


*На правах рукописи*



**ВЛИЯНИЕ ДИСИЛИЦИДА ВОЛЬФРАМА И  
МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ  
НА ОСНОВЕ  $\text{MoSi}_2$**

Титов Дмитрий Дмитриевич

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2014 г.

Работа выполнена в лаборатории Физико-химического анализа керамических материалов  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук

**Научный руководитель:**

Доктор химических наук  
**Каргин Юрий Федорович**

**Официальные оппоненты:**

Доктор технических наук, профессор  
кафедры ХТКиО Российского химико-  
технологического университета имени Д.И.  
Менделеева

**Лукин Евгений Степанович**

Кандидат технических наук, зам.  
генерального директора  
Закрытого Акционерного Общества  
Научно-технического центра «Бакор»

**Тарасовский Вадим Павлович**

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физики  
твердого тела Российской академии наук

Защита состоится «15» мая 2014 года в 16:00 на заседании диссертационного совета Д  
002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте  
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул.  
Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
РАН и на сайте института [www.imet.ac.ru](http://www.imet.ac.ru).

Автореферат разослан «    » апреля 2014

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.060.04

К. Г-М.Н.



Ивичева С.Н.

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

В настоящее время современные разработки постоянно выдвигают все более жесткие требования к материалам, стимулируя их совершенствование, что обусловлено необходимостью поднять на новый уровень функциональные и эксплуатационные характеристики изготавливаемых изделий и оборудования. Значительные усилия в науке и технике направлены на поиск и изучение материалов, способных работать в условиях окислительных сред и высоких температур.

Несмотря на достаточно большой интерес к материалам на основе  $\text{MoSi}_2$ , данных о свойствах и структуре твердых растворов силицидов вольфрама, молибдена и влиянии на свойства керамики добавок оксида алюминия и алюмосиликатов в литературе мало.

Дисилицид молибдена ( $\text{MoSi}_2$ ) и дисилицид вольфрама ( $\text{WSi}_2$ ) имеют близкие кристаллографические характеристики и обладают схожими физико-химическими свойствами. Хотя  $\text{MoSi}_2$  превосходит  $\text{WSi}_2$  по многим техническим параметрам,  $\text{WSi}_2$  более тугоплавко, что позволит повысить жаростойкость и жаропрочность системы  $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$  и рабочие температуры использования нагревателей на основе данной системы, а также увеличить прочность керамики. Использование модифицирующих добавок различных оксидов, в частности оксида алюминия, алюмосиликатов, каолина, кордиерита и кристобалита предполагает возможность управления процессом окисления керамики при относительно низких температурах, также как и ее электропроводящими свойствами.

Применение нитрида кремния в качестве армирующей добавки для  $\text{MoSi}_2$  позволяет получить прочный конструкционный керамический материал с высоким показателем прочности и микротвердости [1]. С другой стороны, задача механической обработки композитов на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с электропроводящей добавкой дисилицида молибдена упрощается благодаря возможности использования электроискровой обработки.

## **Цель работы**

Установление закономерностей изменения свойств керамических материалов в системе  $\text{MoSi}_2\text{--WSi}_2$ , полученных твердофазным синтезом и спеканием порошков из СВС-литых твердых растворов  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ : влияние на прочностные характеристики, плотность и стойкость композитов к низкотемпературному окислению содержания дисилицида вольфрама и модифицирующих добавок (оксидов, нитридов).

Конкретные задачи, решаемые в рамках сформулированной цели:

- исследование влияния содержания  $\text{WSi}_2$  на процессы спекания, микроструктуру, прочностные характеристики и плотность керамических композитов на основе дисилицида молибдена;
- изучение влияния оксидных добавок (каолина, алюмосиликатов магния) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в виде алюмоорганического связующего) на прочностные характеристики, электрофизические свойства и процесс низкотемпературного окисления керамики в системе  $\text{MoSi}_2\text{--WSi}_2$  на воздухе при температурах  $500 \div 750^\circ\text{C}$ ;
- исследование влияния содержания армирующей добавки нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) на прочностные характеристики, стойкость к окислению и электрофизические свойства композита  $\text{MoSi}_2\text{--Si}_3\text{N}_4$ , полученного горячим прессованием.

## **Научная новизна**

1. Исследовано влияние  $\text{WSi}_2$  в интервале от 10 до 70 мас.% на свойства композитов  $\text{MoSi}_2\text{--WSi}_2$ , полученных в интервале температур от  $1400^\circ\text{C}$  до  $1800^\circ\text{C}$ . Установлена экстремальная зависимость предела прочности при изгибе от концентрации  $\text{WSi}_2$ . Максимальный предел прочности наблюдается при содержании в композите 30 мас.%  $\text{WSi}_2$ . Показано, что композиты, полученные из порошков твердых растворов  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ , синтезированных СВС-методом из Mo, W и Si, характеризуются более высокими величинами прочности (до 15%) относительно композитов, полученных твердофазным синтезом из порошков  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ .

2. Установлено, что использование Al-органического связующего для получения керамики  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$  приводит к увеличению предела прочности при изгибе до 245 МПа и повышению стойкости к низкотемпературному окислению в интервале температур от 500°C до 750°C благодаря уменьшению пористости и увеличению относительной плотности композита. Определены параболические константы скорости окисления композитов:  $K(\text{MoSi}_2 + 5 \text{ мас. \% Al}_2\text{O}_3) = 5,0\text{E-}9$ ,  $K(70/30 + 5 \text{ мас. \% Al}_2\text{O}_3) = 8,9\text{E-}9 \text{ кг}^2/\text{м}^4\cdot\text{с}$ .
3. Изучено влияние морфологии зерен порошков нитрида кремния на прочность и низкотемпературное окисление композитов  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  на воздухе при 750°C. Методом горячего прессования получены композиты с содержанием от 1 до 20 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Определены параболические константы скорости окисления композитов,  $K = 6,1\text{E-}08$  (чистый  $\text{MoSi}_2$ );  $= 3,09\text{E-}11$  (1 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ );  $= 1,49\text{E-}10$  (2,5 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ );  $= 5,81\text{E-}11$  (10 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ );  $= 4,06\text{E-}10$  (20 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ),  $\text{кг}^2/\text{м}^4\cdot\text{с}$ . Установлено, что применение нитрида кремния волокнистой структуры приводит к повышению предела прочности композита  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  до 400 МПа, прочность образцов при использовании равноосных кристаллитов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет не более 170 МПа.

### **Практическая ценность работы**

1. Установлено, что керамические композиты, полученные из порошков твердых растворов  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ , синтезированных СВС-методом, имеют прирост предела прочности при изгибе до 15% относительно композитов, полученных твердофазным синтезом  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ , благодаря более равномерному распределению компонентов в системе.
2. Предложен способ модифицирования композитов  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$  оксидом алюминия в виде Al-органической добавки, играющей роль связующего. Получены образцы керамики  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$  с 5 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , характеризующиеся равномерным распределением оксида алюминия по межзеренным границам, прочностью при изгибе до 245 МПа и повышением стойкости к низкотемпературному окислению в интервале температур от 500° до 750°C.
3. Получены композиты  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ , содержащие 1; 2,5 и 5 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и установлено, что применение нитрида кремния волокнистой структуры

приводит к повышению предела прочности композита  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  до 400 МПа, а  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с изометричными зёрнами не более 170 МПа.

### **На защиту выносятся**

1. Результаты физико-химического исследования влияния содержания дисилицида вольфрама на процессы спекания, микроструктуру, прочностные характеристики и плотность керамических композитов на основе дисилицида молибдена, полученных твердофазным синтезом из порошков  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$  и спеканием порошков из СВС-литых твердых растворов  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ .
2. Результаты исследований влияния оксидных добавок (каолина, кордиерита) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в виде Al-органической добавки) на прочностные характеристики керамики на основе  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ , на ее электрофизические свойства, а также на процесс окисления керамики на воздухе при низких температурах, от 500°C до 750°C.
3. Экспериментальные результаты исследования кинетики низкотемпературного окисления керамических композитов  $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$  + каолин, алюмосиликат магния, поликарбосилан, алюмооксид и  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

### **Публикации и апробация работы**

Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях, и изложены на следующих научных конференциях: VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2008), Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2008), VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2009), Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Пермь, 2010), Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2010), VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2010), VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2011), The Federation of European Materials Societies, JuniorEuromat (Lausanne, Switzerland, 2012), IV Международной конференции с элементами научной школы для

молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2012), IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2012), Осеннем финале «У.М.Н.И.К.» РАН (Москва, 2012) и X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2013).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» по направлению «Физико-химические основы создания новых неорганических материалов, включая наноматериалы» и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере («У.М.Н.И.К. 2012»).

### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа изложена на 145 страницах машинописного текста, иллюстрирована 100 рисунками и 34 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 153 наименования. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, исходные вещества и методы исследования, обсуждение результатов), выводов и списка цитируемой литературы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации. Сформулированы цели работы и конкретные задачи. Отмечена научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В **первой главе** представлен обзор литературы, который состоит из 7 основных разделов. В первом рассмотрена кристаллическая структура  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ . Во втором фазовые диаграммы систем Mo-Si, W-Si и Mo-W-Si. В третьем микроструктура и механические свойства керамики на основе  $\text{MoSi}_2$ . В четвертом физико-химические свойства  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ . В пятом рассматриваются условия использования керамических изделий на основе  $\text{MoSi}_2$ . В шестом говорится о применении керамики из  $\text{MoSi}_2$ . В заключительном разделе сформулированы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** описываются методы исследования: помол и смешение порошков (Fritsch GMBH Pulverisette 5), введение связки/пластификатора, формование, обжиг, гранулометрический анализ (Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'), петрография, дифференциальный термический анализ (NETZSCH STA 409 PC/PG), исследование процесса линейной усадки (Netzsch DIL 402 C с вакуум-плотной печью), рентгенофазовый анализ (Rigaku D/MAX – 2500 с вращающимся анодом), растровая электронная микроскопия (1- LEO 1420, 2- LEO Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy + Oxford с приставкой для локального рентгеноспектрального анализа), определение плотности (методом гидростатического взвешивания), определение механической прочности (Instron 5581), измерение микротвердости (Micro-hardness Tester 401/402 MVD) и измерение электросопротивления (четырёхконтактным методом с использованием измерительной ячейки).

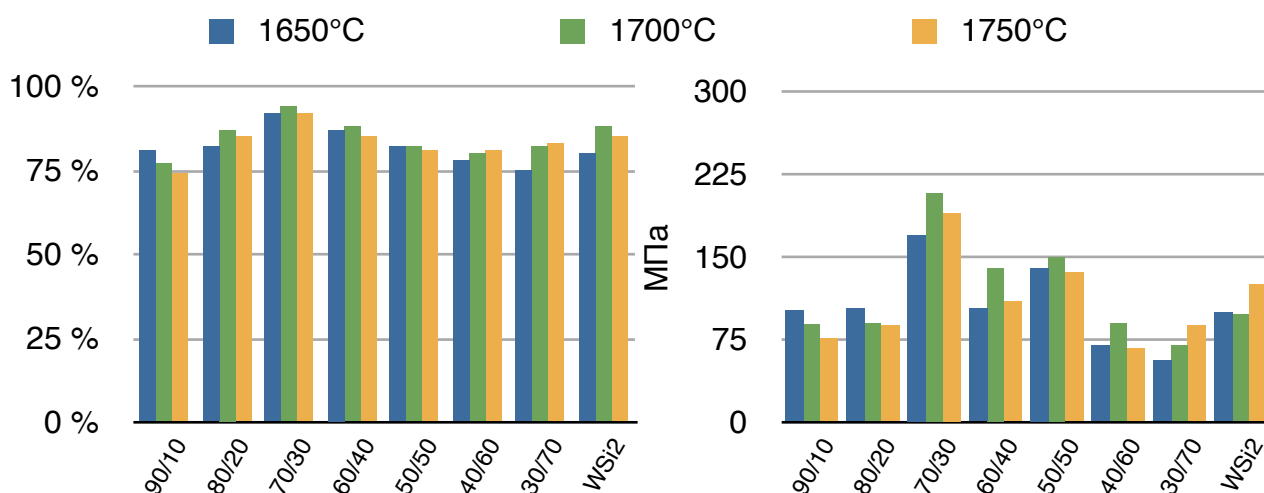
В **третьей главе** приводятся экспериментальные результаты исследования влияния на дисилицид молибдена добавки  $WSi_2$  и влияние на композит  $MoSi_2$ - $WSi_2$  оксидных добавок (каолина, алюмосиликатов магния) и  $Al_2O_3$  (в виде алюминий-органической), в последней части главы рассматривается влияние добавок  $Si_3N_4$  и  $Si_2N_2O$  на свойства дисилицида молибдена.

Температуру спекания образцов устанавливали по данным дилатометрического исследования  $MoSi_2$  и композитов  $MoSi_2$ - $WSi_2$ . Получены основные параметры: начало усадки  $1550^\circ C$ , максимальная скорость усадки при  $1640^\circ C$ , при температуре  $1800^\circ C$  кривая усадки выходит на плато, через 30 минут выдержки при этой температуре, величина усадки составляет 12% от исходного размера образца.

Влияние  $WSi_2$  на свойства композитов в системе  $MoSi_2$ - $WSi_2$  изучали на образцах, полученных твердофазным синтезом из порошков  $MoSi_2$  и  $WSi_2$  в сравнении с полученными из порошков твердых растворов  $Mo_{1-x}W_xSi_2$ , синтезированных СВС-методом. Для получения керамических композитов твердофазным синтезом смеси порошков  $MoSi_2$  и  $WSi_2$  с содержанием от 10

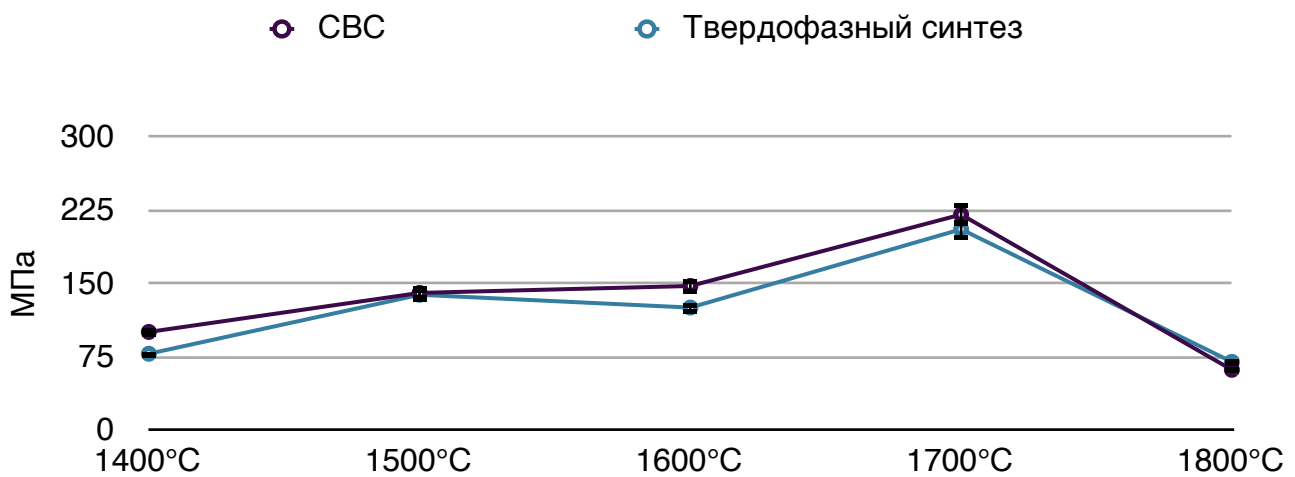


до 70 мас.%  $WSi_2$  (далее состав образцов 90 мас.%  $MoSi_2$  +10 мас.%  $WSi_2$  обозначен как 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 и т.д.) обжигали при температурах 1650°, 1700° и 1750°C в среде аргона в течение 30 минут. Для формования образцов в виде параллелепипеда (балочек) 5x5x40 мм в качестве связующего использовали 10% раствор каучука в бензине. Результаты измерения предела прочности при изгибе от состава для серии образцов  $MoSi_2+xWSi_2$ , представленные на рис.1, характеризуются наличием экстремума. Образец 70/30 имеет максимальную относительную плотность и значение прочности относительно образцов других составов. Максимальное значение прочности достигает 208 МПа, что по своей величине превышает прочность горячепрессованного  $MoSi_2$  ( $\sigma_{изг.} = 185$  МПа). Это связано с уменьшением пористости и хорошей спекаемостью композита при 1700°C (рис.1).



