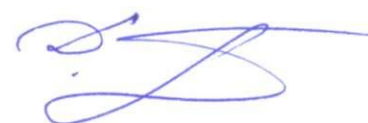


**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской Академии Наук**

На правах рукописи



Титов Дмитрий Дмитриевич

**ВЛИЯНИЕ ДИСИЛИЦИДА ВОЛЬФРАМА И
МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ MoSi₂**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Каргин Ю. Ф.

**Москва
2014**

Оглавление

Введение	9
1. Обзор литературы	12
1.1. Кристаллическая структура $MoSi_2$ и WSi_2	12
1.2. Фазовые диаграммы систем	13
1.2.1. Система $Mo-Si$	13
1.2.2. Система $W-Si$	14
1.2.3. Система $Mo-W-Si$	14
1.3. Микроструктура и механические свойства керамики на основе $MoSi_2$	15
1.3.1. Способы уплотнения композитов.....	16
1.3.2. Горячее прессование.....	19
1.3.3. Горячее изостатическое прессование (ГИП).....	22
1.3.4. Реакционные процессы.....	24
1.3.5. Механическое легирование.....	28
1.3.6. Процесс XD TM	30
1.3.7. Термическое распыление.....	30
1.3.8. Пропитка парами.....	32
1.3.9. Влияние способа получения на свойства материала.....	32
1.3.10. О получении композитов из расплавов.....	33
1.4. Физико-химические свойства $MoSi_2$ и WSi_2	35
1.4.1. Электропроводность.....	36
1.4.2. Химические свойства.....	37
1.4.3. Окисление на воздухе и образование оксидной пленки SiO_2 и композитов на его основе.....	38
1.4.4. $MoSi_2$ в восстановительной среде.....	40
1.4.5. Окисление композитов на основе $MoSi_2$	41
1.5. Условия использования керамики из $MoSi_2$	45
1.6. Применение керамики из $MoSi_2$	46
1.7. Выводы из обзора литературы	49
1.7.1. Влияние дисилицида вольфрама.....	50
1.7.2. Предотвращение низкотемпературного окисления.....	52
1.7.3. Алюминий- и кремнийорганические соединения – для современных нанокерамокомпозитов.....	55
2. Исходные вещества и методы исследования	59
2.1. Характеристики исходных материалов, составление шихты и формование заготовок различного состава	59
2.2. Методы исследования	66
2.2.1. Помол и смешение порошков.....	66
2.2.2. Введение связки/пластификатора.....	68
2.2.3. Формование.....	69
2.2.4. Обжиг.....	70
2.2.5. Гранулометрический анализ.....	73

2.2.6. Петрографические исследования.....	73
2.2.7. Дифференциальный термический анализ (ДТА).....	73
2.2.8. Исследование процесса линейной усадки при спекании.....	74
2.2.9. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	74
2.2.10. Электронно-микроскопические исследования (СЭМ).....	74
2.2.11. Определение плотности образцов.....	74
2.2.12. Определение механической прочности образцов.....	75
2.2.13. Измерения микротвердости.....	76
2.2.14. Измерения электросопротивления.....	77
2.3. Металлоорганические соединения.....	78
3. Обсуждение результатов.....	80
3.1. Исследование процессов спекания чистого дисилицида молибдена и дисилицида вольфрама, полученного разными способами.....	80
3.2. Свойства композиционной керамики $MoSi_2-WSi_2$.....	81
3.2.1. Относительная плотность.....	82
3.2.2. Предел прочности при изгибе.....	83
3.2.3. Микроструктура.....	84
3.2.4. Микротвердость.....	85
3.2.5. Удельное электросопротивление.....	86
3.2.6. Низкотемпературное окисление чистого $MoSi_2$ и WSi_2	87
3.2.7. Влияние графитовой засыпки на спекание керамики и ее дальнейшее окисление.....	89
3.2.8. Сравнение свойств композитов $MoSi_2-WSi_2$, полученных из порошков твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$ синтезированных СВС-методом и твердофазным синтезом из порошков $MoSi_2$ и WSi_2	91
3.3. Свойства композиционной керамики $MoSi_2-WSi_2$-каолин.....	93
3.3.1. Относительная плотность.....	93
3.3.2. Предел прочности при изгибе.....	94
3.3.3. Микроструктура.....	95
3.3.4. Микротвердость.....	97
3.3.5. Удельное электросопротивление.....	98
3.3.6. Стойкость к низкотемпературному окислению.....	100
3.4. Свойства композиционной керамики $MoSi_2-WSi_2$-алюмосиликаты магния.....	104
3.4.1. Относительная плотность.....	107
3.4.2. Предел прочности при изгибе.....	108
3.4.3. Микроструктура.....	108
3.4.4. Микротвердость.....	109
3.4.5. Удельное электросопротивление.....	110
3.4.6. Стойкость к низкотемпературному окислению.....	111
3.5. Свойства композиционной керамики $MoSi_2-WSi_2$-поликарбосилан, поликарбосилан + HfO_2.....	115
3.5.1. Относительная плотность.....	115
3.5.2. Предел прочности при изгибе.....	116

3.5.3. Микроструктура.....	117
3.5.4. Микротвердость.....	117
3.5.5. Удельное электросопротивление.....	118
3.5.6. Стойкость к низкотемпературному окислению.....	119
3.6. Свойства композиционной керамики $MoSi_2$—WSi_2—«Алюмоксан».	120
3.6.1. Относительная плотность.....	121
3.6.2. Предел прочности при изгибе.....	121
3.6.3. Микроструктура.....	123
3.6.4. Микротвердость.....	124
3.6.5. Удельное электросопротивление.....	125
3.6.6. Стойкость к низкотемпературному окислению.....	126
3.7. Свойства композиционной керамики $MoSi_2$—Si_3N_4 и $MoSi_2$—Si_2N_2O	127
3.7.1. Относительная плотность.....	127
3.7.2. Предел прочности при изгибе.....	129
3.7.3. Микроструктура.....	132
3.7.4. Микротвердость.....	134
3.7.5. Стойкость к низкотемпературному окислению.....	135
ВЫВОДЫ.....	137
Список литературы.....	138

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 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 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.

