

## Obtaining the Composite MoB Material by Means of Force SHS Compacting with Preliminary Mechanical Activation of Mo–10 % B Mixture

E. N. EREMINA, V. V. KURBATKINA, E. A. LEVASHOV, A. S. ROGACHEV and N. A. KOCHETOV

УДК 621.763:669.295:678.029.3

### Получение композиционного материала MoB методом силового СВС-компактирования с применением предварительного механического активирования исходной смеси Mo–10 % В

Е. Н. ЕРЕМИНА, В. В. КУРБАТКИНА, Е. А. ЛЕВАШОВ, А. С. РОГАЧЕВ, Н. А. КОЧЕТОВ

Научно-учебный центр СВС Московского государственного института стали и сплавов и Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Ленинский проспект, 4, Москва 119049 (Россия)

E-mail: vvkurb@mail.ru

#### Аннотация

Исследована реакционная способность шихты Mo–10 % В, изучено влияние параметров механического активирования на тепловыделение, удельную поверхность, структуру порошков, энергию активации процесса горения, скорость тепловыделения, температуру и скорость горения. Показано, что активирование в оптимальных режимах увеличивает реакционную способность низкотемпературной смеси Mo–10 % В. По технологии силового СВС-компактирования получена многослойная композиционная мишень для магнетронного распыления. Установлено, что плотность и твердость синтезированного материала в случае применения предварительной механической активации увеличиваются.

#### ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов повышения рабочих характеристик материала является нанесение тугоплавких покрытий. В качестве защитных покрытий представляется интересным использование боридов молибдена MoB и Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> и их соединения с азотом Mo–B–N.

Для расширения областей применения получаемых методами ионно-плазменного и магнетронного распыления сложных многокомпонентных покрытий необходима разработка новых композиционных катодов. Сравнительно высокая химическая активность Mo и В затрудняет получение химически чистых боридов молибдена из-за загрязнения продуктами побочных реакций и примесями. Метод

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет объединить в одну стадию синтез тугоплавкого материала заданного состава, обеспечивая при этом требуемую чистоту продукта, и получение композиционной мишени магнетронного распыления с высокой плотностью, прочностью, однородностью структуры и необходимыми габаритами. Низкое содержание примесей в материалах, полученных по технологии СВС, достигается благодаря эффекту самоочистки продуктов синтеза в волне горения [1].

Проведение СВС-процесса в слабо экзотермических смесях, к которым относится исследуемая система Mo–10 % В (тепловой эффект реакции <1 кДж/г), требует определенных приемов, увеличивающих реакционную

способность шихты и обеспечивающих протекание процесса горения в стационарном режиме. Одним из эффективных способов интенсификации твердофазных реакций является механическое активирование (МА) смеси твердых реагентов в энергонагруженных аппаратах (планетарных мельницах) [2–5], благодаря которому создаются благоприятные условия для взаимодействия между компонентами смеси. Особенность данной системы заключается в низкой адиабатической температуре горения ( $T_{ад}$ ), равной 2310 К [6], что ниже температуры плавления молибдена (2898 К) и бора (2473 К), поэтому при  $T_0 = T_{комн}$  синтез должен проходить в режиме твердофазного горения. Однако, как показано в работах [7, 8], химическое взаимодействие в системе молибден – бор нельзя считать полностью твердофазным и безгазовым, поскольку во фронте горения и в зоне прогрева присутствуют пары субоксидов молибдена  $MoO_3$  и бора  $B_2O_2$  (из-за наличия в исходных порошках растворенного и адсорбированного кислорода), которые оказывают заметное влияние на кинетику массопереноса реагентов и формирование реакционной поверхности. Ускорить массоперенос от одного компонента к другому для случая твердофазных реакций можно за счет уменьшения размеров реагирующих частиц в результате механического воздействия. В процессе МА, с одной стороны, меняется морфология порошка, увеличивается реакционная поверхность, с другой – умножается количество дефектов структуры, в результате чего возрастает средняя величина поглощенной энергии, а это, в свою очередь, приводит к росту реакционной способности. Все это способствует снижению активационных барьеров при протекании реакций.

