёв $M_1/M_2=50/50\%$, установлено 4 структурных элемента (СЭ-1,2,3 и 4), отличающихся составом, формой и цветом, рисунок 6.24 и таблица 6.8. СЭ -1 сформирован на основе Мо (93,5-94,3 % вес.); СЭ-2 сформирован на основе Ni и Ti (77,4-77,6 и 19,6-16,9 вес.); СЭ-3 сформирован на основе Ni,Ti и Si (63,9-71,4, 23,0-23,3, 1,2-1,3 % вес.); СЭ-4 сформирован на основе Ti и Ni (73,6-82,0 и 12,8-23,3 % вес.). На рисунке 6.25 представлена локализация в сплаве базовых и примесных элементов.





Mo La1

Ni Ka1





Ti Ka1

Si Ka1





O Ka1

Рисунок 6.25 – Карта распределения элементов в покрытии. Перегрузка а=100g, масса смеси 100 г., M₁/M₂=50/50 %.



Рисунок 6.26 – Микроструктура покрытия при перегрузке a=300g. Масса смеси 100 г., M₁/M₂=50/50 %.

Элементы	1	2	3	4
Mo	92,1-92,8	0,5-0,9	0,1-0,2	0,3-0,9
Ni	1,8-2,4	60,3-63,4	76.1-76,3	20,2-32,3
Ti	4,3-4,4	23,6,0-25,2	21,2-22,2	53,9-77,8
Si	0,1-0,2	1,2-1,9	0,1-0,2	0,7-5,2
Al	0,9-1,0	9,3-11,5	1.2-1,3	0,8-2,9

Таблица 6.9 – Состав структурных элементов, вес. %

В сплаве, полученном при перегрузке a=300g из смеси с соотношением масс слоёв M_1/M_2 =50/50%, установлено 4 структурных элемента (СЭ-1,2,3 и 4), отличающихся составом, формой и цветом, рисунок 6.26 и таблица 6.9. СЭ -1 сформирован на основе Мо (92,1-92,8 вес.); СЭ-2 сформирован на основе Ni, Ti и Si (60,3-63,4, 23,6-25,2 и 1,20-1,9 вес.); СЭ-3 сформирован на основе Ni и Ti (76,1-76,3 и 21,2-22,2 % вес.); СЭ-4 сформирован на основе Ti и Ni (53,9-77,8 и 20,2-32,3 % вес.). На рисунке 6.27 представлена локализация в сплаве базовых и примесных элементов.


Mo La1



Ni Ka1



Ti Ka1







Рисунок 6.27 – Карта распределения элементов в покрытии. Перегрузка а=300g, масса смеси 100 г., M₁/M₂=50/50 %.



Рисунок 6.28 – Микроструктура покрытия при перегрузке a=500g. Масса смеси 100 г., M₁/M₂=50/50 %.

Элементы	1	2	3	4
Мо	91,5-96,3	0,2-0,4	1,1-1,3	1,1-3,7
Ni	1,6-2,4	76,4-78,6	63,7-71,6	12,6-23,5
Ti	3,0-3,5	18,6-20,8	22,5-23,8	73,3-82,3
Si	0,1-0,2	0,1-0,3	1,1-1,4	0,2-0,6
Al	0,6-0,9	2,1-2,7	10,2-10,8	0,6-1,3

Таблица 6.10 – Состав структурных элементов, вес. %

В сплаве, полученном при перегрузке а=500g из смеси с соотношением масс слоёв $M_1/M_2=50/50\%$, установлено 4 структурных элемента (СЭ-1,2,3 и 4), отличающихся составом, формой и цветом, рисунок 6.28 и таблица 6.10. СЭ-1 сформирован на основе Мо (91,5-96,3 вес.); СЭ-2 сформирован на основе Ni и Ti (76,4-78,6 и 18,6-20,8 вес.); СЭ-3 сформирован на основе Ni, Ti и Al (63,7-71,6, 22,5-23,8 и 10,2-10,8 % вес.); СЭ-4 сформирован на основе Ti и Ni (73,3-82,3 и 12,6-23,5 % вес.). На рисунке 6.29 представлена локализация в сплаве базовых и примесных элементов.



Mo La1



Ni Ka1



Ti Ka1







Al Ka1



O Ka1

Рисунок 6.29 – Карта распределения элементов в покрытии. Перегрузка а=500g, масса смеси 100 г., M₁/M₂=50/50 %.

6.5 Определение прочности соединения сплава MoNiSiB с титановой основой

Исследование по определению прочности соединения сплава MoNiSiB с титановой основой включает 3 этапа:

- разработку методики центробежной СВС-наплавки сплава на титановый образец, изготовление экспериментальной оснастки и проведение экспериментов по наплавке;

- разработку методики проведения испытаний по определении прочности соединения сплава с титановой основой, изготовление экспериментальной оснастки и проведение экспериментов на установке INSTRON 1195;

- исследование состава и структуры образцов после испытаний, уделяя внимание зоне деформации анализу и механизму отрыва наплавленного слоя.

Схема наплавки сплава MoNiSiB на титановый стержень представлена на рисунке 2.8, глава 2.

Для наплавки использовали двухслойную смесь MoO₃/NiO/Al/Si/B/Al₂O₃ и NiO/CaO₂/Al. Состав слоёв представлен в таблице 6.1. Масса и первого и второго слоя составляет 75 г. Наплавку проводили в графитовой форме диаметром 40 мм. Вид наплавленных образцов представлен на рисунке 6.30. Образцы имели форму «грибков», удобную для определения прочности на отрыв наплавленного сплава от титановой основы на испытательной универсальной машине INSTRON 1195. Оснастка была разработана и применена с учётом специфики выполнения процедуры испытания на разрыв имеющейся в наличии установки.

Вид образца диаметром d=13 мм после разрыва представлен на рисунке 6.31. Разрыв произошёл при нагрузке P=1325 кг. Предел прочности, рассчитанный по формуле σ=P/S составил 10 кг/мм² (100 МПа). Из рисунка видно, что разрыв произошел на "ножке грибка".

Методом СЭМ был проведён анализ зоны разрыва. Макроструктура верхней – части - «шляпки грибка» (а) и нижней части – «ножки грибка» (б) показана для образца №2 после разрыва, рисунок 6.32. Схема послойного анализа приведена на рисунке 6.32(а, б). Из результатов анализа следует, что разрыв произошёл по переходной зоне, что подтверждает график распределения элементов по высоте разрушенного образца представленный на рисунке 6.32в.



Рисунок 6.30 – Наплавленные образцы для испытаний на отрыв: a) m₁=50 г., m₂=50 г.; б) m₁=75 г., m₂=75 г.; в) m₁=75 г., m₂=75 г.



Рисунок 6.31 – Образец №2 после разрыва.



Рисунок 6.32 – Макроструктура верхней (а) и нижней части (б) образца № 2 после разрыва и график распределения элементов по высоте разрушенного образца (в).

6.6 Качественная модель СВС-наплавки на титановые основы

Экспериментальные исследования показали, что для реализации CBC-наплавки и получения слоевых композиционных материалов необходимо, чтобы исходные смеси термитного типа были способны к горению и температура их горения была бы выше температуры плавления керамического и шлакового продуктов, а также металлической основы. В отличие от CBC-наплавки на стальную основу, при CBC-наплавке на титан высокоэкзотермические химические реакции протекают не только в волне горения, но и на поверхности титановой основы, между продуктами горения и материалом основы (титаном).