**Рис. 1. Относительная плотность и прочность при изгибе образцов в системе  $MoSi_2$ – $WSi_2$ , полученных твердофазным спеканием при температурах 1650°, 1700° и 1750°C**

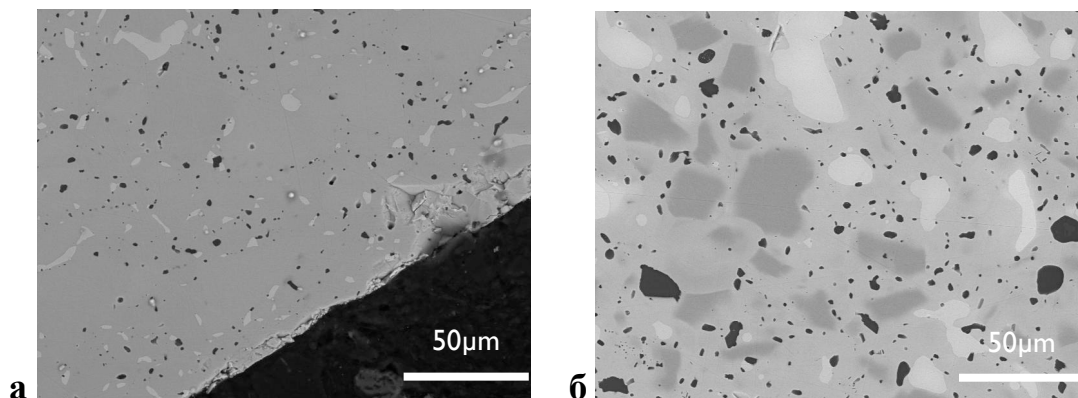
Керамические образцы состава 70/30, 50/50 и т.д., из порошков твердых растворов  $Mo_{1-x}W_xSi_2$ , синтезированных СВС-методом, формовали и спекали в тех же условиях, что и композиты, полученные твердофазным синтезом из смесей  $MoSi_2$  и  $WSi_2$ . Сравнительные результаты изменения предела прочности при изгибе для образцов состава 70/30, полученных из исходных порошков с разной предысторией, представлены на рис.2.



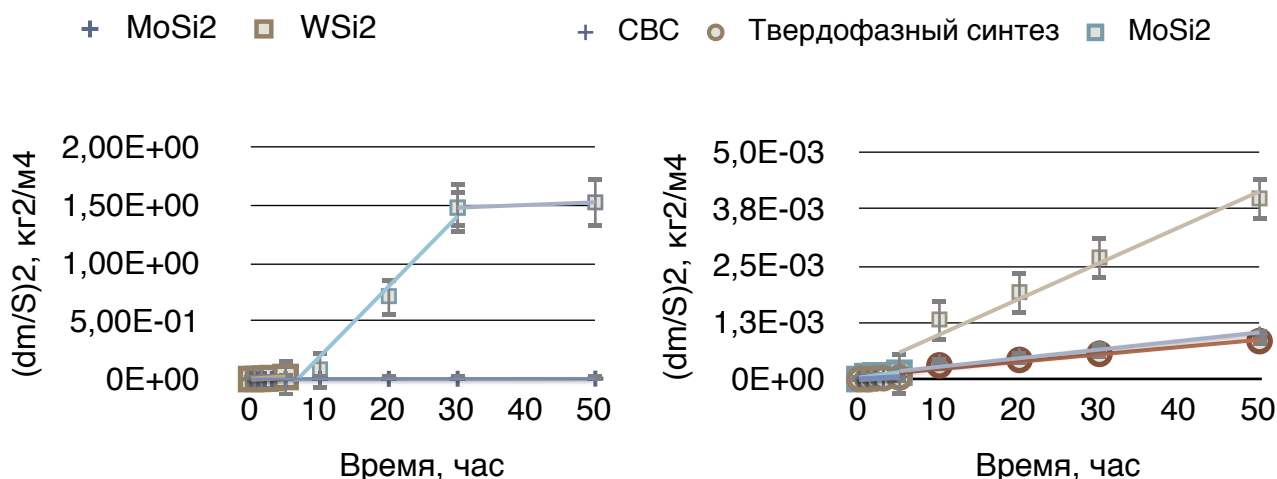
**Рис. 2. Зависимость предела прочности при изгибе от температуры спекания композитов 70%  $\text{MoSi}_2$  – 30%  $\text{WSi}_2$  (70/30), полученных из порошков твердых растворов  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$  синтезированных CBC-методом и твердофазным синтезом из порошков  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$**

Видно, что наблюдается прирост прочности до 15% для композитов, полученных из порошков твердых растворов  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$  синтезированных CBC, относительно «твердофазных». Очевидно, что на свойства композитов влияет характер распределения  $\text{WSi}_2$ . Исследование микроструктуры композитов показывает (рис.3), что керамические материалы, полученные из CBC порошков, характеризуются равномерным распределением  $\text{WSi}_2$  в зернах твердого раствора  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ , имеют меньшую открытую пористость, и, как следствие, увеличение стойкости к окислению (рис. 4, табл.1).

Композиты, спеченные из порошков  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ , являются многофазными, содержат зерна не полностью провзаимодействовавших исходных компонентов  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ , а также области твердых растворов  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$  между ними (рис. 3).



**Рис. 3. Микроструктура композитов 70%  $\text{MoSi}_2$  – 30%  $\text{WSi}_2$  (70/30), полученных (а) из порошков CBC твердых растворов  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ , и (б) твердофазным синтезом из порошков  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$**



**Рис. 4. Кинетические кривые окисления при 750°C на воздухе (а) MoSi<sub>2</sub> и WSi<sub>2</sub>; (б) композитов 70 мас.% MoSi<sub>2</sub> +30 мас.% WSi<sub>2</sub> (70/30), полученных из порошков твердых растворов Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>, синтезированных CBC-методом и твердофазным синтезом из порошков MoSi<sub>2</sub> и WSi<sub>2</sub>**

**Табл. №1. Значение открытой пористости MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub> и композитов 70 мас.% MoSi<sub>2</sub>+30 мас.% WSi<sub>2</sub>, полученных из порошков твердых растворов Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>, синтезированных CBC-методом и твердофазным синтезом при 1700°C**

MoSi <sub>2</sub>	WSi <sub>2</sub>	70/30 твердофаз.	70/30 CBC
23 %	19 %	7 %	3 %

На основании полученных зависимостей свойств от содержания WSi<sub>2</sub> выбраны композиты двух составов: 70/30 и 50/50, которые использовали для изучения влияния оксидных добавок на стойкость керамики к низкотемпературному окислению.