Цель настоящей работы – изучение влияния режимов МА исходных реагентов на реакционную способность смеси  $Mo-10\% B$ , определение оптимальных режимов активирования, при которых шихта проявляет максимальную реакционную способность, достаточную для получения качественных композиционных материалов по технологии силового СВС-компактирования.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовались порошки молибдена с размером частиц  $<5$  мкм и бора (аморфный коричневый) – менее 1 мкм. Активирование проводилось в планетарной мельнице марки АИР-0.015.00.00.000РЭ в воздушной среде в герметично закрытых барабанах вместимостью  $250\text{ см}^3$ , центростремительным ускорением по оси барабана  $250\text{ м/с}^2$ . Порошковые смеси обрабатывались при различных соотношениях масс шаров (Ш) и материала шихты (М) по режимам 1 и 2, которые отличаются отношением массы шаров к массе материала в 2 раза (масса шаров в режиме 2 в 2 раза больше, чем в режиме 1). Продолжительность МА варьировалась в диапазоне 1–15 мин. Для определения тепловыделения и скорости тепловыделения полученные шихтовые смеси прожигали в атмосфере аргона в реакционной камере быстродействующего калориметра сжигания марки БКС-4 [9]. Для обеспечения надежного иницирования процесса горения использовалась поджигающая смесь состава  $Ni + 32\% Al$ . Расчет значений  $T_{ад}$  проводили по программе TERMO [10]. Исследование зависимости скорости горения от начальной температуры проводили в атмосфере аргона с использованием реакционной камеры, снабженной системами компьютерной регистрации термоЭДС, а также видеонаблюдения и видеорегистрации на основе высокоскоростной камеры MV-D752 и платы захвата изображения (PhotoFocus) SiSo Microenable III с программным обеспечением. Образцы для экспериментов по горению готовили из смесей активированной по оптимальному режиму и неактивированной шихт. Плотность образцов составляла  $0.55\%$  от плотности компактного материала. Анализ фазового состава шихты выполнен на дифрактометре марки ДРОН-3. Измерение удельной поверхности проводили по методу БЭТ на газометре ГХ-1. Структуру порошков и продуктов горения изучали с использованием электронной растровой микроскопии на приборах ЭОС РН1-680 и JSM-35CF. Компактные образцы гото-

вились по технологии силового СВС-компактирования. При этом для обеспечения минимальной остаточной пористости проводилась оптимизация основных параметров процесса: времени задержки, выдержки, давления прессования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Калориметрические исследования показали, что количество тепла, выделяющееся при реакции, сильно зависит от параметров МА: времени и соотношения Ш : М. Тепловыделение в шихте, активированной по режиму 1 (рис. 1), растет в течение 15 мин, дальнейшее увеличение времени МА не приводит к значительному росту тепла и оно остается на уровне  $\approx 400$  Дж/г. Это связано с тем, что наблюдается низкая степень превращения, процесс горения проходит в узком слое шихты вблизи поджигающей смеси. Исследование активированной шихты методом рентгенофазового анализа (РФА) не выявило образования продуктов реакции, что позволило увеличить нагрузку МА в два раза. Согласно данным, представленным на рис. 1, видно, что при активировании по режиму 2 шихта проявляет максимальную реакционную способность, после 10 мин МА количество выделившегося тепла составляет 840 Дж/г. Методом РФА образования продуктов реакции также

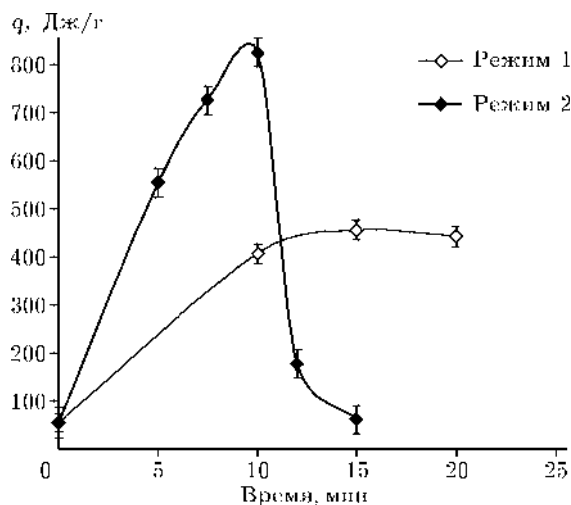


Рис. 1. Зависимость тепловыделения  $q$  от времени МА.

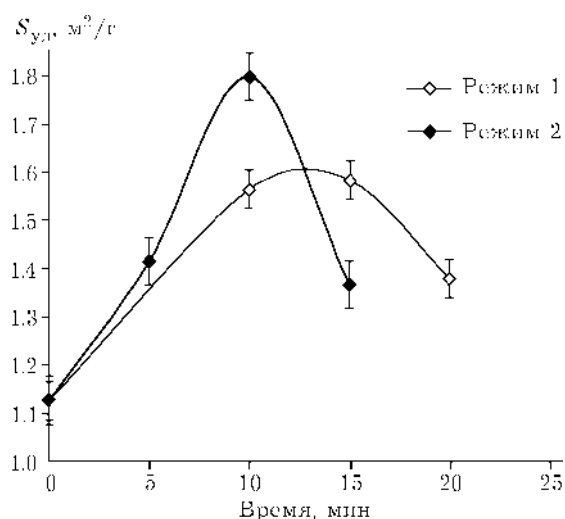


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности от времени МА.