В процессе СВС-наплавки можно выделить следующие стадии:

1) движение фронта горения по смеси с постоянной скоростью; во фронте происходит химическое превращение исходной смеси, за фронтом формируется высокотемпературный двухфазный расплав продуктов горения, в котором оксидная фаза (Al₂O₃) образует сплошную среду, а капли Mo-Si-B-Ni-Al распределены в ней;

2) сепарация фаз под действием перегрузки, которая приводит к расслоению расплава и накоплению металлического продукта на поверхности основы;

3) теплообмен высокотемпературного двухслойного расплава продуктов горения с металлической основой, вследствие которого расплав охлаждается, а металлическая основа разогревается; результатом разогрева основы являются формирование фронта плавления и расплавление поверхностного слоя основы;

4) активный массообмен и химическое взаимодействие расплава целевого продукта с материалом основы (горение титановой основы);

5) охлаждение, кристаллизация расплава, формирование состава и структуры покрытия.

В результате формируется слой литого композиционного материала, прочно соединенного с титановой основой. Таким образом, в предлагаемом методе слой высокоэкзотермической смеси является не только источником получения керамики, но и источником разогрева и плавления поверхностного слоя основы, что необходимо для соединения керамики с металлической основой.

6.7 Выводы

1. Для реализации центробежной CBC-наплавки Mo-Si-B на титановые основы были разработаны однослойная и двухслойная методики. В 1-ом варианте слой смеси MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ размещали на поверхности титановой пластины, а во 2-ом варианте

между слоем MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ и основой размещали промежуточный слой из смеси NiO/CaO₂/Al.

2. Для однослойной наплавки было показано, что при перегрузке больше 40 g и массе смеси более 80 г в состав покрытия на поверхности титановой пластины диаметром 40 мм формируется литое покрытие из сплава, включающего Мо, Si, B и Ti, распределённое по поверхности титанового образца и прочно сплавленное с титановой основой. Источником титана в покрытии является титановая основа. Для двухслойной наплавки при перегрузке больше 40 g и суммарной массе смеси более 80 грамм в состав литого покрытия дополнительно входит Ni и примесный Al.

3. Методами СЭМ было установлено, что в наплавленном образце формируются 3 зоны: 1-собственно покрытие, 2-переходная зона и 3-слой титановая основа, толщина которой уменьшилась при наплавке. В зоне 1, элементы входящие в состав покрытия Мо, Si, B, Ti и Ni, равномерно распределены по высоте. В зоне 2 концентрации Mo, Si, B, Ti и Ni уменьшаются до 0, а концентрация Ti возрастает до 100 %.

4. С изменением соотношения масс слоёв (М1 и М2) изменяется не только химический состав покрытия, но и его толщина, от 4 мм для М₁=100 г, М₂=0 до 7 мм для М₁=0, М₂=100 г. При этом содержание Ті в покрытии возрастает от 2 до 45 % вес. Величина переходной зоны слабо изменяется и составляет ~1 мм.

5. Увеличение перегрузки, приводит к заметному изменению геометрии и толщины наплавленного слоя, а также его химического состава. Так с ростом перегрузки от 40g до 100g зона 1 наплавленного слоя возрастает от 4 мм до 6 мм, а содержание титана в нём возрастает от 20% до 30%. Следует отметить, что в зоне 1 литого покрытия концентрации Мо, Ni, Ti, Si и примесного Al постоянны. Величина перегрузки не влияет на толщину переходной зоны, которая составляет ~1 мм.

6. При наплавке одним слоем смесью MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ формируется литое покрытие с композиционной структурой, включающей 3 структурных элемента: матрицу на основе молибдена (Mo-70,0-71,8, Ti-2, Si-1-2,2, Al-3,7-3,8, % вес.), светлые округлые включения (Mo-76-77, Ti-1,7-1,9, Si-0,5-0,6, 2,4-2,5, Al-2,4-2,5, % вес.) и тёмные дискретные полосы (Mo-56,6-73,3, Ti-5,7-6,2, Si-3,0-3,7, % вес.). Покрытие, полученное при наплавке одним слоем смесью NiO/CaO₂/Al содержит 4 структурные составляющие: 1-матрицу серого цвета, содержащие никель и титан; 2-светлые включения, кружевной формы, содержащие никель; 3- крупные чёрные прямоугольные включения, содержащие Ni и Al и 4-мелкие чёрные включения, содержащие Al и O.

7. При наплавке двумя слоями MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ и NiO/CaO₂/Al микроструктура покрытия и состав структурных элементов сильно изменяется. Формируется матрица на

основе никеля и титана тёмного цвета, в которой также присутствует Si и примесный Al. В матрице распределены светлые включения (округлые, иглообразные и сложной формы). Из анализа карт распределения элементов и рентгенограмм следует, что они формируются на основе Mo и B.

8. Разработана новая экспериментальная методика определения прочности соединения наплавленного слоя основе Mo-Si-B с титановой основой и изготовлена экспериментальная оснастка. Методом центробежной CBC-металлургии изготовлены образцы для испытаний. Эксперименты на отрыв наплавленного слоя от титановой основы проведены на универсальной испытательной машине INSTRON 1195. Показано, что предел прочности составляет 10 кг/мм² (100 МПа).

ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА (МАССЫ ИСХОДНОЙ СМЕСИ) НА ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Mo-Si-B И Mo-Nb-Si-B

7.1 Синтез крупных слитков Mo-Si-B в стальной форме

В седьмой главе представлены результаты исследований по центробежной СВСметаллургии крупных слитков сплавов Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B. В главах 3 и 4, направленных на исследование закономерностей СВС-металлургии сплавов Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B, эксперименты проводили в лабораторных центробежных установках. В кварцевых и графитовых формах сжигали смеси термитного типа массой от 20 до 150 г.

Для синтеза крупных слитков весом до 1,5 кг использовали периклазовые и стальные (с набивной футеровкой из корунда) формы, позволяющие сжигать до 3 кг смеси. Для синтеза использовали смеси с оптимальным составом, определённые в главах 3 и 4. Для изучения влияния масштабного фактора (масса слитка) на процесс, состав и структуру сплавов использовали опытно-технологическую центробежную установку, предназначенную для сжигания больших масс шихты (до 5 кг).

Для получения крупных слитков Mo-Si-B использовали смеси MoO₃/Al/Si/B + 20% Al₂O₃ при следующем соотношении компонентов: MoO₃-71,6, Al-26,5, Si-1,4, B-0,5 % вес. Смеси массой 2,5 кг сжигали в стальных формах с набивной футеровкой из корунда, при перегрузке 100g. Вид слитка, массой 900 грамм, полученного в стальной форме, представлен на рисунке 7.1.



Рисунок 7.1 – Фотография крупного слитка Mo-Si-B.

Характеристики процесса (скорость горения -u, потеря смеси при горении -η₁ и полнота выхода сплава в слиток -η₂) и химический состав сплава Mo-Si-B, полученный методом аналитической химии, приведены в таблице 7.1.

Характеристики процесса			Химический состав слитка, % вес.				
и, см/с	η ₁ , % вес.	η2, % вес	Мо	Si	В	Al	
5-6	5,5-7	80-85	Ост.	2,1-2,2	0,6-0,7	2-3	

Таблица 7.1 – Характеристики процесса и химический состав крупного слитка

Микроструктура крупного слитка Mo-Si-B при увеличении 10 мкм представлена на рисунке 7.2. Из анализа микроструктуры следует, что сплав имеет композиционную структуру: светлые дендриты, обозначенные цифрой (1), округлой формы содержат преимущественно молибден, а матрица включает светло-серые участки с номером (2) и тёмно-серые участки, обозначенные (3), состоящие из Mo, Si и Al.

По данным рентгенофазового анализа слиток содержит 3 фазы: твёрдый раствор молибдена - Мо_р, Мо₃Si и Мо₅SiB₂, рисунок 7.3.

Детальный анализ структурных составляющих позволил определить содержание элементов в сплаве Mo-Si-B, таблица 7.2. Расчётное содержание элементов в Mo₃Si: Mo-91%, Si-9%, а в Mo₅SiB₂: Mo-91,0%, Si-5,0%, B-4,0 % вес.