MoSi_2 и WSi_2 имеют близкие кристаллографические характеристики и обладают схожими физико-химическими свойствами. Хотя MoSi_2 превосходит WSi_2 по многим техническим параметрам, 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 MoSi_2 позволяет получить прочный конструкционный керамический материал с высоким показателем прочности и микротвердости [1]. С другой стороны, задача механической обработки композитов на основе Si_3N_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 WSi_2 на процессы спекания, микроструктуру, прочностные характеристики и плотность керамических композитов на основе дисилицида молибдена;

- изучение влияния оксидных добавок (каолина, алюмосиликатов магния) и Al_2O_3 (в виде алюмоорганического связующего) на прочностные характеристики, электрофизические свойства и процесс низкотемпературного окисления керамики в системе $MoSi_2-WSi_2$ на воздухе при температурах $500 \div 750^\circ C$;
- исследование влияния содержания армирующей добавки нитрида кремния (Si_3N_4) на прочностные характеристики, стойкость к окислению и электрофизические свойства композита $MoSi_2-Si_3N_4$, полученного горячим прессованием.

Научная новизна

1. Исследовано влияние WSi_2 в интервале от 10 до 70 мас.% на свойства композитов $MoSi_2-WSi_2$, полученных в интервале температур от $1400^\circ C$ до $1800^\circ C$. Установлена экстремальная зависимость предела прочности при изгибе от концентрации WSi_2 . Максимальный предел прочности наблюдается при содержании в композите 30 мас.% WSi_2 . Показано, что композиты, полученные из порошков твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$, синтезированных СВС-методом из Mo, W и Si, характеризуются более высокими величинами прочности (до 15%) относительно композитов, полученных твердофазным синтезом из порошков $MoSi_2$ и WSi_2 .
2. Установлено, что использование Al-органического связующего для получения керамики $MoSi_2$ и $MoSi_2-WSi_2$ приводит к увеличению предела прочности при изгибе до 245 МПа и повышению стойкости к низкотемпературному окислению в интервале температур от 500 до $750^\circ C$, благодаря уменьшению пористости и увеличению относительной плотности композита. Определены параболические константы скорости окисления композитов: $K (MoSi_2 + 5 \text{ мас.}\% Al_2O_3) = 5,0E-9$, $K (70/30 + 5 \text{ мас.}\% Al_2O_3) = 8,9E-9 \text{ кг}^2/\text{м}^4 \cdot \text{с}$.
3. Изучено влияние морфологии зерен порошков нитрида кремния на прочность и низкотемпературное окисление композитов $MoSi_2-Si_3N_4$ на воздухе при $750^\circ C$. Методом горячего прессования получены композиты с содержанием от 1 до 20 мас.% Si_3N_4 . Определены параболические константы скорости окисления композитов, $K = 6,1E-08$ (чистый $MoSi_2$); $= 3,09E-11$ (1 мас.% Si_3N_4); $= 1,49E-10$ (2,5 мас.% Si_3N_4); $= 5,81E-11$ (10 мас.% Si_3N_4); $= 4,06E-10$ (20 мас.% Si_3N_4), $\text{кг}^2/\text{м}^4 \cdot \text{с}$. Установлено, что применение нитрида кремния волокнистой структуры приводит к повышению предела прочности композита $MoSi_2-Si_3N_4$ до 400 МПа, прочность образцов при использовании равноосных кристаллитов Si_3N_4 составляет не более 170 МПа.

Практическая ценность работы

1. Установлено, что керамические композиты, полученные из порошков твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$, синтезированных СВС-методом имеют прирост предела прочности при изгибе до 15% относительно композитов, полученных твердофазным синтезом $MoSi_2$ и WSi_2 благодаря лучшему распределению компонентов в системе.
2. Предложен способ модифицирования композитов $MoSi_2-WSi_2$ оксидом алюминия в виде Al-органической добавки, играющей роль связующего. Получены образцы керамики $MoSi_2$ и $MoSi_2-WSi_2$ с 5 мас.% Al_2O_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 $MoSi_2-Si_3N_4$, содержащие 1; 2,5 и 5 мас.% Si_3N_4 и установлено, что применение нитрида кремния волокнистой структуры приводит к повышению предела прочности композита $MoSi_2-Si_3N_4$ до 400 МПа, а Si_3N_4 с изометричными зернами 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 $MoSi_2$ и WSi_2 и спеканием порошков из СВС литых твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$.
2. Результаты исследований влияния оксидных добавок (каолина, кордиерита) и Al_2O_3 (в виде Al-органической добавки) на прочностные характеристики керамики на основе $MoSi_2$ и WSi_2 , на ее электрофизические свойства, а также на процесс окисления керамики на воздухе при низких температурах, от 500 до 750°C.
3. Экспериментальные результаты исследования кинетики низкотемпературного окисления керамических композитов $MoSi_2/WSi_2$ + каолин, алюмосиликатов магния, поликарбосилан, алюмооксид и $MoSi_2-Si_3N_4$.

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.

Введение

В настоящее время современные разработки постоянно выдвигают все более жесткие требования к материалам, стимулируя их совершенствование, что обусловлено необходимостью поднять на новый уровень характеристики изготавливаемых изделий. Значительные усилия в науке и технике направлены на поиск и изучение материалов, способных работать в условиях окислительных сред и высоких температур. Дисицид молибдена обладает рядом качеств, которые делают его отличным аэрокосмическим материалом. Благодаря таким свойствам, как прочность при высоких температурах, износостойкость, устойчивость к окислению в агрессивных средах, может быть использован, в качестве уплотнения в двигателе внутреннего сгорания [1]. Для его полноценного использования необходима надежная технология производства деталей сложной формы.

Структуры и свойства силицидов определяются положением кремния в периодической системе элементов, имея схожие черты с бором, углеродом и азотом, для него так же типична sp^3 -гибридизация, однако более высокие главные квантовые числа s - и p -элементов, находящиеся на подболочках, вызывают меньшую энергетическую устойчивость sp^3 -гибридизации, чем в случае азота и углерода. Бор также стремится к образованию sp^3 -гибридов вследствие акцептирования электронов. Таким образом, для кремния, как и для бора, характерны ослабленные или дистраивающиеся sp^3 -конфигурации, что определяет известную общность этих неметаллов в их соединениях [2].