не обнаружено. Можно предположить, что снижение тепловыделения после 10 мин происходит в результате частичного реагирования продуктов в процессе МА. Однако количество и размер частиц образующегося продукта слишком малы для идентификации их методом рентгеноструктурного анализа.

Исследования влияния времени МА на удельную поверхность смесей (рис. 2) показали, что зависимость имеет экстремальный характер, а максимальные значения на кривых тепловыделения и удельной поверхности наблюдаются при одном и том же времени МА, равном 10 мин для режима 2 и 15 мин для режима 1. В процессе активирования шихты первоначальный размер частиц уменьшается до определенного критического размера, соответствующего наибольшему значению удельной поверхности, далее происходит агломерация частиц, что следует также из анализа структуры порошков (рис. 3).

Исходная шихта состоит из сферических частиц молибдена размером 3–5 мкм и более мелкого ( $< 1$  мкм) порошка бора (см. рис. 3, а). После десятиминутной обработки (режим 2) наблюдаются частицы неправильной формы размером  $< 1$  мкм (см. рис. 3, б), при увеличении времени обработки до 15 мин образуются пористые агломераты размером 3–5 мкм (см. рис. 3, в), состоящие из частиц размером

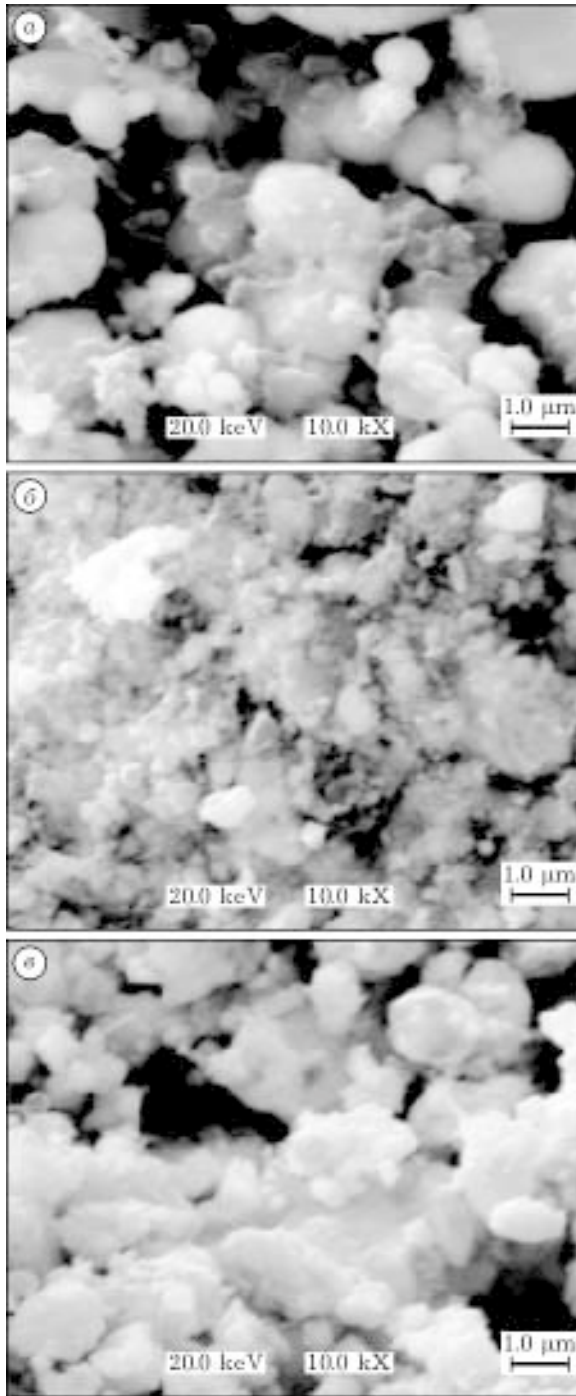


Рис. 3. Микроструктура смеси. Время МА, мин: 0 (а), 10 (б), 15 (в).