Рисунок 7.2 – Микроструктура крупного слитка Mo-Si-B.



Рисунок 7.3 – Рентгенограмма крупного слитка Mo-Si-B.

N⁰	Мо	Si	В	Al	0	Фазы
1	91-92	0,7	-	2,5÷2,6	4,2÷4,7	[Mo, Al] _p
2	89÷90	3,2÷3,7	-	2,9÷3,0	2,1÷3,3	[Mo, Al] ₃ Si
3	88÷90	3,5÷3.9	-	1,5	3,2÷3,6	[Mo, Al] ₅ SiB ₂

Таблица 7.2 – Состав структурных составляющих крупного слитка Mo-Si-B, вес. %

С помощью карты распределения элементов в литом сплаве Mo-Si-B, с характеристиками для проведения синтеза: массой смеси M=2500 грамм, разбавлением составов 80/20 (% вес.) и перегрузкой а=100g, удалось выявить необходимый порядок структурных составляющих, для того, чтобы сравнить эти данные с микроструктурой и рентгенофазовым анализом маленьких образцов, синтезированных в кварцевых стаканчиках. На рисунке 7.4 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии.



Рисунок 7.4 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Si-B: MoO₃/Al/Si/B + 20%(Al₂O₃), масса слитка M=900 г., a=100g.

7.2 Синтез крупных слитков Mo-Nb-Si-B в периклазовом тигле

Для получения крупных слитков Mo-Nb-Si-B использовали смесь MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B + 20% Al₂O₃ при следующем соотношении компонентов MoO₃-68,9, Nb₂O₅-2,4, Al-26,7, Si-1,5, B-0,5 % вес. Смеси массой 1375 грамм сжигали в периклазовой форме, при перегрузке 100g. Вид слитка, массой 500 грамм, представлен на рисунке 7.5.



Рисунок 7.5 – Фотография крупного слитка Mo-Nb-Si-B.

Было установлено, что потери при горении смеси MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B/Al₂O₃ и полнота выхода сплава в слиток мало отличаются от полученных для смеси MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃, вследствие небольшой массы добавки Nb₂O₅/Al.

Характеристики процесса и химический состав сплава Mo-Nb-Si-B, приведены в таблице 7.3.

Таблица 7.3 – Характеристики процесса и химический состав слитка Mo-Nb-Si-B

Характеристики процесса			Химический состав, % вес.				
и, см/с	η ₁ , % вес.	η2, % вес.	Mo	Nb	Si	В	Al
2-3	6-8	70-75	Ост.	3-3,4	2,5-3	0,8-1	4-5

Из сопоставления таблиц 7.1 и 7.3, следует, что химический состав сплава близок к расчётному. В сплаве присутствует примесь алюминия (Al).

Сплав имеет композиционную структуру, в которой светлые округлые дендриты (1) составляют основу сплава, Nb и Si локализуется по границам дендритов, рисунок 7.6.

По данным рентгенофазового анализа крупные слитки, а также слитки массой 20-40 грамм, содержат три фазы: твёрдый раствор молибдена - Mo_p, Mo₃Si и Mo₅SiB₂, рисунок 7.7. Фазы с участием ниобия не обнаружены.



Рисунок 7.6 – Микроструктура крупного слитка Mo-Nb-Si-B.



Рисунок 7.7 – Рентгенограмма крупного слитка Mo-Nb-Si-B.

Таблица 7.4 – Состав	структурных	составляющих крупного	слитка Mo-Nb-Si-B, % вес.
----------------------	-------------	-----------------------	---------------------------

N⁰	Мо	Nb	Si	Al	Фазы
1	94-95	1-1,2	0,7-0,9	1,1-1,2	[Mo, Nb, Si, Al]p
2	87-88	1,5-1,9	6,0-6,1	1,7-1,9	[Mo, Nb, Al] ₃ Si
3	86-87	5,5-5,7	4,8-4,9	0,5-0,7	[Mo, Nb, Al] ₅ SiB ₂

Из сопоставления данных рентгенофазового и микроструктурного анализов сплава можно сделать вывод, что светлые участки (1) являются твёрдым раствором молибдена, сформировавшиеся в виде дендритов округлой формы и распределены в серой матрице, светло-серые зоны под номером (2), которые являются фазой Mo₃Si, а тёмно-серые зоны, обозначенные номером (3) – фазой Mo₅SiB₂.

На рисунке 7.8 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии в виде микроструктур и карты распределения элементов в литом сплаве Mo-Nb-Si-B. Данный анализ позволил установить наличие ниобия и его распределение в сплаве. Из карты следует, что Nb растворён во всех фазах, обнаруженных на рентгенограмме: 1 – (Mo)_p, 2 – (Mo)₃Si, 3 – (Mo)₅SiB₂.



Рисунок 7.8 – Карта распределения элементов в сплаве Mo-Nb-Si-B: MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B + 20% (Al₂O₃), масса слитка M=500 г., a=100g.

Для крупных образцов сплава, полученных в периклазовом тигле, была изучена однородность химического состава по его объёму. Схема анализа и однородность состава по объёму крупного слитка Mo-Nb-Si-B приведена на рисунке 7.9.



Рисунок 7.9 – Схема анализа слитка Mo-Nb-Si-B.

По результатам сканирующей электронной микроскопии, химический состав практически не изменяется по объёму слитка, таблица 7.5.

N⁰	Мо	Nb	Si	Al
1	91,2	2,0	2,7	1,2
2	91,4	2,1	2,7	1,1
3	91,5	2,0	2,8	1,2

Таблица 7.5 – Химический состав в точках 1, 2 и 3, % вес.

Из сопоставления результатов, приведённых в главах 3, 4 и 7 следует, что химический и фазовый состав, макро- и микроструктура слитков Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B массой 20-40 г и массой 0,5-0,9 кг идентичны.

7.3 Выводы

1. Показано, что для сжигания больших масс (до 3-х кг) и смесей MoO₃/Al/Si/B + 20% Al₂O₃ и MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B + 20% Al₂O₃ и получения крупных слитков (до 1,5 кг) Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B методом центробежной CBC-металлургии можно использовать литейные периклазовые тигли и стальные формы с набивной футеровкой из корунда.

2. Экспериментально установлено, что увеличение массы смесей MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ и MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B/Al₂O₃ до 2,5 кг приводит к существенному увеличению полноты выхода целевого продукта в слиток (на 20-30%).

3. В исследованиях было показано, что химических, фазовый состав и микроструктура однородны по объёму крупных слитков.

4. Из сопоставления результатов следует, что химический и фазовый состав, макрои микроструктура слитков Mo-Si-B и Mo-Nb-Si-B массой 20-40 г и массой 0,5-1,5 кг идентичны.

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В экспериментах установлено, что горение высокоэкзотермических смесей $MoO_3/Al/Si/B$, $MoO_3/Nb_2O_5/Al/Si/B$ и $MoO_3/Al/Si/B/Ti/C$ в атмосферных условиях сопровождается интенсивным разбросом продуктов горения, причиной которого является выделение газа из продуктов горения. Введение в смеси "холодного" элементного состава (Mo/Si/B, Mo/Si/B/Nb, Ti/C) и/или инертной добавки (Al₂O₃), а также проведение горения под центробежным воздействием позволяет подавить разброс, реализовать сепарацию целевого продукта (сплава) и шлака (Al₂O₃) в расплаве продуктов горения и получить после охлаждения двухслойный слиток с чётким разделением сплава и шлака.

2. Показано, что с ростом содержания элементного состава или инертной добавки в смеси скорость горения смесей и относительная потеря массы уменьшаются, а затем достигается предел горения; полнота выхода целевых элементов в слиток проходит через максимум. С ростом перегрузки скорость горения смесей возрастает с насыщением, относительная потеря массы уменьшается, и выход в слиток возрастает. По результатам экспериментов определены оптимальные области для получения сплавов Mo-Si-B, Mo-Si-B-Nb, Mo-Si-B-Ti-C, Mo-Ni-Ti-C.