Металлоподобные силициды образуются главным образом переходными металлами. Они характеризуются сочетанием металлической связи между атомами металлов и кремния с ковалентной связью между атомами кремния, а так же значительной долей ковалентной связи между атомами металла, возрастающей с уменьшением донорной способности металлов. Силициды этой группы химически весьма устойчивы. Среди тугоплавких силицидов, известных своей способностью сопротивляться окислению при нагреве на воздухе вплоть до 1500°C , дисилицид молибдена является наиболее известным, и не только тем, что до температур 1600 - 1700°C материалы на его основе хорошо противостоят коррозии в газовых окислительных средах. Большая твердость, значительная коррозионная стойкость и высокая жаростойкость дисилицида молибдена являются уникальным сочетанием характеристик, позволяющих использовать MoSi_2 и керамику на его основе в огнеупорной, химической и электротехнической промышленности.

Дисицид молибдена получил широкое применение в качестве электронагревательных элементов высокотемпературных печей. При этом MoSi_2 может

служить достаточно длительное время безо всяких изменений на воздухе, однако защитная пленка из SiO_2 , покрывающая поверхность MoSi_2 , может растрескаться при многократном термоциклировании. Именно свойствами пленки определяется температура и продолжительность использования нагревателей в окислительных средах. Для предотвращения изъятия были предложены ряд методов [3], в частности, формирование на поверхности MoSi_2 защитного слоя из SiO_2 путем предварительного окисления при высокой температуре, повышение чистоты и относительной плотности MoSi_2 или создание твердого раствора с элементами, имеющими более высокое сродство к кислороду, чем к кремнию. Однако в условиях длительного окисления эти методы оказались недостаточно эффективными, а потому необходимо искать действенное и экономически оправданное решение проблемы низкотемпературного окисления. Так, в последнее время для термообработки полупроводников возникла потребность в нагревательных элементах, способных быстро поднимать и снижать температуру. Таким требованиям удовлетворяют только нагревательные элементы из MoSi_2 , однако термообработка обычно производится при низких температурах (400–1000°C), и низкая стойкость MoSi_2 к окислению в этом интервале температур сокращает срок службы таких нагревателей. Исследования по использованию MoSi_2 как защитного покрытия в авиационной и ракетной технике еще не завершены. Другие области применения MoSi_2 также незначительно развиты.

Возможным применением дисилицида молибдена в чистом виде препятствуют три проблемы, а именно: хрупкость при низких и средних температурах, значительная ползучесть при высоких температурах и окисление на воздухе при 500°C в незащищенном состоянии [4,5]. Каждая из этих особенностей требует правильного выбора метода получения керамики и подбора добавок, способных улучшить характеристики.

В нашей работе были использованы добавки оксида лантана, алюмосиликатов и дисилицида вольфрама в различных соотношениях. Каждая из добавок позволяет управлять важными для практических применений свойствами MoSi_2 .

Несмотря на достаточно большой интерес к возможностям керамики на основе MoSi_2 сейчас практически нет данных о свойствах и структуре твердых растворов силицидов вольфрама и молибдена, а также мало литературы, посвященной изучению оксидов алюминия и кремния, как добавок, влияющих на свойства керамики из MoSi_2 .

MoSi_2 и WSi_2 обладают схожими кристаллографическими характеристиками и физико-химическими свойствами. Хотя MoSi_2 превосходит WSi_2 по многим техническим параметрам, однако WSi_2 более тугоплавко и способен увеличить прочность керамики. Это

позволит повысить жаростойкость и жаропрочность системы $(Mo,W)Si_2$, значительно подняв температурную планку использования нагревателей на основе данной системы. Введение оксида алюминия (как в чистом виде, так и в виде различных алюмосиликатов, в частности каолина, кордиерита, кристобалита или с использованием металлоорганических добавок) предполагает получение возможности управления окислительным процессом керамики при относительно низких температурах за счет образования непрерывной сетчатой структуры $MoSi_2$, в узлах которой располагаются оксидные добавки, уменьшая пористость и повышая стойкость к окислению в самых уязвимых точках. Побочным воздействием оксида на свойства $MoSi_2$ помимо стойкости к окислению, является повышение удельного сопротивления, что для нагревательных элементов является плюсом, так как можно использовать менее мощные энергетические установки для разогрева самих нагревательных элементов.

1. Обзор литературы

1.1. Кристаллическая структура MoSi₂ и WSi₂

MoSi₂ имеет объемноцентрированную тетрагональную структуру (пространственная группа I4/mmm, параметры решетки a=b=0,3200 нм, c=0,7850 нм [80-0544]). Каждой ячейке принадлежат 2 атома Mo и 4 атома Si (рис.1). В направлении оси z происходит чередование двойных плотнейших слоев из атомов кремния со слоями из атомов молибдена. То есть атомы кремния образуют каркас, в пустотах которого находятся атомы молибдена [2]. Кратчайшее расстояние Mo-Si $U = c/3$. WSi₂ кристаллизуется в аналогичном структурном типе (пространственная группа I4/mmm, параметры решетки a =b= 0,3217 нм, c = 0,7840 нм [81-2168]). Межатомные расстояния в такой структуре значительно сокращены по сравнению с суммой атомных радиусов.

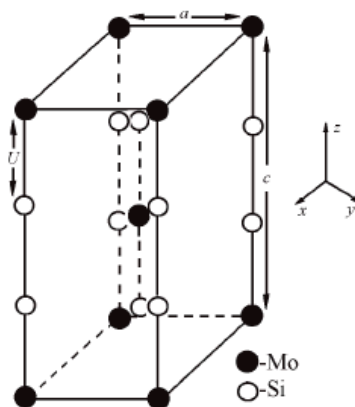


Рисунок 1. Объемноцентрированная тетрагональная ячейка MoSi₂ [2]

В WSi₂ и MoSi₂ между атомами металлов и кремния образуется металлическая связь, а между атомами кремния - ковалентная. Рентгеновская плотность дисилицида молибдена равна 6,267 г/см³, а экспериментальная от 6,11 [2] до 6,24 [6]. Значение рентгеновской плотности для дисилицида вольфрама отсутствует в литературе, однако экспериментальная плотность получена равной 9,11 г/см³ [2].