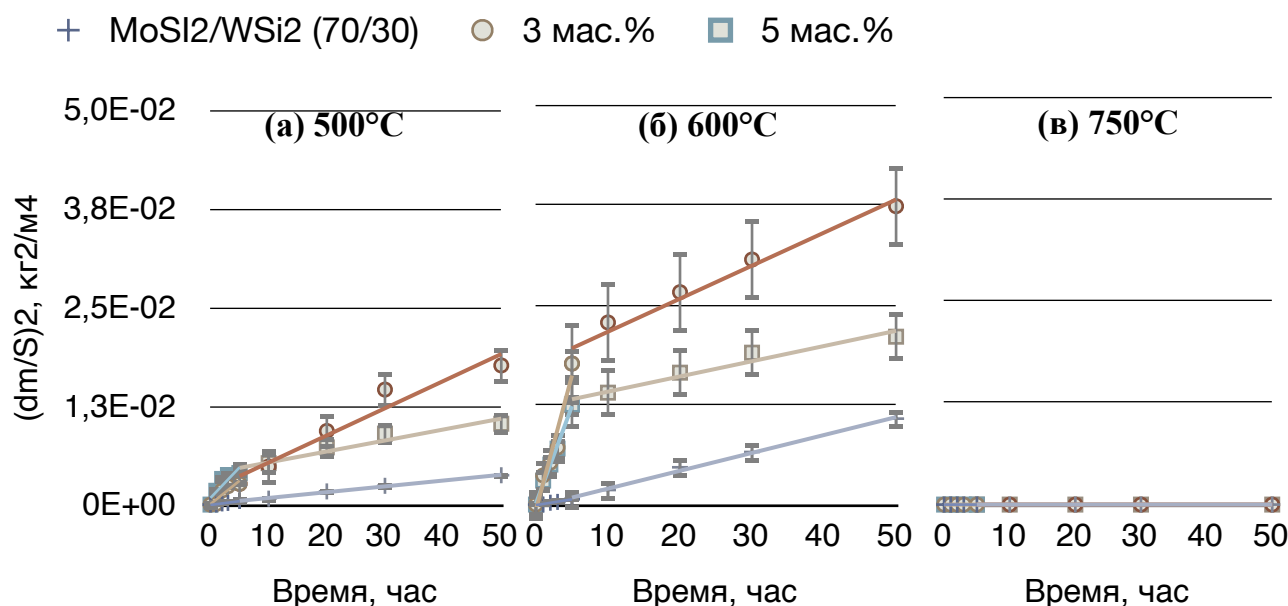
В качестве оксидных добавок использовали различные индивидуальные оксидные соединения и смеси: каолин (водный силикат алюминия Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>), оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и смеси оксидов в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> состава №1 (MgO = 20,85 мол.%, SiO<sub>2</sub> = 59,82 мол.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 19,33 мол.% в области существования кордиерита) и №2 (MgO = 20,21 мол.%, SiO<sub>2</sub> = 76,96 мол.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,82 мол.% в области кристаллизации кристобалита). Предполагалось, что оксид кремния (основной компонент защитной пленки дисицида молибдена) и муллит (повышающий стойкость к окислению дисицида молибдена по данным [1]), образующиеся при разложении каолина,

будут способствовать улучшению свойств защитных пленок при низкотемпературном окислении композитов.

Полученные результаты исследования композитов 70/30 с добавлением 1, 3 и 5 мас.% каолина показали, что керамические образцы имеют высокую пористость, и, как следствие, с увеличением количества каолина наблюдается снижение предела прочности при изгибе. По-видимому, этому способствует значительное количество влаги, выделяющейся при разложении каолина:



При добавлении 5 мас.% каолина предел прочности равен 75 МПа. Исследование образцов с каолином на стойкость к низкотемпературному окислению показало снижение стойкости к окислению (рис.5) и увеличение параболической константы скорости окисления с ростом содержания добавки (табл. №2). При этом наблюдается увеличение скорости окисления при подъеме температуры от 500° до 750°С. Окисление при более высоких температурах не проводили, так как выше 800°С возрастает скорость испарения оксида молибдена, и гравиметрические исследования становятся некорректными.



**Рис. 5. Кинетика окисления 70 мас.% MoSi<sub>2</sub>+30 мас.% WSi<sub>2</sub> без каолина и с 3; 5 мас.% каолина на воздухе при (а) 500°С, (б) 600°С и (в) 750°С**

**Табл. №2. Константы параболической скорости окисления 70/30; 70/30 + 3 и 5 мас.% каолина**

		MoSi <sub>2</sub> /WSi <sub>2</sub> (70/30)	3 мас.% каолина	5 мас.% каолина
500°C	0-5 часов, К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	2,5*10 <sup>-8</sup>	1,5*10 <sup>-7</sup>	2,2*10 <sup>-7</sup>
	5-50 часов, К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	2,0*10 <sup>-8</sup>	9,2*10 <sup>-8</sup>	3,9*10 <sup>-8</sup>
600°C	0-5 часов, К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	3,8*10 <sup>-8</sup>	9,8*10 <sup>-7</sup>	7,0*10 <sup>-7</sup>
	5-50 часов, К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	6,2*10 <sup>-8</sup>	1,2*10 <sup>-7</sup>	5,3*10 <sup>-8</sup>
750°C	0-5 часов, К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	3,8*10 <sup>-8</sup>	1,3*10 <sup>-6</sup>	7,8*10 <sup>-7</sup>
	5-50 часов, К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	8,8*10 <sup>-8</sup>	1,2*10 <sup>-7</sup>	6,2*10 <sup>-8</sup>

Добавка состава №1 имеет температуру плавления  $T_{пл.} \approx 1400^\circ\text{C}$ , которая соответствует началу усадки дисилицида молибдена и позволяет проводить процесс спекания по жидкофазному механизму, с образованием более плотного материала. Добавка состава №2 ( $T_{пл.} \approx 1700^\circ\text{C}$ ), содержащая 20,21 мол.% MgO может повлиять на коэффициент расширения (увеличить) защитной пленки, т.е. способствовать лучшему согласованию КТР компонентов композита ( $\text{КТР SiO}_2 = 0,54 \cdot 10^{-6}$  и  $\text{MoSi}_2 = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , сильно различаются).

Относительная плотность, полученных композитов с разным отношением MoSi<sub>2</sub>/WSi<sub>2</sub>, с увеличением доли оксидной добавки, меняется неодинаково. Так, плотность образцов при содержании 20 мас.% добавки №1 максимальна и составляет 93% для состава MoSi<sub>2</sub>/WSi<sub>2</sub> = 70/30 и 90% для состава 50/50.

Предел прочности композита 70/30 снижается на 25% и увеличивается у образцов 50/50 примерно на то же значение. Независимо от состава образцов предел прочности при изгибе составляет около 150 МПа, что, по-видимому, в данном случае связано с определяющей ролью прочности оксидной добавки, распределившейся между зёрнами силицидов, по границам которых происходит распространение трещин.

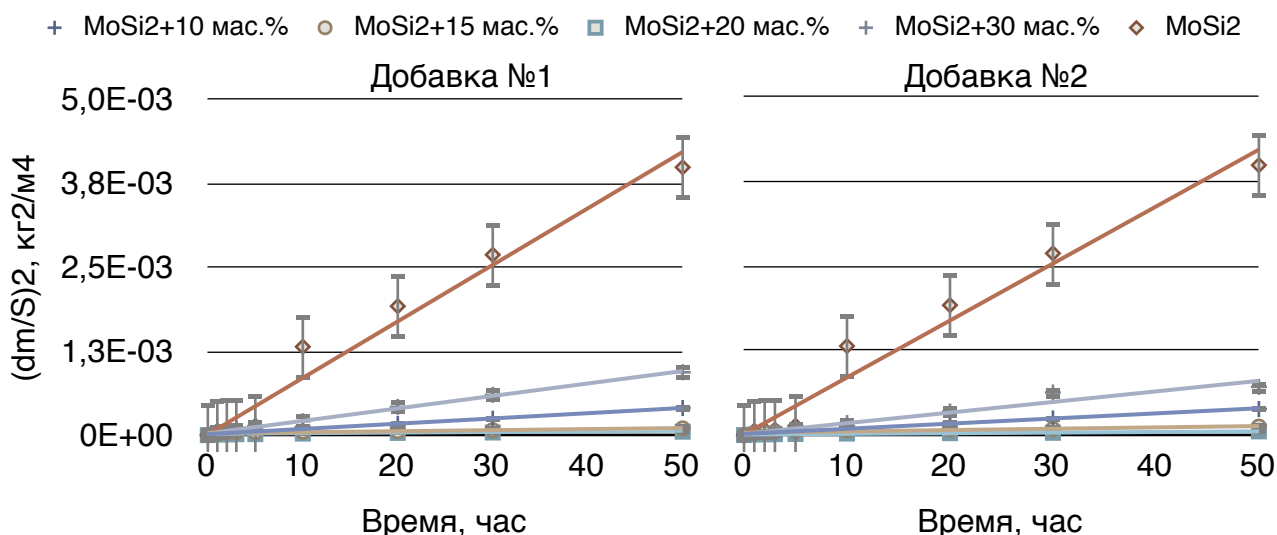
Изучение стойкости к низкотемпературному окислению проводили на следующих композитах:

- 1)  $\text{MoSi}_2$  с оксидными добавками состава №1 и №2;
- 2) 70/30 с оксидными добавками состава №1 и №2;
- 3)  $\text{MoSi}_2$  с разным содержанием  $\text{WSi}_2$  при постоянном количестве (10 мас. %) добавки состава №1.