порядка 1 мкм. Оптимальное состояние структуры перед СВС соответствует определенному размеру частиц и определенной дислокационной структуре металла. Поэтому для оценки влияния МА на структуру материала методом рентгеноструктурного анализа измеряли размер областей когерентного рассеи-

ТАБЛИЦА 1

Изменение размера ОКР ( $D$ ) и величины микронапряжений ( $\epsilon$ ) молибдена

| Время<br>МА, мин | Режим 1     |                            | Режим 2    |                 |
|------------------|-------------|----------------------------|------------|-----------------|
|                  | $D$ , нм    | $\epsilon$ , %             | $D$ , нм   | $\epsilon$ , %  |
| 0                |             | $300 \pm 20/0.05 \pm 0.01$ |            |                 |
| 5                | $60 \pm 12$ | $0.15 \pm 0.01$            | $40 \pm 9$ | $0.17 \pm 0.01$ |
| 8                | $36 \pm 7$  | $0.20 \pm 0.02$            | $24 \pm 4$ | $0.20 \pm 0.02$ |
| 10               | $30 \pm 5$  | $0.22 \pm 0.02$            | $20 \pm 3$ | $0.22 \pm 0.02$ |
| 12               | $25 \pm 4$  | $0.25 \pm 0.02$            | $18 \pm 2$ | $0.30 \pm 0.03$ |
| 15               | $21 \pm 3$  | $0.30 \pm 0.03$            | $17 \pm 2$ | $0.53 \pm 0.05$ |

вания (ОКР) и микродеформаций решетки Мо для исходной и активированной шихты. Аналогичные измерения для бора не проводили, так как в работе использовали аморфный бор. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Видно, что при обоих режимах при увеличении времени МА происходит уменьшение размера ОКР. Величина микродеформаций решетки молибдена, активированного по первому режиму, практически не изменяется. Напротив, в случае режима 2 микродеформация увеличивается с 0.05 до 0.53 %, что приводит к росту запасенной энергии вследствие механической обработки.

Оценку вклада МА в кинетику процесса горения, энергию активации ( $E$ ) рассчитывали по уравнению для скорости тепловыделения в приближении протекания процесса горения по механизму реакционной диффузии через слой образовавшегося продукта по методике, представленной в [11]:

$$\Delta E = RT \ln(\Phi_2/\Phi_1) \quad (1)$$

где  $\Delta E$  – изменение энергии активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – адиабатическая температура горения,  $\Phi_1$  – скорость тепловыделения неактивированной шихты,  $\Phi_2$  – скорость тепловыделения активированной в оптимальных условиях шихты.

Согласно этим расчетам, снижение энергии активации процесса горения шихты Мо–10 % В, предварительно активированной в оптимальных условиях (режим 2, время МА 10 мин), составляет  $(24 \pm 5)$  кДж/моль. Механическая активация твердофазных реагентов значительно увеличивает тепловыделение в реакции горения (см. рис. 1) и, что особенно важно, увеличивает скорость тепловыделения

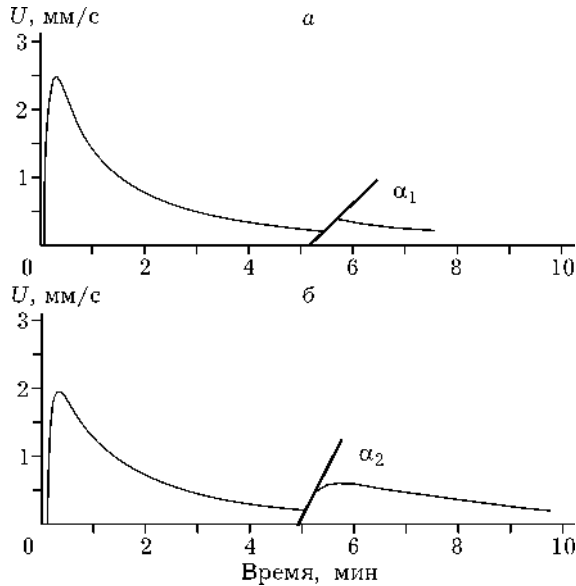


Рис. 4. Термограммы активированной и неактивированной шихты:  $\alpha_1$  – для неактивированной шихты,  $\alpha_2$  – для активированной.

(Ф), которая повышается более чем в 3 раза по сравнению с исходной шихтой. Скорость тепловыделения определяли по термограммам калориметрического анализа. На рис. 4 приведены две кривые, снятые на приборе БКС. Первый пик отвечает охлаждению реакционной камеры, предварительно нагретой в термостате до постоянной температуры, а второй – тепловыделению в результате горения смеси молибдена с бором. Скорость тепловыделения рассчитывалась из термограмм как тангенс угла ( $\text{tg } \alpha$ ) между касательной ко второму пику и осью времени.