Низший силицид Mo₃Si – кубическая структура типа β-W, в которой атомы металла замещены атомами кремния, $R_{Si}/R_{Mo}=0,726$, имеет металлическую структуру с изолированными атомами кремния.

С повышением относительного содержания кремния появляется структура с изолированными цепями из атомов Si (Mo₅Si₃ и W₅Si₃ – объемноцентрированная тетрагональная структура), атомы Si образуют прямолинейные цепи Si₁₁ с расстоянием 0,248

нм в направлении оси *c*. Эта тенденция образования связей неметалл-неметалл характерна для силицидов переходных металлов [3,4].

Дальнейшее увеличение содержания кремния характеризуется наличием слоев из атомов Si в тетрагональной структуре (MoSi_2 и WSi_2).

1.2. Фазовые диаграммы систем

1.2.1. Система Mo-Si

В системе Mo-Si имеются три соединения - Mo_3Si , Mo_5Si_3 и MoSi_2 (рис.2), а также существуют три эвтектики: Mo_3Si - Mo_5Si_3 при 26,4 ат.% Si и температуре 2020°C, Mo_5Si_3 - MoSi_2 при 54,0 ат.% Si и температуре 1900°C, MoSi_2 - Si при 98,5 ат.% Si и температуре 1400°C. Температура плавления молибдена принята равной 2623°C, кремния - 1420°C [6,7]

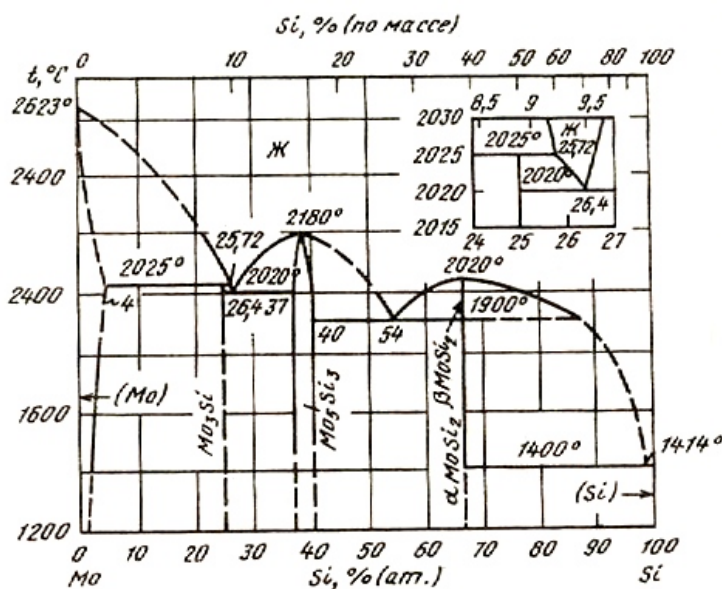


Рисунок 2. Диаграмма состояния системы Mo-Si [6]

При 1820°C в твердом молибдене растворяется меньше 3,35 ат.% Si, растворимость кремния в молибдене при температуре невариантного равновесия (2025°C) и составляет 9 ат.% Si, при температуре 1430°C растворяется 0,8 ат.% Si, при 1200°C 0,15 ат.% Si. Область твердых растворов на основе Mo_3Si практически отсутствует.

MoSi_2 плавится при 2020°C (что в $\approx 1,3$ раза ниже, чем $T_{\text{пл}}\text{Mo}=2623^\circ\text{C}$ и в 1,43 раза выше чем, $T_{\text{пл}}\text{Si}=1414^\circ\text{C}$) и имеет две аллотропные модификации. Дисилицид претерпевает превращение в интервале 1850-1900°C [6]. Низкотемпературная форма $\alpha\text{-MoSi}_2$ имеет объемноцентрированную тетрагональную структуру. Высокотемпературный $\beta\text{-MoSi}_2$ кристаллизуется в гексагональную структуру [7,8].

MoSi_2 , который содержит около 67 ат.% Si, является наиболее богатой кремнием фазой в этой системе. При увеличении содержания Mo появляются фазы Mo_5Si_3 и Mo_3Si

В газовой фазе MoSi_2 не образуется, о чем свидетельствует исследование испарения силицидов молибдена по методу Кнудсена [9].

1.2.2. Система W-Si

В системе W-Si установлены два соединения W_5Si_3 , WSi_2 (рис.3) [10, 11]. Температура плавления WSi_2 составляет 2160°C ($T_{\text{пл W}}=3410^\circ\text{C}$). WSi_2 кристаллизуется в объемноцентрированную тетрагональную структуру.

Связь Me-Me в MeSi_2 слабее, а Me-Si прочнее, чем в Me_5Si_3 , где Me = Mo, W. Поэтому с увеличением металлической компоненты связь Me-Me становится более прочной, чем и объясняется рост температур плавления в ряду $\text{MeSi}_2 \rightarrow \text{Me}_5\text{Si}_3$.

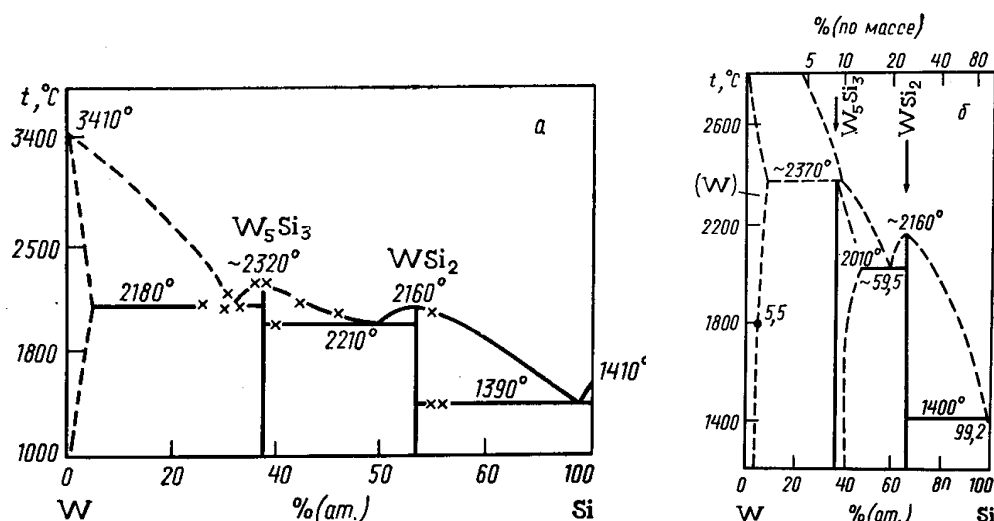


Рисунок 3. Диаграммы состояния системы W-Si: а [11], б [10]