3. По данным рентгенофазового анализа было установлено, что литой сплав Mo-Si-B, содержит 3 фазы – твёрдый раствор молибдена - Mo_p , Mo_3Si и Mo_5SiB_2 . Из сопоставления пиков с максимальной интенсивностью на рентгенограммах следует, что основу сплава составляет фаза твёрдого раствора молибдена, в которой по границам зёрен распределены фазы Mo_5SiB_2 и Mo_3Si . При введении в состав литого сплава ниобия новых фаз не образуется. По результатам СЭМ, Nb растворён в фазах Mo_p , Mo_5SiB_2 и Mo_3Si .

4. Введение Ti+C и TiC в состав литого Mo-Si-B существенно изменяет его фазовый состав и микроструктуру. Микроструктура содержит отличающихся по форме и цвету структурные элементы. Количественный анализ структурных составляющих и рентгенофазовый анализы, позволили установить следующие фазы: Mo_p, Mo₅SiB₂, (Mo)₂C и (Mo)C.

5. Была реализована центробежная СВС-наплавка сплавов Mo-Si-B и Mo-Ni-Si-B на титановые основы, изучены состав и структура покрытия и переходной зоны.

6. При изучении влияния масштабного фактора, показано, что увеличение массы смесей MoO₃/Al/Si/B/Al₂O₃ и MoO₃/Nb₂O₅/Al/Si/B/Al₂O₃ до 2,5 кг приводит к существенному увеличению полноты выхода целевого продукта в слиток (на 20-30%), при этом состав и структура литых сплавов практически не изменяется.

7. Впервые методом центробежной СВС-металлургии получены литые сплавы Мо-Si-B, Mo-Nb-Si-B, с содержанием Si до 3%, B до 1%, Nb до 3,4 % вес., а также сплавы Мо-Si-B-Ti-C и Mo-Ni-Ti-C с содержанием Ti до 5% и C до 2% вес., и осуществлена наплавка Mo-Si-B на титановые основы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мержанов, А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций // Государственный реестр открытий № 287, 1984 (с приоритетом от 05.07.1967).

2. Мержанов, А.Г. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская – Авторское свидетельство СССР № 255221. – 1967 // Бюллетень изобретений. – 1971. – № 10. – С. 1-2.

3. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, Боровинская И.П. // Доклады академии наук СССР. – 1972. – Т. 204. – № 2. – С. 366–369.

4. Merzhanov, A.G. SHS technology / A.G. Merzhanov // Advanced materials journal. – 1992. – Vol. 4 – № 4. – P. 294-295.

5. Merzhanov, A.G. Self-propagating high temperature synthesis: Twenty years of search and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, edited by Z.A. Munir and J.B. Holt. – New York: VCH, 1990. – P. 1-53.

6. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 224 с.

7. Merzhanov, A.G. Who is who in SHS / A.G. Merzhanov. – Chernogolovka: ISMAN Press, 2005. – P. 208.

Filonov, M.P. Industrial Application of SHS Heat-Resistant Materials / M.P. Filonov,
 E.A. Levashov, A.N. Shulzhenko, I.P. Borovinskaya, V.E. Loryan, V.A. Bunin // International
 journal of SHS. – 2000. – Vol. 9. – № 1. – P. 115.

Pampuch, R. Use of SHS-Powders in Synthesis of Complex Ceramic Materials / R.
 Pampuch, L. Stobierski, J. Lis // International journal of SHS. – 2001. – Vol. 10. – № 2. – P.
 201.

10. Мошковский, Е.И, Маслов В.М. Абразивная паста марки КТ на основе СВСкарбида титана. // Рекламный проспект ОИХФ АН СССР и ИПМ АН УССР, Киев-Черноголовка, 1978. – 8 с.

11. Мержанов, А.Г. Теория и практика горения / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. – 31 с.

12. Маслов, В.М. О возможности изготовления твёрдых сплавов марки TH-20 на основе CBC-карбида титана / В.М. Маслов, В.М. Бунин, С.С. Мамын, Ю.А. Гальченко, Л.В. Кустова, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – Черноголовка: ОИХФ Академии наук СССР, 1985. – 28 с.

13. Merzhanov, A.G. Efficiency of the SHS powders and their production method /A.G.
Merzhanov, I.P. Borovinskaya, V.K. Prokudina, N.A. Nikulina // International journal of SHS. –
1994. – Vol. 3. – № 4. – P. 353-370.

14. Амосов, А.П. Получение порошков нитридов и карбонитридов в режиме CBC с использованием неорганических азидов / А.П. Амосов, Г.В. Бичуров, Ю.М. Марков, А.Г. Макаренко // Огнеупоры и технологическая керамика. – М.: Металлургия. – 1997. – №11. – С. 22-26.

15. Бунин, В.М., Микулинская Л.Ф. Безвольфрамовые твёрдые сплавы на основе СВС-порошков. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: сборник статей // Под ред. Ю.М. Максимова. – Томск: Изд-во Томского университета, 1991. – С. 91-99.

16. Мержанов, А.Г. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте /А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Ю.Е. Володин // Доклады академии наук СССР. – 1972. – Т. 206. – № 4. – С. 905-908.

17. Боровинская, И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17 /Боровинская Инна Петровна. – Черноголовка, 1972. – 190 с.

18. Лорян, В.Э., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридной керамики при высоких давлениях газа: дис. ... д-ра техн. наук: 01.04.17 /Лорян Вазген Эдвардович. – Черноголовка, 1995. – 229 с.

19. Боровинская, И.П. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения / И.П. Боровинская, Г.А. Вишнякова, В.М. Маслов, А.Г. Мержанов // Процессы горения в химической технологии и металлургии: сборник статей. – Черноголовка. – 1975. – С. 141-149.

20. Боровинская, И.П. Особенности синтеза СВС-керамики при высоких давлениях газа. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика: сборник статей // Под ред. А.Е. Сычева. – Черноголовка: Изд-во Территория, 2001. – С. 236-251.

21. Мержанов, А.Г. Твёрдый материал / А.Г. Мержанов, В.И. Ратников, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий, В.К. Энман, Е.С. Богородский, Я.А. Шифрин, Н.С. Горячев, А.И. Рябин, Б.Н. Сурнин – Авторское свидетельство СССР № 824677. – 1978 // Бюллетень изобретений. – 1981. – № 37. – С. 1-4.

Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А. Г. Мержанов. Учеб. Пособ. / Под науч. ред. В. Н. Анциферова // М.: Машиностроение, 2007. – 567 с.

23. Левашов, Е.А. Закономерности формирования структуры твердых инструментальных материалов в процессе СВС-компактирования / Е.А. Левашов, Ю.В. Богатов, А.С. Рогачёв, А.Н. Питюлин, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Инж.-физ. журнал. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 558-576.

24. Pitulin, A.P. Gradient Hard Alloys / A.P. Pitulin, Yu.V. Bogatov, A.C. Rogachev // International journal of SHS. – 1992. – Vol. 1. – № 1. – P. 111-118.

25. Питюлин, А.Н. Силовое компактирование в CBC-процессах. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика: сборник статей // Под ред. А.Е. Сычева. – Черноголовка: Изд-во Территория, 2001. – С. 333-353.

26. Столин, А.М. Технологический основы CBC-экструзии / А.М. Столин, А.Г. Мержанов, А.В. Радугин // Инж.-физ. журнал. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 525 – 537.

27. Подлесов, В.В. СВС-экструзия электродных материалов и их применение для электроискрового легирования стальных поверхностей / В.В. Подлесов, А.М. Столин, А.Г. Мержанов // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 63. – № 5. – С. 636-647.