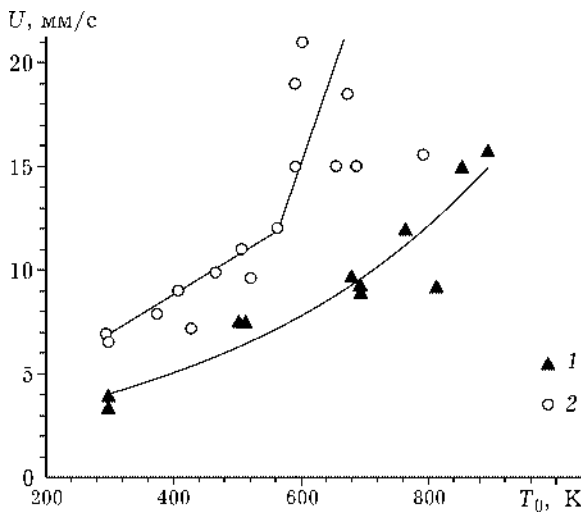


Рис. 5. Зависимость скорости горения от начальной температуры. Здесь и на рис. 6, 7: 1, 2 – режимы 1 и 2 соответственно.

Энергию активации оценивали также по традиционной методике с использованием уравнения Аррениуса (2). Для этого строилась зависимость скорости горения исходной и активированной шихт от начальной температуры ( $T_0$ ) (рис. 5). Для определения энергии активации получены экспериментальные зависимости в координатах  $\ln U(T_0)$ . Это позволило рассчитать эффективные кинетические параметры (3), (4):

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

$$k = d \ln U / d T_0 \quad (3)$$

$$E = 2RT_r^2 k \quad (4)$$

где  $k$  – температурный коэффициент скорости горения,  $U$  – скорость горения,  $T_0$  – начальная температура,  $T_r$  – температура горения,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E$  – энергия активации.

Экспериментальные исследования показали, что скорость горения активированной смеси заметно выше, чем исходной. Неожиданным эффектом, представляющим значительный интерес, является наличие ломаной кривой на зависимости  $U(T_0)$  (см. рис. 5), которая свидетельствует о смене механизма массопереноса реагентов и процесса горения в целом. Для шихты после МА в оптимальном режиме кривая состоит из двух участков: на первом участке при  $T_0 < 600$  К энергия активации  $E_2'$  составляет  $\approx (191 \pm 6)$  кДж/моль, на втором –  $E_2' \approx (780 \pm 90)$  кДж/моль. Следует отметить, что значение  $E_2'$  меньше соответствующей для исходной шихты величины  $E_1 \approx (229 \pm 14)$  кДж/моль. Разность  $\Delta E = E_1 - E_2$  составляет 30 кДж/моль, что хорошо согласуется со значением, рассчитанным по уравнению (1).

Рост скорости горения активированной смеси может быть объяснен, с одной стороны, значительным увеличением ее удельной поверхности (см. рис. 2) в результате сильного измельчения частиц молибдена под воздействием размольных тел, а с другой – увеличением концентрации связанного и адсорбированного кислорода на частицах молибдена. Последний факт обусловлен проведением механического активирования на воздухе. Массоперенос через газовую фазу дает вклад в увеличение скорости горения. Согласно [7], присутствие в шихтовой смеси некоторого количества  $\text{MoO}_3$  приводит к усилению в процессе горения роли экзотермической реакции (1),

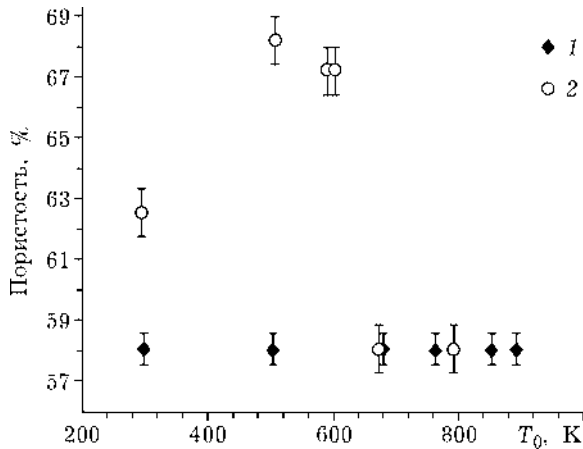


Рис. 6. Зависимость пористости материала после горения от начальной температуры. Обозн. см. рис. 5.

протекающей параллельно основной реакции (непосредственно между молибденом и бором) и способствует увеличению скорости процесса  $3\text{В(тв.)} + \text{МоО}_3(\text{г.}) \rightarrow \text{МоВ(тв.)} + \text{В}_2\text{О}_3(\text{тв.})$  (1)

Из рис. 6 видно, что при  $T_0$  выше 600 К происходит увеличение температуры горения. Это ведет к росту парциального давления паров  $\text{МоО}_3$  и быстрому исчезновению оксидной пленки с высоко разветвленной (по сравнению с неактивированной шихтой) поверхности частиц молибдена, снижению влияния газообразного реагента на скорость горения, и взаимодействие протекает в основном по механизму твердофазной реакционной диффузии. При этом энергия активации процесса горения  $E_2'$  резко возрастает с  $\approx(191 \pm 6)$  кДж/моль до  $E_2'' \approx (780 \pm 90)$  кДж/моль, что и объясняет наличие второго участка ломаной кривой для смеси МА (см. рис. 5).