Однако для состава Mo_3Si $T_{\text{пл}}$ будет уменьшаться, так как все большая локализация валентных электронов на связях Mo-Mo будет способствовать ослаблению связей Mo-Si.

1.2.3. Система Mo - W - Si

В литературе практически отсутствуют данные по системе Mo -W -Si, что лишний раз подтверждает мало изученность и новизну внесения добавок WSi_2 в MoSi_2 .

На рис.4 приведена диаграмма состояния W-Si-Mo при 1900°C , согласно которому при этой температуре между дисилицидами молибдена и вольфрама образуется непрерывный ряд твердых растворов, так же как и между Mo_5Si_3 и W_5Si_3 [12].

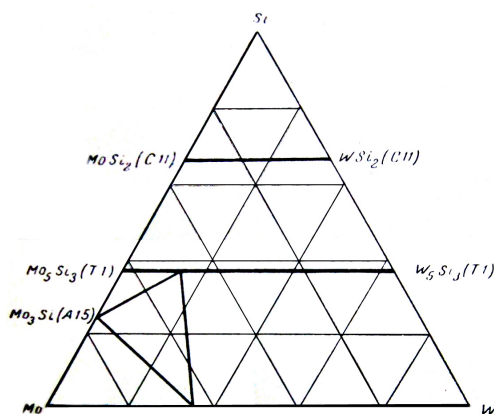


Рисунок 4. Диаграмма состояния W-Si-Mo при 1900°C [12]

На треугольнике эти твердые растворы отмечены горизонтальными линиями, в верхней части - это области образования твердого раствора между MoSi_2 – WSi_2 с тетрагональной кристаллической структурой C11, в нижней части треугольника образуются твердые растворы между низшими силицидами: Mo_5Si_3 – W_5Si_3 с кристаллической структурой T1.

В левом нижнем углу есть область образования Mo_3Si с кубической кристаллической структурой A15, для вольфрама подобная область отсутствует [12].

В работе [13] с использованием различных термодинамических моделей для растворов рассчитана диаграмма состояния Mo-W, согласно которой в системе Mo-W образуется непрерывный ряд твердых растворов.

1.3. Микроструктура и механические свойства керамики на основе MoSi_2

Силициды, представляющие интерес в качестве конструкционных материалов, можно разделить на три группы: дисилициды (тип MoSi_2), соединения 5 - 3 (в частности, Ti_5Si_3 и Mo_5Si_3) и 3 - 1 (Nb_3Si , Mo_3Si и Cr_3Si). Последние кристаллизуются в кубической решетке типа A15 и могут иметь большую пластичность или прочность, чем силициды с иным типом решетки.

Дисилициды, в свою очередь, можно объединить в группы по теплоте образования. В первой группе, куда входят CrSi_2 и WSi_2 , теплоты образования невелики и составляют 80 - 90 кДж/моль. Следующая группа включает 5 соединений, в том числе MoSi_2 , теплоты образования которых составляют 130 ± 10 кДж/моль, к последней группе относится ZrSi_2 , имеющий наибольшую теплоту образования (160 кДж/моль) [14]. Принято считать, что самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) MoSi_2 является самоподдерживающейся реакцией, поэтому для получения этого соединения были предложены различные варианты СВС или термически инициируемой реакции. Yen с сотр.

[15] указали на то, что в процессе механоактивации может протекать механически инициируемый СВС, за которым следует период индукции, в течение которого происходит множественное дробление, перемешивание и припекание частиц.

1.3.1. Способы уплотнения композитов

В связи с высокой хрупкостью силицидов было предпринято много попыток увеличить их твердость без снижения высокотемпературной прочности и стойкости к окислению. Установлено, что возможные армирующие керамические компоненты (SiC , TiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 , TiB_2 , Y_2O_3 , ZrB_2) обладают достаточной устойчивостью в MoSi_2 . Тем не менее, такие компоненты должны быть совместимы с матрицей не только химически, но и по величине термического расширения. Армирующие компоненты волокнистого строения должны также выдерживать напряжения излома, возникающие при уплотнении под давлением, это, в первую очередь, относится к керамическим волокнам. Укладку длинных волокон обычно проводят вручную перед горячим прессованием или ГИП. Применяют как отдельные нити, так и жгуты [16]. С позиции простоты получения литье здесь имеет явные преимущества. Укладку коротких волокон можно производить методом горячего литья, хотя композиты такого типа получены только на основе MoSi_2 . Упоминаемые в литературе сочетания матрица - армирующий наполнитель (кроме гибридных композитов, см. ниже) представлены в табл.1. Показано, что введение, особенно в виде волокон или слоистых структур, металлических и интерметаллидных наполнителей, например, тугоплавких металлов (Ta , Mo , Nb) и сплавов $\text{Nb} - \text{Al} - \text{Tl}$ повышает низкотемпературную твердость MoSi_2 [17 - 19]. Тем не менее, образующиеся промежуточные слои (рис.5) как правило, слагаются из еще более хрупкого, чем матрица, интерметаллида, что четко прослеживается на рис. 6 по распространению трещин от индентора в зоне реакции $(\text{Nb},\text{Mo})_5\text{Si}_3$ [20]. Следовательно, такие наполнители будут обладать продолжительной стойкостью при высоких температурах.