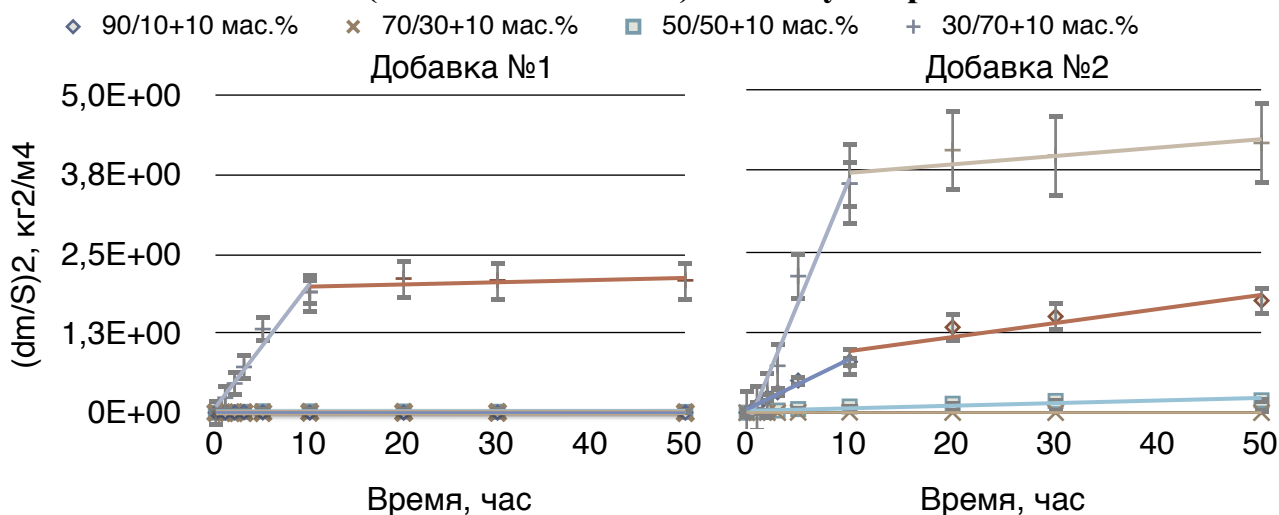
После 50 часов окисления при температуре  $750^\circ\text{C}$   $\text{MoSi}_2$  с добавлением 30 мас.% добавки №1 и №2 показал худшую стойкость к окислению, его масса изменилась на 1,5 %. Наиболее стойкими оказались композиты  $\text{MoSi}_2$  с добавлением 10 и 15 мас.% добавки №1 и №2, их изменение массы составляет менее 0,5 %. Окисление чистого дисилицида молибдена в тех же условиях привело к увеличению массы на 0,9 %. Добавка №2 показала схожие результаты по стойкости к окислению, изменение массы составляет для всех образцов менее 1% (рис.6 и табл. №3).

Графики зависимости окисления  $\text{MoSi}_2$  с добавкой 10, 30, 50 и 70 мас.%  $\text{WSi}_2$  при постоянной концентрации алюмосиликатов магния (10 мас.%) №1 и №2 на воздухе при  $750^\circ\text{C}$  представлены на рис. 7. Экспериментально установлено, что содержание  $\text{WSi}_2$  в композитах  $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$  имеет решающее значение на характер окисления образцов. Так при 70 мас.%  $\text{WSi}_2$  композиты интенсивно окисляются независимо от содержания оксидных добавок №1 или №2. Однако в остальных случаях скорость окисления при использовании добавок алюмосиликатов магния снижается, что подтверждают параболические константы скорости (табл. №4).

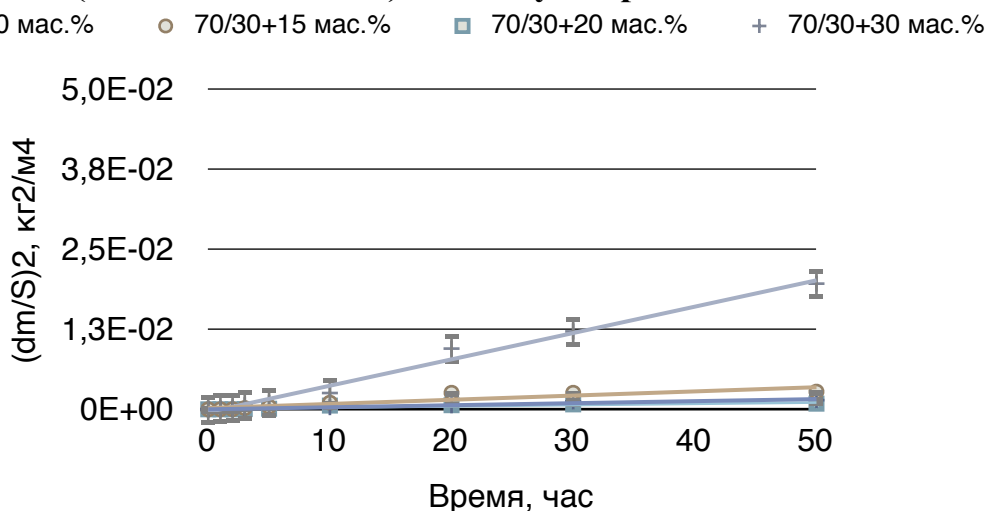
Кинетические зависимости окисления композита 70/30 в зависимости от содержания добавки алюмосиликатов магния состава №1 (10; 15; 20 и 30 мас.%) на воздухе при  $750^\circ\text{C}$  идентичны зависимостям скорости окисления чистого  $\text{MoSi}_2$  с добавкой №1 (рис. 8, табл. №5).



**Рис. 6. Кинетика окисления  $\text{MoSi}_2$ +10; 15; 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (добавка №1 и №2) на воздухе при  $750^\circ\text{C}$**



**Рис. 7. Кинетика окисления  $\text{MoSi}_2$  + 10; 30; 50 и 70 мас.%  $\text{WSi}_2$  при постоянном количестве добавки алюмосиликатов магния (10 мас.%) (добавка №1 и №2) на воздухе при  $750^\circ\text{C}$**



**Рис. 8. Кинетика окисления 70 мас.%  $\text{MoSi}_2$  + 30 мас.%  $\text{WSi}_2$  (70/30) +10; 15; 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния добавка №1 на воздухе при  $750^\circ\text{C}$**

**Табл. №4. Константы параболической скорости окисления MoSi<sub>2</sub> + 10, 15, 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (добавка 1 и добавка 2) (0-50 часов)**

		10 мас.%	15 мас.%	20 мас.%	30 мас.%
Добавка 1	K, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	1,1*10 <sup>-9</sup>	3,0*10 <sup>-10</sup>	1,8*10 <sup>-10</sup>	2,0*10 <sup>-9</sup>
Добавка 2	K, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	5,9*10 <sup>-9</sup>	2,5*10 <sup>-9</sup>	2,5*10 <sup>-9</sup>	9,0*10 <sup>-9</sup>

**Табл. №5. Константы параболической скорости окисления (MoSi<sub>2</sub> + 10, 30, 50 и 70 мас.% WSi<sub>2</sub>) + 10 мас.% алюмосиликатов магния (добавка 1 и добавка 2) (0-10 часов)**

		90/10+10 мас.%	70/30+10 мас.%	50/50+10 мас.%	30/70+10 мас.%
Добавка 1	K, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	2,5*10 <sup>-8</sup>	2,6*10 <sup>-9</sup>	5,7*10 <sup>-7</sup>	5,2*10 <sup>-5</sup>
Добавка 2	K, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	2,1*10 <sup>-5</sup>	2,2*10 <sup>-7</sup>	2,5*10 <sup>-6</sup>	1,1*10 <sup>-4</sup>

**Табл. №6. Константы параболической скорости окисления 70 мас.% MoSi<sub>2</sub> + 30 мас.% WSi<sub>2</sub> (70/30) + 10, 15, 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (добавка 1) (0-50 часов)**

	70/30+10 мас.%	70/30+15 мас.%	70/30+20 мас.%	70/30+30 мас.%
K, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	4,6*10 <sup>-9</sup>	9,1*10 <sup>-9</sup>	1,5*10 <sup>-9</sup>	6,2*10 <sup>-8</sup>

Для получения композитов MoSi<sub>2</sub>/WSi<sub>2</sub> с равномерным распределением оксидной добавки по межзеренным границам дисилицида использовали «Алюмоксан»<sup>1</sup>.