Косвенным подтверждением описанного выше механизма является тот факт, что горение образцов из активированной шихты сопровождается значительным увеличением их объема в результате интенсивного газовыделения (см. рис. 6) в интервале от 298 до 600 К,

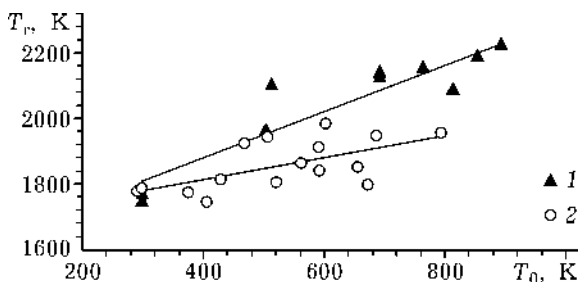


Рис. 7. Зависимость температуры процесса горения от начальной температуры. Обозн. см. рис. 5.

соответствующем первому участку кривой МА (см. рис. 5). В то же время при  $T_0 > 600$  К изменения объема образца практически не наблюдается (пористость остается на одном уровне), так же как и в образце из исходной (неактивированной) шихты.

Температура горения проявляет слабую тенденцию к росту (рис. 7) с увеличением  $T_0$ , причем для активированной шихты она ниже, чем для неактивированной. Данный факт, согласно работе [8], может быть связан с присутствием в шихте оксида бора  $\text{В}_2\text{О}_3$ , который действует как тепловой балласт, снижая температуру горения. Таким образом, МА данной системы позволяет, во-первых, уменьшить размер реагирующих частиц (особенно молибдена), тем самым увеличивая реакционную поверхность; во-вторых, повысить реакционную способность смеси Мо-В за счет запасенной энергии, реализованной в пластической

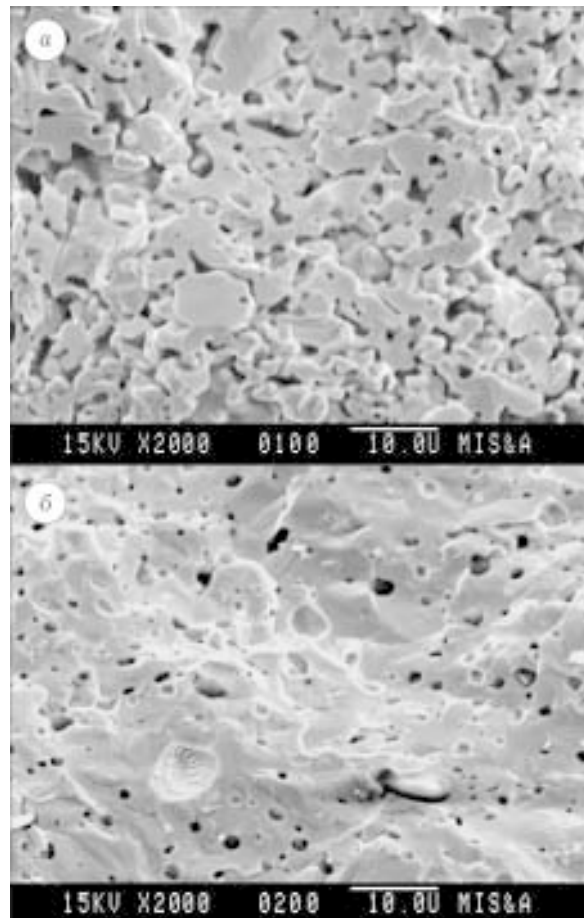


Рис. 8. Микроструктура материала, полученного по технологии силового СВС-компактирования из неактивированной (а) и активированной (б) шихт.

деформации и микронапряжениях; в-третьих, изменить содержание кислорода, что позволило повысить скорость горения смеси.

Установив оптимальные режимы активирования по технологии силового СВС-компактирования, были синтезированы малопористые композиционные мишени для магнетронного напыления. Для сравнения микроструктуры, плотности и твердости получен аналогичный материал из шихты, не подвергнутой МА. При получении композита для минимизации остаточной пористости использовали в качестве “химической печки” смесь Ti + 14 % В + 11% С. Последняя обеспечивала дополнительный подогрев основного экзотермического слоя.