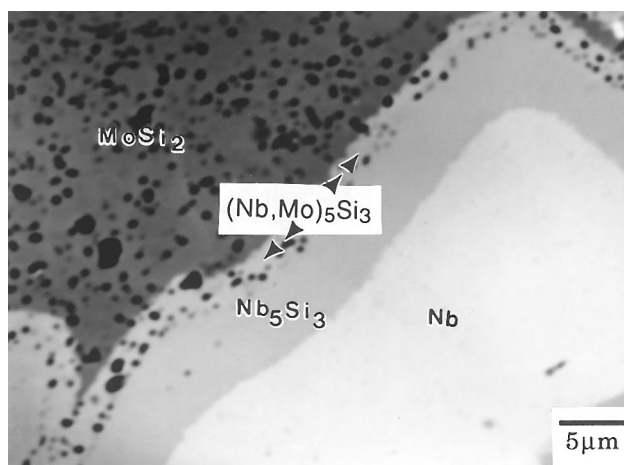


Рисунок 5. Изображение в обратных электронах зоны реакции на границе M0812 - N5, образующейся при горячем прессовании [20]

Наполнители на основе сплавов Pt вводили в Cr_3Si однако процессы взаимной диффузии и вязкого течения развивались с большой скоростью, чтобы сохранить целостность волокон [21]. Другой существенный недостаток применения металлических волокон - их низкое, по сравнению с силицидами, сопротивление ползучести вкупе с малой стойкостью к окислению (за исключением Pt). Для предотвращения окисления и реакции с кремнием возможно нанесение на волокна из тугоплавких металлов покрытий, однако проблему низкого сопротивления ползучести это не решает. Как следствие, металлические армирующие компоненты наиболее эффективно повышают как прочность, так и твердость композитов при комнатной температуре. Керамические наполнители (TiB_2 , SiC , Al_2O_3) оказались значительно менее эффективными для улучшения механических характеристик MoSi_2 при низких температурах, особенно при введении в виде зерен. Число исследований по упрочнению иных силицидов невелико, при этом во всех случаях использовали зерна (см. табл.1).

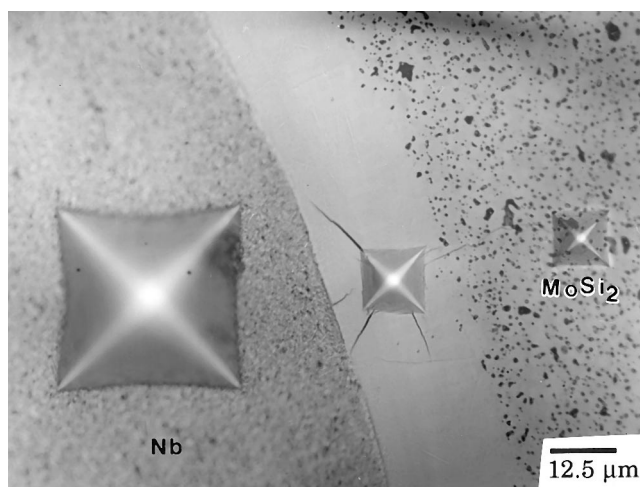


Рисунок 6. Образование трещин в зоне реакции на границе MoSi_2 -Nb [20]

Таблица 1. Армирующие добавки для силицидов ^a

^a в - волокна; з - зерна; н - нити; с - слоистые структуры

MoSi₂	Cr₃Si	Ti₅Si₃	Nb₅Si₃
SiC (в, з, н)	Al ₂ O ₃ (в)	TiC (з)	Nb (з)
TiC (з)	Pt – Rh (в)		
TiB (з)	Pt – ZrO ₂ (в)		
HfB ₂ (з)			
ZrB ₂ (з)			
Si ₃ N ₄ (з)			
ZrO ₂ (з)			
Y ₂ O ₃ (з)			
Nb – Ti – Al (с)			
Nb (в, з, с)			
Ta (в, з)			
Mo (в, з)			

Влияние морфологии частиц наполнителя изучалось несколькими исследовательскими группами, при этом в качестве наполнителя обычно применяли Nb. Заметное увеличение твердости MoSi₂ отмечено Chen с сотр. [22] в ряду: зерна, волокна с возрастающим диаметром, слоистые структуры. В аналогичной работе Alman и Stoloff [20] показано, что при разрушении композита волокна Nb истончаются, в то время как зерна раскалываются.

Различие механизмов разрушения в зависимости от размера и формы частиц наполнителя связано с двумя факторами: связанностью наполнителя [23] и прочностью межфазной границы. Хотя зерна Nb недостаточно эффективны для повышения твердости и уменьшают сопротивление усталостному разрушению [24], отмечено значительное увеличение износостойкости при использовании как волокон, так и зерен Nb [25]. Напротив, введение SiC в MoSi₂ не способствует увеличению износостойкости [25]. Кроме того, сообщается, что для повышения сопротивления усталостному разрушению MoSi₂ сетка из Nb более эффективна, чем проволока [24].

В связи с высоким КТР MoSi₂ были предприняты попытки введения зерен или чешуек SiC для снижения разницы в КТР матрицы и волокон SiC или Mo. Достигнутые результаты нельзя назвать удовлетворительными, хотя Deve с сотр. [26] сообщается об увеличении сопротивления ползучести и повышении трещиностойкости MoSi₂ при введении 20 об.%

зерен и 20 об.% чешуек SiC в матрицу композита, упрочненного волокнами Mo. Показано, что зерна Si₃N₄ снижают растрескивание композитов, упрочненных SCS-6 (рис.7) [27]. Полученный композит обладает устойчивостью к «катастрофическому» разрушению и большей прочностью, нежели цельный MoSi₂. Сравнение зависимости прочности при изгибе от температуры для композита, содержащего 50 об.% Si₃N₄ и некоторых других материалов показано на рис. 8 [28]. Гибридный подход к разработке композитов имеет ряд достоинств, поэтому в последнее время система MoSi₂ – Si₃N₄ активно изучается как матричный материал [28, 29, 30].