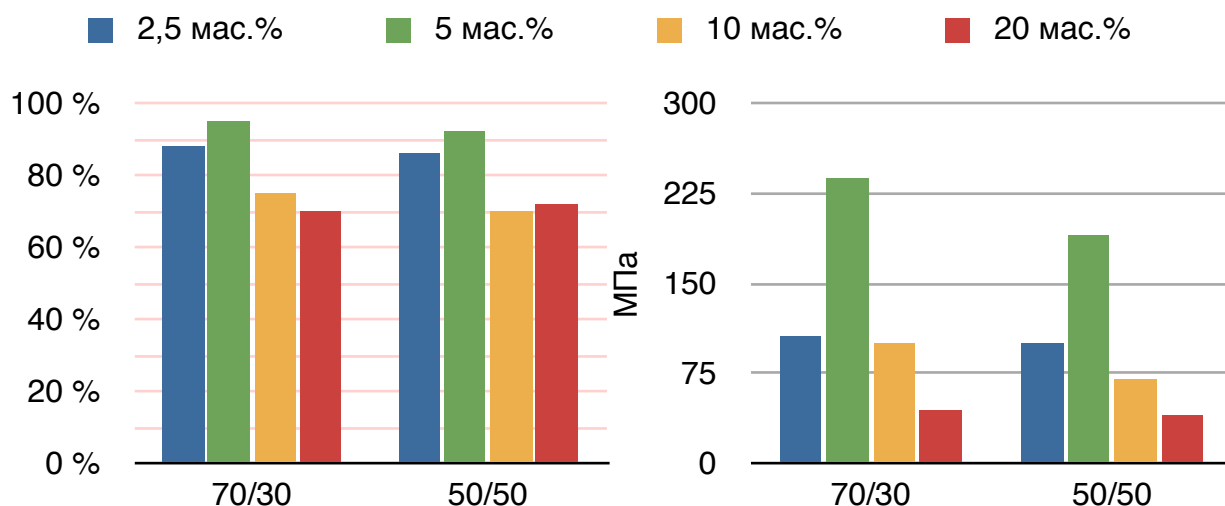
Согласно [3], при T=300°C происходит разложение «Алюмоксана» с выделением CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и образованием наноразмерных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что и было использовано при получении композитов.

Порошки MoSi<sub>2</sub>/WSi<sub>2</sub> смешивали с раствором алюмоксана в толуоле до получения однородной массы, из которой формовали образцы. После выжигания на воздухе при 300°C органического составляющего получали заготовки с равномерно распределенными наночастица Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вокруг зерен порошка дисилицидов. Свойства полученных после обжига образцов приведены на рис. 9.

<sup>1</sup> - Алюминий органическая добавка («Алюмоксан») разработана и синтезирована ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС Щербаковой Г.И. и была предоставлена для изучения композитов MoSi<sub>2</sub>/WSi<sub>2</sub>



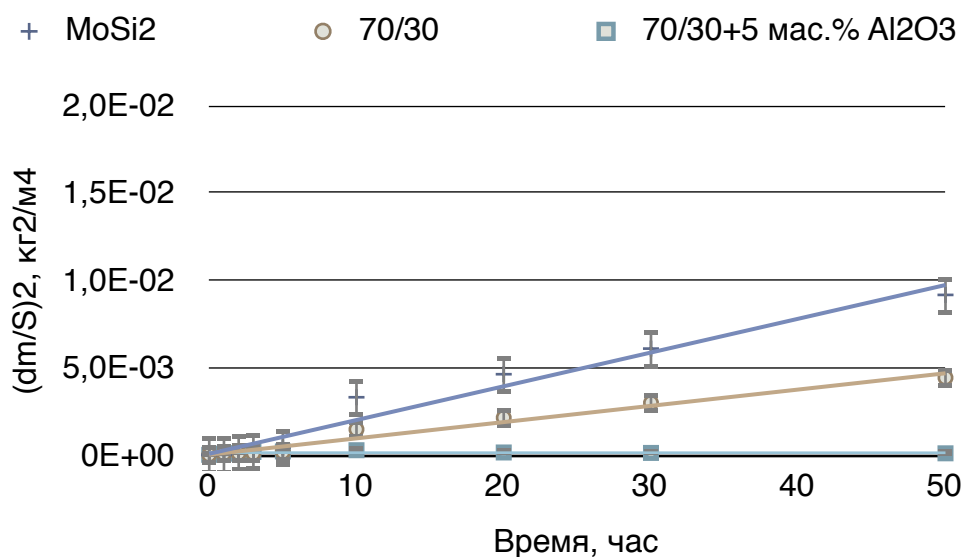
Видно, что плотность и прочностные свойства композита, содержащего 2,5 мас.%  $Al_2O_3$ , не изменяются, увеличение содержания  $Al_2O_3$  до 5 мас.% приводит к повышению относительной плотности до 93% и прочности до 240 МПа. Дальнейшее увеличение содержания оксида алюминия в композите приводит к снижению прочности и плотности керамики, вследствие высокой пористости керамики из-за большого количества выделяющихся газообразных продуктов разложения алюмооксида и разницы КТР твердого раствора дисилицидов и  $Al_2O_3$ .



**Рис. 9. Значение относительной плотности и прочности при изгибе для композита 1 - 70/30 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.%  $Al_2O_3$  и 2 - 50/50 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.%  $Al_2O_3$**

Кинетические кривые окисления керамических образцов  $MoSi_2$  (1), 70/30 (2), 70/30 + 5 мас.%  $Al_2O_3$  (3) приведены на рис.10. Сравнение этих кривых показывает, что в отличие от образцов  $MoSi_2$  (1) и 70/30 (2) (на поверхности которых образовывался рыжий налет оксидов  $MoO_3$  и  $WO_3$ ), у композита с добавкой алюмооксида, после 50 часов окисления при 750°C на воздухе не наблюдается никаких внешних изменений, т.е. имеет место существенное снижение скорости окисления. После 100 часов окисления, изменение массы образцов (3) составило не более 0,3%, масса чистого  $MoSi_2$  увеличилась за то же время на 2,4%. Существенное улучшение стойкости к окислению обусловлено низкой пористостью материала и достаточно равномерным распределением относительно небольшого количества второй фазы ( $Al_2O_3$ ), при спекании заполняющей поры и препятствующей окислению по межзеренным границам композита. Снижение скорости окисления композита (3) относительно чистого

MoSi<sub>2</sub> обуславливает на порядок меньшие величины его параболической константы скорости окисления  $8,9 \cdot 10^{-9} \text{ кг}^2 / (\text{м}^4 \cdot \text{с})$  (табл. №7).



**Рис. 10. Кинетика окисления 1 - чистого MoSi<sub>2</sub>; 2 - 70/30 и 3- 70/30 + 5 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 750°C на воздухе**

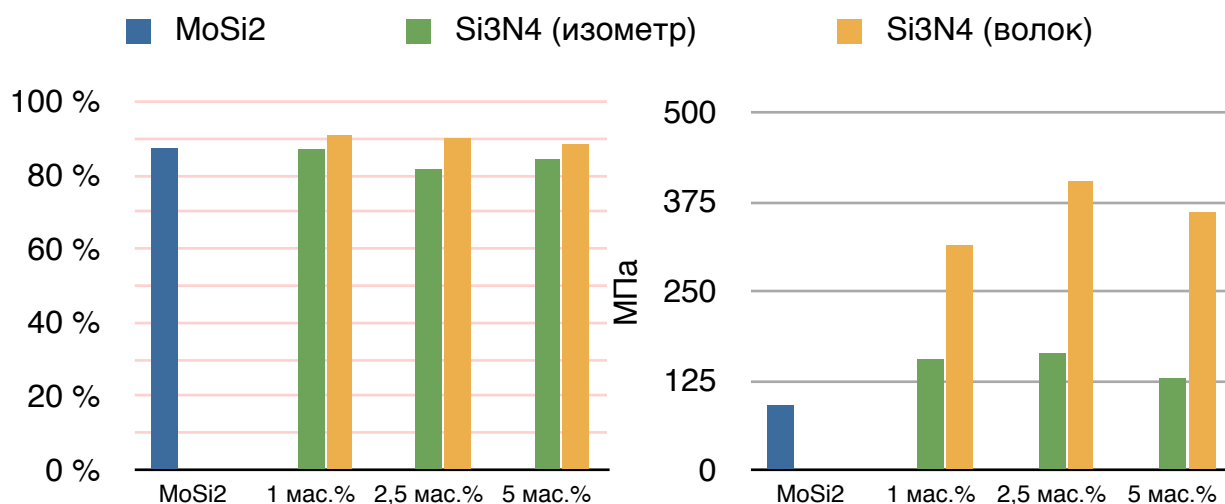
**Табл. 7. Константы параболической скорости окисления MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>/WSi<sub>2</sub> (70/30) и MoSi<sub>2</sub>/WSi<sub>2</sub> (70/30) + 5 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