28. Стельмах, Л.С. Реодинамика выдавливания вязких сжимаемых материалов / Л.С. Стельмах, А.М. Столин, Б.М. Хусид // Инженерно-физический журнал. – 1991. – Т. 61. – № 2. – С. 268-276.

29. Мержанов, А.Г. О деформационной структуре тугоплавких материалов, полученных методом СВС-экструзии / А.Г. Мержанов, Ю.Б. Шекк., А.М. Столин, В.В. Подлесов, Ю.А. Гальченко, Т.Н. Шишкина // Доклады академии наук СССР. – 1990. – Т. 310. – № 6. – С. 1366-1370.

30. Бучацкий, Л.М. Высокотемпературная реология СВС материалов materials / Л.М. Бучацкий, А.М. Столин // Инж.-физ. журнал. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 593-604.

31. Столин, А.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошка карбида титана в условиях давления со сдвигом / А.М. Столин, П.М. Бажин, М.И. Алымов, М.В. Михеев // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 6. – С. 547-553.

32. Мержанов, А.Г. Способ соединения материалов / А.Г. Мержанов, И.П.
Боровинская, А.С. Штейнберг, О.А. Кочетов, В.Б. Улыбин, В.В. Шипилов, В.В. Червяков,
С.Н. Макровский – Авторское свидетельство СССР №747661. – 1976. Бюллетень
изобретений. – 1980. – № 26. – С. 1-5.

33. Rabin, B.H. Joining of fiber-reinforced SiC composites by in situ Reaction Method / B.H. Rabin // Materials Science and Engineering. – 1990. – Vol. Al30. – P. 1-5.

34. Shcherbakov, V.A. SHS welding of refractory materials / V.A. Shcherbakov, A.S. Shteinberg // International journal of SHS. – 1993. – Vol. 2. – № 4. – P. 357-369.

35. Штесель, Э.А. Газотранспортные СВС покрытия / Э.А. Штесель, М.В. Курылев, А.Г. Мержанов // Доклады академии наук СССР. – 1986. – Т. 238. – № 5. – С. 55-61.

36. Grigor'ev, Yu.V. SHS coatings / Yu.V. Grigor'ev, A.G. Merzhanov // International journal of SHS. – 1992. – Vol. 1. – № 4. – P. 600-642.

37. Боровинская, И.П., СВС-материалы с градиентным распределением пористости и величины пор / И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов., В.В. Карпов, В.И. Уваров // Наука – производству. – 1997. – № 1. – С. 32-33.

38. Kamynina, O.K. SHS Processing of CoTi Porous Scaffolds for Bone Graft Substitutes
/ O.K. Kamynina, I. Gotman, A.E. Sytschev, S.G. Vadchenko // International Journal of SHS. –
2004. – Vol. 13. – №.4. – P. 301-309.

Камынина, О.К. Высокотемпературный синтез пористых биокомпозитных материалов / О.К. Камынина, С.Г. Вадченко, А.Е. Сычев, Е.А. Крылова, И.Г. Плащина, И.И. Селезнева, Г.А. Давыдова, А.А. Иванов. Сборник статей: «Биокерамика в медицине».
 М.: 2006. – С. 85-89.

40. Бекетов, Н.Н., Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими: дис. ... д-ра. техн. наук: / Бекетов Николай Николаевич, Харьков, 1865.

41. Лякишев, Н.П. Алюминотермия/ Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко, С.И. Лаппо. – М.: Металлургия, 1978. – 424 с.

42. Мержанов, А.Г. Способ получения тугоплавких неорганических материалов / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий – Авторское свидетельство СССР № 617485. – 1975 // Бюллетень изобретений. – 1978. – № 28. – С. 1-4.

43. Мержанов, А.Г. Способ получения тугоплавких неорганических материалов /
 А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий // Патент Великобритании № 1497025. – 1978.

44. Мержанов, А.Г. Способ получения тугоплавких неорганических материалов /
 А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий // Патент Франции №
 2317253. – 1978.

45. Мержанов, А.Г. Способ получения тугоплавких неорганических материалов /
 А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий // Патент Канады № 1058841. – 1979.

46. Мержанов, А.Г. Способ получения тугоплавких неорганических материалов /
 А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий // Патент ФРГ № 2628578. – 1980.

47. Мержанов, А.Г. Способ получения тугоплавких неорганических материалов /
 А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий // Патент Австрии №
 374160. – 1984.

48. Мержанов, А.Г. Способ получения тугоплавких неорганических материалов /
 А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий // Патент Италии № 1063627. – 1985.

49. Мержанов, А.Г. Способ получения тугоплавких неорганических материалов /
 А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская, Ф.И. Дубовицкий // Патент Японии №
 1294928. – 1986.

50. Мержанов, А.Г. Способ получения литых двухслойных труб / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, Качин А.Р., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А. – Авторское свидетельство СССР № 725326. – 1977 // Бюллетень изобретений. – 1993. – № 41-42. – С. 1-5.

51. Мержанов, А.Г. Способ получения литых двухслойных труб / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, Качин А.Р., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А. // Патент США № 4217948. – 1980.

52. Мержанов, А.Г. Способ получения литых двухслойных труб / А.Г. Мержанов,
В.И. Юхвид, Качин А.Р., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А. // Патент ФРГ № 2837688. –
1978.

53. Мержанов, А.Г. Способ получения литых двухслойных труб / А.Г. Мержанов,
В.И. Юхвид, Качин А.Р., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А. // Патент Франции № 2401771. – 1978.

54. Мержанов, А.Г. Способ получения литых двухслойных труб / А.Г. Мержанов,
В.И. Юхвид, Качин А.Р., Боровинская И.П., Вишнякова Г.А. // Патент Италии № 1104078.
– 1985.

55. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская // Доклады академии наук СССР. – 1980. – Т. 255. – № 1. – С. 120-124.

56. Юхвид, В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических материалов и изделий: дис. ... д-ра. техн. наук: 01.04.17/ Юхвид Владимир Исаакович. – Черноголовка, 1990. – 439 с.

57. Гордополова, И.С. Влияние давления на состав конденсированных и газообразных продуктов горения в системах оксид метала – алюминий / И.С. Гордополова, А.А. Ширяев, В.И. Юхвид. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1989. – 18 с.

58. Санин, В.Н. Влияние массовых сил на автоволновые процессы и создание центробежных СВС-технологий: дис. ... д-ра. техн. наук: 01.04.17/Санин Владимир Николаевич. – Черноголовка, 2007. – 306 с.

59. Горшков, В.А. Получение литой керамики и композиционных материалов методами СВС – металлургии под давлением газа: дис. ... д-ра. техн. наук: 01.04.17/Горшков Владимир Алексеевич. – Черноголовка, 2010. – 321 с.

60. Мержанов, А.Г., Юхвид В.И. СВС-процессы получения высокотемпературных расплавов и литых материалов. Аналитический обзор. – М.: ГКНТ СССР, 1989. – 102 с.

61. Юхвид, В.И. Технологические варианты и оборудование в СВС-металлургии / В.И. Юхвид, В.И. Ратников. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1989. – 23 с.

62. Yukhvid, V.I. Modifications of SHS processes / V.I. Yukhvid // Pure and Appl. Chem. – 1992. – Vol. 64. – № 7. – P. 977–988.

63. Носов, Н.В. Абразивные СВС-материалы и инструменты / Н.В. Носов, Б.А. Кравченко, В.И. Юхвид, В.Л. Китайкин. – Самара: Самарский государственный технический университет, 1997. – 362 с.

64. Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учебное пособие / Е.А. Левашов, А.С. Рогачёв, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – М.: МИСИС, 2011. – 378 с.

65. Юхвид, В.И. Материалообразующие высокоэкзотермические процессы: металлотермия и горение систем термитного типа: монография / В.И. Юхвид, Ю.В. Левинский; под общ. ред. М.И. Алымова. – М.: РАН, 2021. – 376 с.