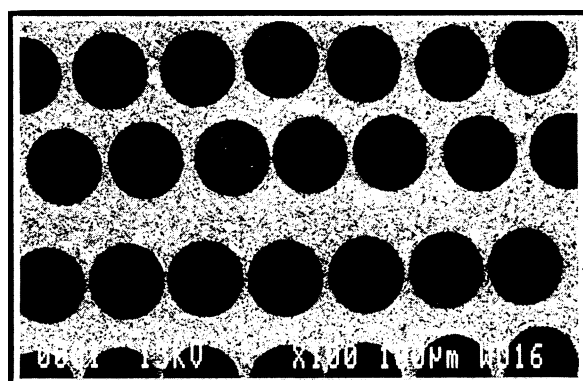


Рисунок 7. Микроструктура композита состава 30 об.% SCS-6/MoSi₂ – 30 Si₃N₄ [27]

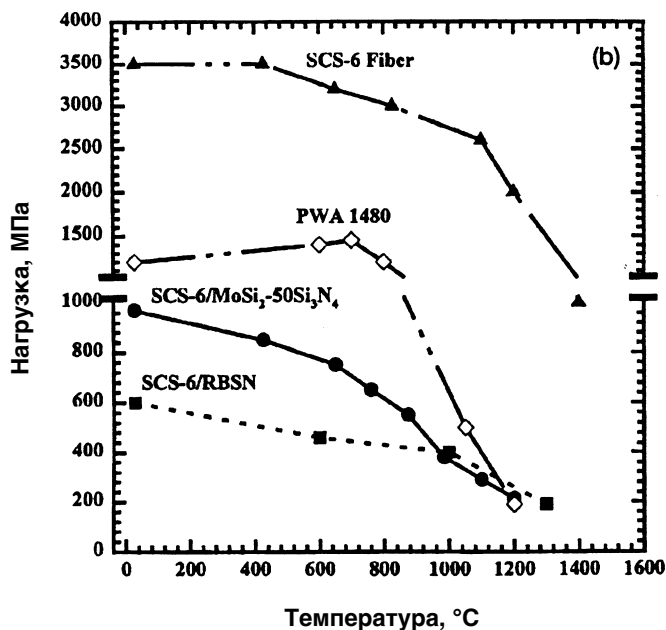


Рисунок 8. Влияние температуры на величину предела прочности при растяжении композитов на основе SCS-6/MoSi₂ – 30 Si₃N₄

1.3.2. Горячее прессование

Горячее прессование предварительно легированных порошков - один из наименее сложных способов их уплотнения, и поэтому находит широкое применение при исследовании силицидов и композитов на их основе. Для получения высокоплотных

прессовок из предварительно легированных порошков необходимы более высокие температуры, чем для обычного порошка. Так, температура горячего прессования нелегированного MoSi_2 и его сплавов с W составляет $1600\text{--}1850^\circ\text{C}$. Прессование MoSi_2 , армированного зернами SiC , проводят при температурах $1600\text{--}1900^\circ\text{C}$. Самсоновым, Нешпоровым и Поповой исследованы продукты взаимодействия молибдена с кремнием при спекании их смесей, рассчитанных на получение MoSi_2 , при температурах $800\text{--}1800^\circ\text{C}$ и времени выдержки при этих температурах от 30 минут до 8 часов [31]. При этом установлено, что образование дисилицида молибдена заканчивается уже при температуре 1000°C за один час. Связь между временем и температурой гомогенизации подчиняется экспоненциальной зависимости ($1/t = k \cdot e^{-Q/RT}$) [32]. Как MoSi_2 , так и Cr_3Si легко получить из предварительно легированных порошков, при этом степень растрескивания будет ниже, чем при дуговой или индукционной плавке шихты того же состава. Пример микроструктуры горячепрессованного сплава $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$ приведен на рис. 5(а), [21]. Тем не менее, по данным Raj [33], для сплавов Cr_3Si и $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$ загрязнение, особенно кислородом, материала при горячем прессовании значительно выше.

Также упоминается горячее прессование предварительно легированного $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$, армированного различными керамическими и металлическими волокнами. Микроструктуры образцов, армированных Pt - Rh, представлены на рис. 9(б) [21]. Необходимо отметить потерю целостности волокон вследствие приложенных напряжений и взаимодиффузии. Ограниченные исследования механических характеристик выявили некоторое повышение высокотемпературной прочности в присутствии любого армирующего наполнителя.

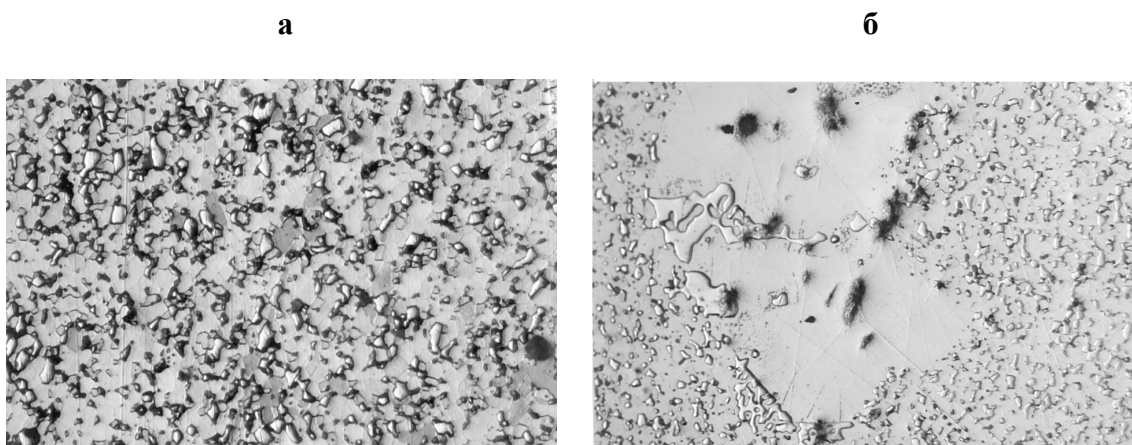


Рисунок 9. (а) Материал $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$, полученный горячим прессованием при температуре 1400°C , представлены фазы $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$ и $(\text{Cr},\text{Mo})_5\text{Si}_3$ [14]. (б) Горячепрессованный материал $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$, армированный Pt – 6% Rh [21]