	MoSi <sub>2</sub>	WSi <sub>2</sub>	70/30	70/30 + 5 мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0-50 часов, К, кг <sup>2</sup> /м <sup>4</sup> ·с	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$

Использование армирующей добавки нитрида кремния в сочетании с дисилицидом молибдена позволяет улучшить механика-прочностные свойства этих материалов. Для получения композитов MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в работе использовали два вида Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (содержание α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ≥ 95%): кристаллические порошки с изометричными зёрнами и с волокнистой структурой. Композиты на основе дисилицида молибдена получали горячим прессованием, при T = 1650°C, времени = 1 час, давлении прессования = 30 МПа.

Значение относительной плотности и прочности при изгибе чистого MoSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub> + 1; 2,5 и 5 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (изометрический); MoSi<sub>2</sub> + 1; 2,5 и 5 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (волокнистый) приведены на рис.11. Экспериментальные данные показывают, что добавки до 5 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (изометр.) не влияют на относительную плотность материала, а в случае использования добавки волокнистого нитрида кремния повышает относительную плотность до 91%.

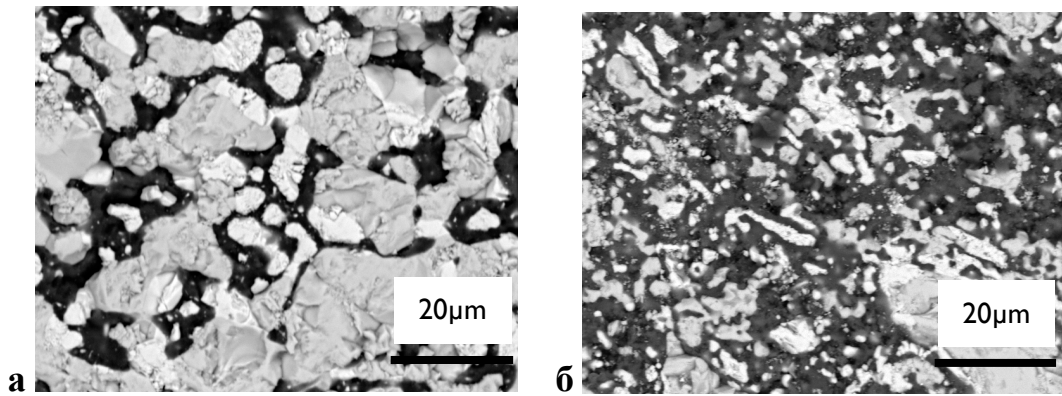
Механическая прочность композитов, при содержании 1 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (изометр.) вдвое превышает прочность чистого дисилицида молибдена, а использование  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (волок.) позволяет увеличить прочность композита более чем в 4 раза, до 400 МПа. Такие показатели позволяют говорить о возможности использования данного материала в качестве конструкционной керамики.



**Рис. 11. Значение относительной плотности и прочности при изгибе 1 - чистый  $\text{MoSi}_2$ ; 2 -  $\text{MoSi}_2$  + 1; 2,5 и 5 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (изометр.); 3 -  $\text{MoSi}_2$  + 1; 2,5 и 5 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (волок.)**

Дальнейшее увеличение количества добавки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  не приводит к изменению механика-прочностных свойств, что свидетельствует о достижении предела прочности композитов, которое определяется значением прочности зерна  $\text{MoSi}_2$ .

Характер микроструктуры всех образцов аналогичен. На микрофотографиях (рис.12) видны две основные фазы: светлые участки – это  $\text{MoSi}_2$ , а темные –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Видно, что дисилицид молибдена является полидисперсным: в основном представлен мелкими частицами до 5 мкм с отдельными включениями более крупных частиц до 50 мкм. В композите с 2,5 мас.% нитрида кремния фаза дисилицида молибдена является непрерывной, в которой распределены зерна нитрида кремния. С увеличением содержания добавки непрерывная основа из  $\text{MoSi}_2$  переходит в островные участки  $\text{MoSi}_2$ , при этом происходит потеря электропроводности материала, и он становится диэлектриком.

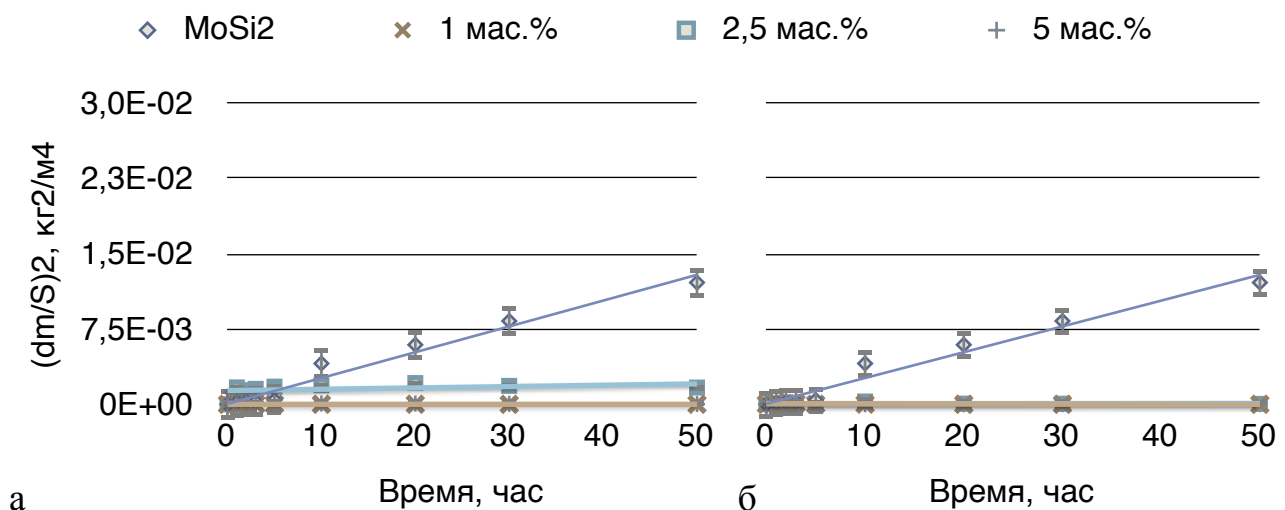


**Рис. 12. Микроструктура композитов (а)  $\text{MoSi}_2 + 2,5 \text{ мас.}\% \text{ Si}_3\text{N}_4$  (изометр.) и (б)  $\text{MoSi}_2 + 20 \text{ мас.}\% \text{ Si}_3\text{N}_4$  (изометр.)**

Исследование кинетики окисления подтверждает, что окисляется только поверхностный слой, так как масса увеличивается резко только в первоначальный период, затем она изменяется незначительно, что свидетельствует об образовании защитного слоя, замедляющего диффузию кислорода в объем образца (рис. 13). Независимо от вида нитрида кремния композиты показывают высокую стойкость к окислению, при этом значения параболических констант окисления композитов на 2-3 порядка ниже, чем для чистого дисилицида молибдена. Значения констант окисления для всех образцов приведены в табл.8.