66. Качин, А.Р. Закономерности формирования состава и микроструктуры литого твёрдого сплава на основе сложного титано-хромового карбида в СВС-процессах / А. Р. Качин, В. И. Юхвид, Г. А. Вишнякова // Сборник трудов: "Проблемы технологического горения". – Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981. – Т. 2. – С. 22-25.

67. Юхвид, В.И. СВС литых твёрдых сплавов на основе карбида вольфрама / В.И.
Юхвид, В.Ю. Постников, Г.А. Вишнякова, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. –
Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984. – 52 с.

68. Vlasov, P.A. Shock-tube study of the formation of iron, carbon, and iron–carbon binary nanoparticles: experiment and detailed kinetic simulations / P.A. Vlasov, G.L. Agafonov, D.I. Mikhailov, V.N. Smirnov, A.M. Tereza, I.V. Zhiltsova, A.E. Sychev, A.S. Shchukin, D.N. Khmelenin, A.N. Streletskii, A.B. Borunova & S.V. Stovbun // Combustion science and technology. – 2019. – Vol. 191. – No.2. – P. 243–262.

69. Агафонов, Г.Л. Образование частиц сажи при пиролизе и окислении алифатических и ароматических углеводородов: эксперименты и детальное кинетическое моделирование / Г.Л. Агафонов, И.В. Билера, П.А. Власов, Ю.А. Колбановский, В.Н. Смирнов, А.М. Тереза // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 8. – С. 21–29.

70. Юхвид, В.И. Структурная динамика систем окисел металла–алюминий–углерод в процессах горения и химического превращения: сборник статей: «Проблемы структурной макрокинетики». – Черноголовка: ИСМ АН СССР, 1991. – С. 108-123.

71. Odawara, O. Composites by a thermite process induced in a centrifuge / O. Odawara // Ann. Rep. Gov. Ind. Techn. Research Institutes Tohoku. – 1980. – Vol. 11. – P. 53–55.

72. Wojcicki, S. Aplication of combustion synthesis to cutting tool material production / S. Wojcicki // In proc. Of the first US-Japanese workshop on combustion synthesis. – Tokyo, 1990. – P. 181–188.

73. Zhang, S.G. The research, application and manufacturing of steel – ceramic composite pipe produced by SHS reaction in China / S.G. Zhang, X.X. Zhou // In proc. 4th International symposium on SHS. – Toledo, 1997. – P. 63.

74. Каратасков, С.А. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил / С.А. Каратасков, В.И. Юхвид, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1985. – № 6. – С. 41-43.

75. Юхвид, В.И. Влияние конвективного движения в волнах горения гетерогенных систем на структуру пламени в условиях естественной и искусственной гравитации / В.И. Юхвид // Физика горения и взрыва. – 2009. – № 4. – С. 86-92.

76. Merzhanov, A.G., Yukhvid V.I. The self-propagating high temperature synthesis in the field of centrifugal forces. Proceedings of the First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis. Tokyo National Research Institute for Metals, 1990. – P. 1-22.

77. Санин, В.Н. Горение термитных систем при ортогональной ориентации векторов перегрузки и скорости горения / В.Н. Санин, С.Л. Силяков, В.И. Юхвид // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34. – № 1. – С. 57-60.

78. Юхвид, В.И. Влияние массовой силы на закономерности горения системы Ni-Al
/ В.И. Юхвид, В.Н. Санин, С.Л. Силяков, Т.И. Игнатьева // Физика горения и взрыва. –
1998. – Т. 34. – № 1. – С. 34-38.

79. Левашов, А.Е. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учебное пособие/А.Е. Левашов, А.С. Рогачёв, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: БИНОМ, 1999. – 176 с.

80. V.I. Yukhvid, V.N. Sanin, and A.G. Merzhanov. The Influence of High Artificial Gravity on SHS Processes. Proceedings of Processing by Centrifugation. Edited by L.L. Regel and W.R. Wilcox. – New York: Kluwer Academic, 2001. – P. 185-200.

81. Yukhvid, V.I. Self-propagating high temperature synthesis of oxide and composite materials under centrifugal forces / V.I. Yukhvid, V.N. Sanin, M.D. Nersesyan, D. Luss // Int. journal of SHS. -2002. - Vol. 11. - N 1. - P. 65-79.

82. Yukhvid, V.I. Technology of SHS casting / V.I. Yukhvid // Proceedings of SHS-Temperature Synthesis of Materials. Combustion Science and Technology Book Series. New-York Taylor and Francis. – 2002. – Vol. 5. – P. 238-253.

83. Санин, В.Н. Центробежная СВС-технология литых электродов для заварки технологических отверстий и дефектов в деталях ГТД / В.Н. Санин, В.И. Юхвид // Труды Всероссийской конференции "Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов". – Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 2002. – С. 347-351.

84. Kachin, A.R. SHS of cast composite materials and pipes in the field of centrifugal forces /A.R. Kachin, V.I. Yukhvid//International Journal of SHS. – 1992. – Vol. 1. – № 1. – P. 168-171.

85. Мержанов, А.Г. Интерполяционная диагностика микрогравитационных эффектов при протекании процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях искусственной гравитации / А.Г. Мержанов, В.И. Ратников, В.Н. Санин, С.Л. Силяков, В.И. Юхвид // Доклады АН. – 1997. – Т. 353. – № 2. – С. 180-182.

86. V.I. Yukhvid, S.L. Silyakov, V.N. Sanin, A.G. Merzhanov. The effect of gravity on SHS of foam materials. In proc. of the joint 10th European and 6th Russian Symposium on physical sciences in microgravity. – Moscow. – 1997. – Vol. 1. – P. 397-400.

87. Мержанов, А.Г. Об особенности структурообразования в процессах горения высококалорийных металлотермических составов в невесомости / А.Г. Мержанов, В.Н. Санин, В.И. Юхвид // Доклады академии наук. – 2000. – Т. 371. – № 1. – С. 38-41.

88. Мержанов, А.Г. Влияние микрогравитации на Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, А.С. Рогачёв, Э.Н. Руманов, В.Н. Санин, А.С. Сычев, В.А. Щербаков, В.И. Юхвид // Космические исследования. – 2001. – Т. 39. – № 2. – С. 226-240.

89. Санин, В.Н. Влияние микрогравитации на состав СВС-продуктов смеси NiO-Ni-Al-WC / В.Н. Санин, В.И. Юхвид, А.Е. Сычёв, Н.В. Сачкова, М.Ю. Ширяева // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 635-644. 90. Блошенко, В.Н., Бокий В.А., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Самоочистка СВС-карбида титана от примесного кислорода // Физика горения и взрыва. – 1984. – № 6. – С. 90-94.

91. Мержанов, А.Г. Способ получения изделий из пористых композиционных материалов /А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.Н. Блошенко, В.А. Бокий – Авторское свидетельство № 1266071. – 1984 //Бюллетень изобретений. – 1993. – № 41-42. – С. 6.

92. Sanin, V.N. The influence of high- temperature melt infiltration under centrifugal forces on SHS processes in gasless systems / V.N. Sanin, V.I. Yukhvid, A.G. Merzhanov // International Journal of SHS. – 2002. – Vol. 11. – $N_{\rm P}$ 1. – P. 31-43.

93. Юхвид, В.И. Высокотемпературные гидродинамические явления в жидкофазных и гибридных СВС-процессах/В.И. Юхвид, В.Н. Санин//Труды Всероссийской конференции "Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов". – Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 2002. – С. 532-537.

94. Санин, В.Н. Инфильтрация расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах / В.Н. Санин, В.И. Юхвид // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 3. – С. 305-313.

95. Юхвид, В.И. Динамическое взаимодействие высокотемпературного многофазного расплава с металлической основой / В.И. Юхвид. – М.: Известия АН СССР. Металлы. – 1988. – № 6. – С. 1-17.