На рис. 8 представлены структуры изломов мишеней MoB. Структура материалов мелкозернистая. Размер зерен образца, полученного без МА (см. рис. 8, а), варьируется в достаточно широком диапазоне – от

1 до 5 мкм, что соизмеримо с размером исходного порошка (см. рис. 3, а) и указывает на тепловую и структурную неоднородности фронта волны горения. Материал находится на стадии роста “шеек” контактов и закрытия сквозной пористости. Это свидетельствует о неполном превращении и нестационарном режиме горения, что подтверждают данные РФА. Кроме основной фазы MoB, в продуктах присутствует до 35 % Mo<sub>2</sub>V и Mo<sub>3</sub>V<sub>2</sub>, а также непрореагировавший Mo (рис. 9). Образец содержит большое количество пор размером от 1 до 10 мкм и трещин. Длина некоторых из них достигает нескольких десятков микрон. Основная причина получения пористой мишени заключается, как отмечалось ранее, в низкой реакционной способности шихты, приготовленной в стандартных условиях шарового смесителя.

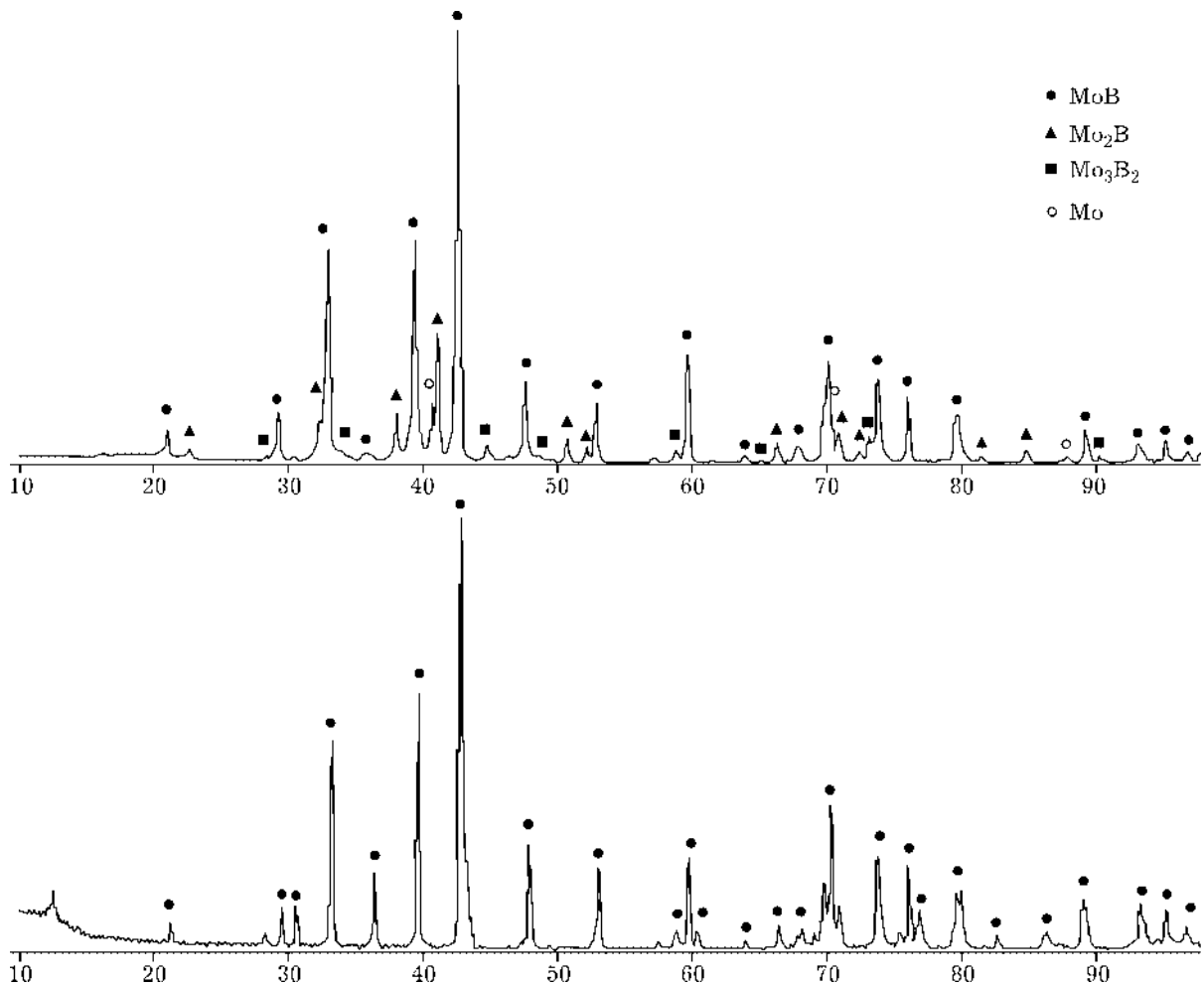


Рис. 9. Дифрактограммы материала, синтезированного из неактивированной (а) и активированной (б) шихты.