**Табл. №8. Параболические константы скорости окисления  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$**

	$\text{MoSi}_2$	1 мас.% $\text{Si}_3\text{N}_4$	2,5 мас.% $\text{Si}_3\text{N}_4$	5 мас.% $\text{Si}_3\text{N}_4$
$\text{Si}_3\text{N}_4$ (изометр.), К, $\text{кг}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Si}_3\text{N}_4$ (волок.) К, $\text{кг}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$



**Рис. 13. Кинетика окисления (а)  $\text{MoSi}_2 + 1; 2,5$  и  $5 \text{ мас.}\% \text{ Si}_3\text{N}_4$  (изометр.) и (б)  $\text{MoSi}_2 + 1; 2,5$  и  $5 \text{ мас.}\% \text{ Si}_3\text{N}_4$  волок при  $750^\circ\text{C}$  на воздухе**

**Табл. №9. Константы параболической скорости окисления MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub> и MoSi<sub>2</sub>+ 30 мас.% WSi<sub>2</sub> (70/30)**

	MoSi <sub>2</sub>	WSi <sub>2</sub>	70/30 Твердофаз	70/30 CBC
0-5 часов, К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	7,7*10 <sup>-9</sup>	9,9*10 <sup>-7</sup>	2,2*10 <sup>-9</sup>	2,7*10 <sup>-9</sup>
5-50 часов, К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> *с)	2,5*10 <sup>-7</sup>	1,6*10 <sup>-5</sup>	4,4*10 <sup>-8</sup>	5,2*10 <sup>-8</sup>

## Выводы

1. Исследовано влияние WSi<sub>2</sub> в интервале от 10 до 70 мас.% на свойства композитов MoSi<sub>2</sub>-WSi<sub>2</sub>, полученных в интервале температур от 1400° до 1800°С. Установлена экстремальная зависимость предела прочности при изгибе от концентрации WSi<sub>2</sub>. Максимальный предел прочности наблюдается при содержании в композите 30 мас.% WSi<sub>2</sub>. Показано, что характер распределения WSi<sub>2</sub> влияет на свойства композитов. Наблюдается прирост предела прочности до 15% для композитов, полученных из порошков твердых растворов Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> синтезированных CBC-методом из Mo, W и Si, относительно композитов полученных твердофазным синтезом MoSi<sub>2</sub> и WSi<sub>2</sub>.

2. Установлено, что использование Al-органического связующего для получения керамики MoSi<sub>2</sub> и MoSi<sub>2</sub>-WSi<sub>2</sub> приводит к увеличению предела прочности при изгибе до 245 МПа и повышению стойкости к низкотемпературному окислению в интервале температур от 500° до 750°С, благодаря уменьшению пористости и увеличению относительной плотности композита. Определены параболические константы окисления композитов, К [кг<sup>2</sup>/м<sup>4</sup>\*с]: Mo<sub>0,7</sub>W<sub>0,3</sub>Si<sub>2</sub> + 5 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8,9E-9.

3. Изучено влияние морфологии зерен порошков нитрида кремния на свойства композитов горячего MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, получены композиты с содержанием от 1 до 20 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Изучены прочность и низкотемпературное окисление образцов на воздухе при 750°С. Определены параболические константы окисления композитов, К [кг<sup>2</sup>/м<sup>4</sup>\*с]: чистый MoSi<sub>2</sub>= 6,1E-08; 1 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>= 3,09E-11; 2,5 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>= 1,49E-10; 10 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>= 5,81E-11; 20 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>= 4,06E-10. Установлено, что применение нитрида кремния волокнистой

структуры приводит к повышению предела прочности композита  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  до 400 МПа, прочность образцов при использовании равноосных кристаллитов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет не более 170 МПа.

#### **Список цитированной литературы:**

1. Z. Guo, M. Parlinska-Wojtan, G. Blugan, T. Graule, M. J. Reece, J. Kuebler «The influence of the grain boundary phase on the mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$  composites» // A. Materialia. 2007. 55. P. 2875–2884.

2. Gang Wang, Wan Jiang, Guangzhao Bai, Libin Wu, «Effect of Addition of Oxides on Low-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide» // J. Am. Ceram. Soc., 2003, V. 86 (4), P. 731–734.

3. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлик А.М., Флорина Е.К., Мацкевич И.А., Чернышев А.Е., Муркина А.С., Варфоломеев М.С., Губин С.П., Юрков Г.Ю., «Алюминий- и кремнийорганические соединения – для современных нано-керамокомпозитов» // Инж. журнал Нанотехника, 2008, №2 (14), стр. 25-33.

#### **Публикации по теме диссертационной работы**

1. Титов Д.Д. «Влияние оксидных добавок на свойства дисилицида молибдена» // Перспективные материалы. Специальный выпуск (5), «Материалы V Российской ежегодной конференции молодых ученых, сотрудников и аспирантов», (2008) стр. 352-357.

2. Титов Д.Д., Попова Н.А., Глухов А.Н., Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф. «Влияние добавок на свойства керамики на основе дисилицида молибдена» // Перспективные материалы. Специальный выпуск (6) часть 2, «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (2008), стр. 140-145.

3. Титов Д.Д. «Влияние добавки каолина на низкотемпературное окисление композиционного материала на основе дисилицида молибдена» // IV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Сборник статей (2009), стр. 259-264.

4. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Попова Н.А. «Физико-химические свойства керамической системы  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2\text{-алюмосиликат}$ » XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям (2010), стр. 174-178.

5. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Попова Н.А. «Взаимодействие в системе  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$  и влияние оксидных добавок на окисление» IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу (2010), стр. 248–251

6. Титов Д.Д. «Физико-химические свойства керамической системы  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2\text{-алюмосиликат}$ » Перспективные материалы. Сборник материалов, «Материалы VII Российской ежегодной конференции молодых ученых, сотрудников и аспирантов», (2010) стр. 215–217

7. Titov D., Kargin Yu., Popova N., Gorshkov V. «Electrical And Mechanical Properties of a  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2\text{-Alumomagnesium Silicate Composite}$ » 3rd International Congress on Ceramic (ICC3) Japan 2010

8. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Попова Н.А., Лысенков «Новые композиционные материалы на основе дисилицида молибдена» // Перспективные материалы. Специальный выпуск (11), «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», (2011), стр. 493–499.

9. Титов Д.Д. «Получение керамики  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$  с добавками поликарбосилана и алюмоксана» Перспективные материалы. Специальный выпуск, «Материалы VIII Российской ежегодной конференции молодых ученых, сотрудников и аспирантов», (2011) стр. 404-406.

10. Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Попова Н.А., Горшков В.А., «Влияние содержания вольфрама и добавок алюмосиликатов магния на окисление и прочностные свойства композитов  $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ » // *Материаловедение*, М., № 7 (2012) стр. 45-50 (Переведена на английский язык: D.D. Titov, Yu.F. Kargin, A.S. Lysenko, N.A. Popova and V.A. Gorshkov «Influence of  $\text{WSi}_2$  Content and Addition of Magnesium Alumosilicates on Oxidation and Strength Propertius of  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$  Composites» // *J. Inorg. Mat: App. Res.* V 4, № 1, (2013), P. 66-70).

11. Титов Д.Д., «Получение керамических композитов  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  с применением металлоорганических добавок» // Сборник материалов. IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», (2012), стр. 345-348.

12. Титов Д.Д. «Высокотемпературные керамические нагреватели на основе  $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ » Сборник тезисов. Осенний финал «У.М.Н.И.К.» РАН 15 ноября 2012, Москва, стр. 50-52

13. Титов Д.Д. «Исследование керамического композита  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ » // Сборник материалов, X Российской ежегодной конференции молодых ученых, сотрудников и аспирантов, «Физико-химия и технология неорганических материалов» (2013) стр. 215–217

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность директору ИМЕТ РАН Академику Солнцеву К.А. за внимание и поддержку данной работы.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н. Каргину Юрий Федоровичу за всестороннюю помощь, советы и поддержку при выполнении настоящей работы.

Автор высказывает искреннюю благодарность сотрудникам ИМЕТ РАН, без помощи которых не были бы получены эти интересные результаты: Лысенкову А.С., Бакуновой-Петраковой Н.В., Гольдберг М.А., Федотову А.Ю., Егорову А.А., Куцеву С.В., Шворневой Л.И., Ивичевой С.Н., Юркову Г.Ю., Федорову С.В., Ашмарину А.А., Кульбакину И.В. и Севостьянову М.А. СПАСИБО!

Отдельную благодарность авторы выражает Поповой Нелли Александровне (РХТУ им. Менделеева) за неоценимую поддержку, советы и обсуждения результатов.

Особую благодарность автор выражает Горшкову Владимиру Алексеевичу (ИСМАН РАН) за предоставленные исходные порошки и всестороннюю помощь.

Кроме того, автор благодарит за плодотворное обсуждение результатов, участие и моральную поддержку своих друзей, семью и жену.