96. Yukhvid, V.I. Centrifugal SHS surfacing of the Refractory Inorganic Materials / V.I. Yukhvid, A.R. Kachin, G.V. Zakharov // International Journal of SHS. – 1994. – Vol. 3. – № 4. – P. 321-332.

97. Юхвид, В.И. Создание защитных покрытий методами СВС-металлургии / В.И. Юхвид // Наука производству. – 1998. – № 8. – С. 52-56.

98. Yukhvid, A.V. The melt spreading along the substrate surface of in the course of SHS-surfacing / A.V. Yukhvid, A.M. Stolin, V.I. Yukhvid, L.S. Stelmakh // International Journal of Applied mechanics and engineering. – 2001. – Vol. 6. – N_{2} 1. – P. 107-116.

99. Андреев, Д.Е. Исследование процессов горения высококалорийной термитной смеси на поверхности титановой основы / Д.Е. Андреев, Д.М. Икорников, В.И. Юхвид, В.Н. Санин // Физика горения и взрыва. – 2017. – Т. 53. – № 5. – С. 93-98.

100. Юхвид, В.И. Структурная динамика систем окисел металла-алюминий углерод в процессах горения и химического превращения. Сборник трудов: "Проблемы структурной макрокинетики". – Черноголовка: ИСМАН СССР, 1991. – С. 108-123. 101. Yukhvid, V.I. Combustion processes forming high - temperature melts / V.I Yukhvid // Joint meetings of the Soviet and Italian sections of the combustion institute. Tacchi-Editore. – 1990. – P. 185-188.

102. Юхвид, В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах / В.И. Юхвид. – М.: Известия АН СССР. Металлы. – 1980. – № 6. – С. 61-64.

103. Gordopolova, I.S. Formation of composition structure under gravity-induced phase separation and heat transfer in the system of high-temperature melt -metal substrate. Part 1 / I.S. Gordopolova, T.P. Ivleva, K.G. Shkadimskii, V.I. Yukhvid // International journal of SHS. – 1999. – Vol. 8. – N_{2} 2. – P. 137-151.

104. Каблов, Е.Н. Авиационные материалы: научно-технический сборник/ под редакцией Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2007. – 438 с.

105. Логунов, А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин / А.В. Логунов. – Рыбинск: Газотурбинные технологии, 2017. – 854 с.

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

107. Xinhua, W. Review of alloy and process development of TiAl alloys / W. Xinhua // Intermetallics. – 2006. – Vol. 14. – № 10–11. – P. 1114-1122.

108. Колобов, Ю.Р. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением: монография/ Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов, Н.А. Конева, К.Б. Поварова, Г.П. Грабовецкая, В.П. Бунтушкин, О.А. Базылева, С.А. Мубоэджян, С.А. Будиновский; под научной редакцией Е.Н. Каблова и Ю.Р. Колобова. – М.: Издательский дом МИСИС, 2008. – 328 с.

109. Subramanian, P.R. Advanced intermetallic alloys: Beyond gamma titanium aluminides / P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, M.A. Stucke // Materials science and engineering. – 1997. – Vol. A239-A240. – P. 1-13.

110. Huang, S.C. Gamma TiAl and its Alloys / S.C. Huang, J.C. Chesnutt // Intermetallic Compound. – 1994. – Vol. 2. – P. 73–88.

111. Imaev, V.M. State-of-art and prospects for γ-TiAl alloys / V.M. Imaev, P.M. Imaev,
T.I. Oleneva // Journal Pis'ma Materials. – 2011. – Vol. 1. – P. 25-31.

112. Toshimitsu, T. Development of a TiAl turbocharger for passenger vehicles / T. Toshimitsu // Materials Science and Engineering A. – 2002. – Vol. 329–331. – P. 582–588.

113. Портной, К.И. Конструкционные сплавы на основе интерметаллида Ni3A1 /
 К.И. Портной, В.П. Бунтушкин, О.Д. Мелимевкер // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1981. – № 6. – С. 1–12.

114. Appel, F. Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology / F. Appel,J.D.H. Paul, M. Oehring // New York: Wiley–VCH. – 2011. – P. 745.

115. Drawin, S. Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications / S. Drawin, J.F. Justin // The Onera Journal AerospaceLab. – 2011. – № 3.
– P. 1-14.

116. Карпов, М.И. Структура и механические свойства жаропрочного сплава системы Nb-Si эвтектического состава, полученного методами направленной кристаллизации / М.И. Карпов, В.И. Внуков, В.П. Коржов, Т.С. Строганова, И.С. Желтякова, Д.В. Прохоров, И.Б. Гнесин, В.М. Кийко, Ю.Р. Колобов, Е.В. Голосов, А.Н. Некрасов // Деформация и разрушение материалов. – 2012. – № 12. – С. 2-8.

117. Строганова, Т.С. Влияние титана и молибдена на структуру и механические свойства in-situ композита на основе системы ниобий-кремний / Т.С. Строганова, М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, И.С. Желтякова, И.Б. Гнесин, И.Л. Светлов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – № 9. – С. 1302-1306.

118. Карпов, М.И. Влияние содержания кремния на микроструктуру и механические свойства сплава на основе системы ниобий-кремний / М.И. Карпов, В.И. Внуков, Т.С. Строганова, Д.В. Прохоров, И.С. Желтякова, Б.А. Гнесин, В.М. Кийко, И.Л. Светлов// Известия РАН. Серия физическая. – 2019. – Т. 83. – № 9. – С. 1353–1361.

119. Светлов, И.Л. Высокотемпературная ползучесть in-situ композитов системы Nb-Si / И.Л. Светлов, М.И. Карпов, Т.С. Строганова, Д.В. Зайцев, Ю.В. Артеменко // Деформация и разрушение материалов. – 2019. – № 11. – С. 2-6.

120. Волосова, М.А. Пути оптимизации процесса селективного лазерного плавления при помощи выбора стратегии обработки лазерным лучом / М.А. Волосова, А.А. Окунькова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – № 4. – С. 587-591.

121. Yadroitsev, I.A., Smurov I.Yu. Selective laser melting technology: From the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape // Physics Procedia. $-2010. - Vol. 5. - N \ge 2. - P. 551-560.$

122. Doubenskaia, M. Comprehensive Optical Monitoring of Selective Laser Melting/ M. Doubenskaia, M. Pavlov, S. Grigoriev, E. Tikhonova, I. Smurov // JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering. – 2012. – Vol. 7. – № 3. – P. 236-243.

123. Yadroitsev, I. Factor analysis of selective laser melting process parameters and geometrical characteristics of synthesized single tracks / I. Yadroitsev, I. Yadroitseva, Ph. Bertrand, I. Smurov // Rapid Prototyping Journal. – 2012. – Vol. 18. – № 3. – P. 201-208.

124. Yadroitsev, I. Use of track/layer morphology to develop functional parts by selective laser melting / I. Yadroitsev, P. Bertrand, I. Smurov, G. Antonenkova, S. Grigoriev // Journal of laser applications. -2013. - Vol. 25. - No 5. - P. 052003.

125. Schleifenbaum, H. Individualized production by means of high-power Selective Laser Melting / H. Schleifenbaum, W. Meiners, K. Wissenbach, C. Hinke // CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology. $-2010. - Vol. 2. - N_{2} 3. - P. 161-169.$

126. Matilainen, V. Characterization of process efficiency improvement in Laser Additive Manufacturing / V. Matilainen, H. Piili, A. Salminen, T. Syvänen, O. Nyrhilä // Physics Procedia. – 2014. – Vol. 56. – P. 317-326.