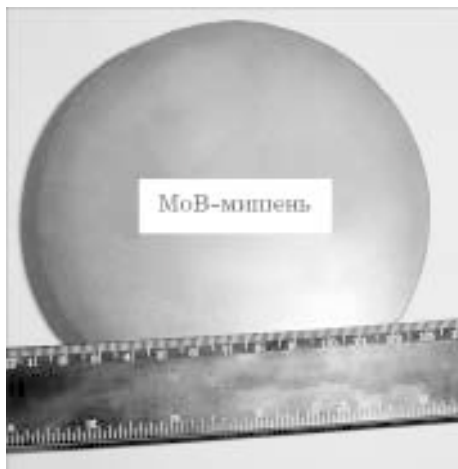


Рис. 10. Внешний вид крупногабаритного многослойного катода.

Размер зерна MoV в мишени из активированной шихты (см. рис. 8, в) составляет порядка 3–4 мкм. На изломе не наблюдаются элементы, отвечающие первым стадиям формирования спеченной структуры, как это отмечалось в случае мишени, полученной из неактивированного порошка. Это свидетельствует об увеличении скорости тепловыделения и скорости горения при использовании активированной шихты (см. рис. 4 и 5). Механическая активация приводит к росту реакционной способности смеси Mo–V, как установлено ранее, и позволяет получить требуемую структуру материала. Согласно данным РФА, образец на 100 % состоит из MoV. Плотность его составляет 0.95 от плотности компактного материала, что на 25 % выше по сравнению с плотностью синтезированного материала из неактивированной шихты. Размер пор составляет 2–3 мкм. Образец достаточно плотный и однородный и соответствует требованиям, предъявляемым к мишеням для магнетронного распыления.

Микротвердость ( $HV^{200}$ ) композиционного материала из активированной шихты составляет  $(20 \pm 3)$  ГПа, а из исходной шихты – всего лишь  $(9 \pm 2)$  ГПа. Таким образом, при использовании МА шихты исходных компонентов плотность и твердость материала MoV увеличились, что является значительным преимуществом полученного материала.

По технологии силового СВС-компактирования получены крупногабаритные планарные катоды-мишени для магнетронного распыления с рабочим слоем MoV (рис. 10).

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что предварительное механическое активирование смеси Mo–V позволяет повысить скорость горения в результате заметного уменьшения размера реагирующих частиц (особенно молибдена), увеличения реакционной поверхности и реакционной способности за счет запасенной энергии, реализованной в пластической деформации и микронапряжениях, а также увеличения концентрации связанного и адсорбированного кислорода.

2. Для активированной шихты обнаружена смена механизма горения, проявляющаяся в значительном увеличении энергии активации.

3. Получены высококачественные композиционные катоды-мишени с рабочим слоем из MoV для технологии вакуумного распыления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. Г. Мержанов, Процессы горения и синтез материалов, ИСМАН, Черноголовка, 1998.
- 2 Г. Хайнике, Трибохимия, Мир, Москва, 1987.
- 3 В. В. Болдырев, Механохимический синтез в неорганической химии: Сб. науч. трудов, Наука, Новосибирск, 1991.
- 4 Ch. Gras, F. Charlot, F. Bernard, F. Gaffet, *J. Mater. Res.*, 17 (2002) 3.
- 5 Ch. Gras, D. Vrel, F. Gaffet, F. Bernard, *J. Alloys Compd.*, 314 (2001) 240.
- 6 А. Г. Мержанов, Твердопламенное горение, ИСМАН, Черноголовка, 2000.
- 7 Х. В. Манукян, А. В. Егишян, А. Б. Арутюнян, С. Л. Харатян, Тез. докл. и сообщ. V Минского международного форума по тепло- и массообмену, т. 1, 2004, с. 315.
- 8 Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, В. В. Болдырев, *Физика горения и взрыва*, 13, 3 (1977) 342.
- 9 К. А. Бабаян, В. П. Кобяков, Л. Б. Машкинов, И. Д. Чашечкин, Там же, 32, 1 (1996) 48.
- 10 A. Puszynski, *J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 10, 3 (2001) 265.
- 11 Е. А. Левашов, В. В. Курбаткина, К. В. Колесниченко, *Изв. вузов. Цв. металлургия*, 6 (2000) 61.