127. Каблов, Е.Н. Металлопорошковые композиции жаропрочного сплава ЭП648 производства ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ в технологиях селективного лазерного сплавления, лазерной газопорошковой наплавки и высокоточного литья полимеров, наполненных металлическими порошками / Е.Н. Каблов, А.Г. Евгенов, О.Г. Оспенникова, Б.И. Семенов, А.Б. Семенов, В.А. Королев // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2016. – № 9. – С. 62-80.

128. Юхвид, В.И. Высокотемпературные жидкофазные CBC - процессы: новые направления и задачи / В.И. Юхвид // Цветная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 62-78.

129. Юхвид, В.И. Синтез композиционных материалов на основе силицидов ниобия методами СВС-металлургии / В.И. Юхвид, М.И. Алымов, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, Н.В. Сачкова // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 12. – С. 1347-1354.

130. Санин, В.Н. Центробежная СВС-металлургия литых сплавов на основе алюминида никеля, высоколегированных бором / В.Н. Санин, Д.М. Икорников, В.И. Юхвид, Е.А. Левашов // Цветные металлы. – 2014. – № 11. – С. 83-88.

131. Yukhvid, V.I. Centrifugal SHS of cast Ti–Al–Nb–Cr Alloys / V.I. Yukhvid, D.E. Andreev, V.N. Sanin, Zh.A. Sentyurina, Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov // International journal of SHS. – 2015. – Vol. 24. – № 4. – P. 176-180.

132. Зайцев, А.А. Получение литых электродов из наномодифицированного высокобористого сплава на основе алюминида никеля для изготовления сферических гранул методом центробежного распыления / А.А. Зайцев, Ж.А. Сентюрина, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов, В.Н. Санин, В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, М.А. Михайлов, Ю.Ю. Капланский // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – № 4. – С. 15-24.

133. Sanin, V. Structural Heredity of Alloys Produced by Centrifugal SHS: Influence of Remelting Temperature / V. Sanin, Yu. Anikin, V. Yukhvid, M. Filonov // International journal of SHS. – 2015. – Vol. 24. – № 4. – P. 210-214.

134. Санин, В.В. Получение литых шихтовых заготовок из сплава на основе алюминида никеля с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и методов электрометаллургии / В.В. Санин, М.Р. Филонов, В.И. Юхвид, Ю.А. Аникин, А.М. Михайлов // Перспективные материалы. – 2016. – № 8. – С. 74-83.

135. Böning, M. Assessment of the High Temperature Deformation Behavior of Molybdenum Silicide Alloys / M. Böning, H. Kestler, J. Freudenberger, S. Drawin // Materials Science and Engineering A. – 2007. – Vol. 463. – P. 216-223.

136. Jéhanno, P. Assessment of a Powder Metallurgical Processing Route for Refractory Metal Silicide Alloys / P. Jéhanno, M. Heilmaier, H. Kestler, M. Böning, A. Venskutonis// Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – Vol. 36A. – P. 515-523.

137. Berczik, D.M. Method for Enhancing the Oxidation Resistance of a Molybdenum Alloy, and a Method of Making a Molybdenum Alloy. US Patent 5,595,616, 1997.

138. Погожев, Ю.С. Синтез высокотемпературной керамики на основе Mo5SiB2 в режиме горения / Ю.С. Погожев, А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов, А.В. Новиков, Т.А. Свиридова, Н.А. Кочетов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 3. – С. 54-60.

139. Левашов, Е.А. Особенности горения в системе Мо-Si-B. Часть 1. Механизм и кинетика / Е.А. Левашов, Ю.С. Погожев, А.Ю. Потанин, Н.А. Кочетов, Д.Ю. Ковалев, Н.В. Швындина, Т.А. Свиридова, А.Н. Тимофеев // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 4. – С. 19–31.

140. Levashov, E.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation / E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – № 5. – P. 6541–6552.

141. Потанин, А.Ю. Получение керамических материалов в системах Mo-Si-B и Cr-Al-Si-B методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Потанин Артём Юрьевич. М., 2014. – 143 с.

142. Kim, J. Effect of Ti addition on density and microstructure development of MoSiBTiC alloy /J. Kim, K. Yoshimi, H. Katsui, T. Goto // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2015. – Vol. 1760. – P. 1-6.

143. Nakamura, J. Characterization of Mo/Mo2C interface in MoSiBTiC alloy / J. Nakamura, D. Kanekon, K. Yoshimi // Materials Letters. – 2016. – Vol. 180. – P. 340–343.

144. Moriyama, T. Room-temperature fracture toughness of MoSiBTiC alloys / T. Moriyama, K. Yoshimi, M. Zhao, T. Masnou, T. Yokoyama, J. Nakamura, H. Katsui, T. Goto // Intermetallics. – 2017. – № 84. – P. 92-102.

145. Higashi, M. Powder property, microstructure, and creep behavior of a P/M Mo-Si-B based alloy / M. Higashi, T. Ozaki // Materials and Design. – 2021. – № 198. – P. 109351.

146. Esparza, A. Mechanically activated combustion synthesis of molybdenum borosilicides for ultrahigh-temperature structural applications / A. Esparza, E. Shafirovich // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 670. – P. 297-305.

147. Vdovin, Yu.S. Centrifugal SHS Surfacing of Titanium Substrate with MoSiB / Yu.S. Vdovin, D.E. Andreev, and V.I. Yukhvid // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2021. – Vol. 30. – № 4. – P. 269–270.

148. Yukhvid, V.I. Cast MoSiBTiC composites by metallothermic SHS: influence of Ti and C dopants / V.I. Yukhvid, Yu.S. Vdovin, D.E. Andreev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2021. – Vol. $30. - N \ge 3. - P. 153-158$.

149. Andreev, D. «Mo-Nb-Si-B Alloy: Synthesis, Composition, and Structure» / Dmitrii Andreev, Yurii Vdovin, Vladimir Yukhvid and Olga Golosova // Metals. – 2021. – Vol. 11. – P. 803.

150. Андреев, Д.Е. Центробежный автоволновой синтез композиционных материалов Мо–Si–B / Д.Е. Андреев, Ю.С. Вдовин, В.И. Юхвид, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалев // Химическая физика. – 2020. – Том 39. – № 3. – С. 24–28.

151. Andreev, D.E. Centrifugal SHS-Metallurgy of Composite Materials Mo–Si–B / D.E. Andreev, Yu.S. Vdovin, V.I. Yukhvid et al. // Russ. J. Phys. Chem. B – 2020. – Vol. 14. – P. 261–265.

152. Андреев, Д.Е. Формирование состава и структуры в процессе СВСметаллургии композиционных материалов на основе Мо, легированных Nb, Si и B. / Д.Е. Андреев, Ю.С. Вдовин, В.И. Юхвид, Н.В. Сачкова, Т.И. Игнатьева, И.Д. Ковалев // Неорганические Материалы. – 2020. – Том 56. – № 12. – С. 1336–1341.

153. Andreev, D.E. Tailoring the Composition and Structure of Nb-, Si-, and B-Doped Mo-Based Composite Materials in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Metallurgy Process / D.E. Andreev, Yu.S. Vdovin, V.I. Yukhvid, N.V. Sachkova, T.I. Ignat'eva, and I.D. Kovalev // Inorganic Materials. – 2020. – Vol. 56. – №. 12. – P. 1265–1270.

154. Vdovin, Yu.S. Dispersion Strengthened Mo-Based Cast Composite by Centrifugal SHS / Yu.S. Vdovin, D.E. Andreev, and V.I. Yukhvid // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2020. – Vol. 29. – № 1. - P. 49–51.

155. Vdovin, Yu.S. Mo-Based Composites Reinforced with Nb, Si, and B by Metallothermic SHS under Artificial Gravity / Yu.S. Vdovin, D.E. Andreev and V.I. Yukhvid // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2019. – Vol. 28. – \mathbb{N}_{2} 4. – P. 274–275.

ПРИЛОЖЕНИЕ