Также для упрощения подготовки и уплотнения MoSi_2 за счет реакций замещения в твердой фазе применяется горячее прессование в вакууме, которое будет описано ниже. В недавних исследованиях было проведено горячее прессование в системе $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - \text{Mo}_5\text{SiB}_2 - \text{Mo}_3\text{Si}$ [34, 35]. Участок диаграммы состояния данной тройной системы при 1873 К показан на рис. 10 [36]. В горячепрессованных образцах из MoSi_2 , Mo, B и графита можно выделить три фазы: Mo_3Si , T1 и T2, однако полного равновесия достичь не удалось. Сравнение данных образцов с таковыми, полученными методами литья металлов или механообработкой после отливки, свидетельствует о том, что порошковый материал лишен макротрещин и имеет минимальное число микротрещин. Тем не менее, несмотря на значительную прочность такого материала, отмечена значительная пористость и загрязнение кислородом. Прочность порошкового материала изменялась в широких пределах в зависимости от условий проведения процесса. В другом недавнем исследовании, проведенном Pan с сотр. [37], сравнивали продукты горячего прессования предварительно легированных порошков и реакции между Mo_2C и Si. В последнем случае образовался высокодисперсный SiC, а композит обладал повышенной твердостью, трещиностойкостью и прочностью при изгибе (рис.11) [37].

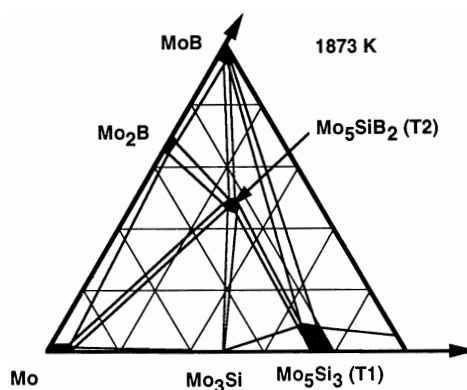


Рисунок 10. Участок диаграммы состояния тройной системы Mo – Si – B при 1873 К [36]

Shah и Anton [16] применили один из вариантов горячего прессования для получения композитов на основе MoSi_2 с упорядоченными волокнами оксида алюминия. Данная методика включала в себя насыщение жгутов высокодисперсными порошками элементов и последующее горячее прессование при сравнительно низкой температуре (1425°C). Также жгуты из волокон SiC и Al_2O_3 применяют для получения композитов из MoSi_2 методом шликерного литья и последующего ГИП [38]. Горячим прессованием, кроме того, получены нанокompозиты MoSi_2 с SiC [39]. Предварительно легированные порошки MoSi_2 , Mo — Si — Al и SiC сначала измельчали в шаровой мельнице, затем прессовали при $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$. Добавка Al способствовала значительному увеличению высокотемпературной прочности при

изгибе. Функциональные композиционные материалы состава Mo - MoSi₂ получены горячим прессованием смеси 99.9 % порошка Mo с различным количеством 99,5 % MoSi₂ [40]. Образцы, состоящие из пяти слоев с переменным содержанием MoSi₂ (0; 25; 50; 75 и 100 %) прессовали при давлении 17,4 МПа, повышая температуру от комнатной до 1650°C со скоростью 25°C/мин с выдержкой при конечной температуре 4 ч. В работе Deevi и Lilly [30] представлены предварительные результаты исследования механических свойств подобных материалов в системе MoSi₂ - Si₃N₄, полученных горячим прессованием.

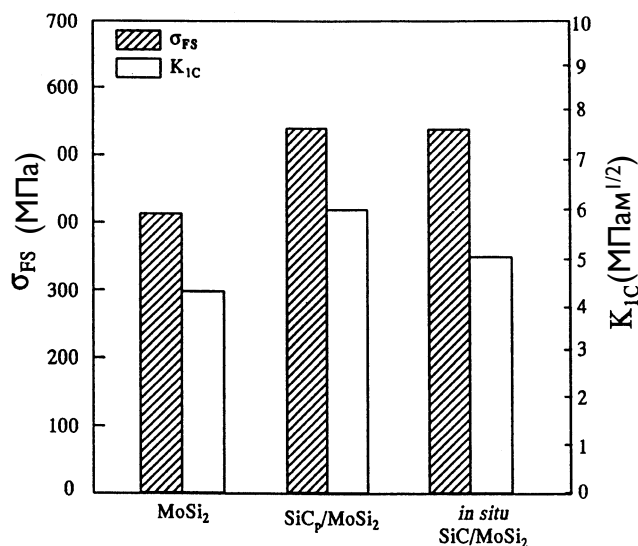


Рисунок 11. Прочность при изгибе (σ_{FS}) и трещиностойкость (K_{1C}) трех материалов из MoSi₂ [37]

1.3.3. Горячее изостатическое прессование (ГИП)

Данный метод применяют как основной для уплотнения порошков и как вспомогательный для достижения полного протекания реакции или повышения плотности материала, полученного по другому процессу (горячее прессование, реакционное спекание). ГИП - достаточно хорошо изученный процесс, поэтому в данном обзоре отдельно представлено не будет, хотя следует отметить, что уплотнять этим способом можно как элементарные, так и предварительно легированные порошки. Температура горячего изостатического прессования обычно находится в интервале 1350–1700°C и для MoSi₂, и для его композитов с SiC. Теоретической плотности MoSi₂ удалось достичь уже при температуре 1400°C [22].

Для получения композитов в системе MoSi₂ - Si₃N₄ было использовано сочетание ГИП и горячего прессования в вакууме [27]. Также, сочетанием механического легирования (описание см. ниже), горячего прессования в вакууме и ГИП были получены пластины

MoSi₂ - Si₃N₄, из которых, в свою очередь, методом powder cloud изготовили композиты с волокнами SiC SCS-6 [28]. Si₃N₄ вводили с целью значительно снизить КТР MoSi₂ и таким образом предотвратить растрескивание при введении волокон (рис.7). Полученный материал имел теоретическую плотность, волокна практически не вступали в реакцию с матрицей.

Несмотря на значительный объем исследований по горячему прессованную и горячему изостатическому прессованию MoSi₂ и композитов на его основе, полученные данные не дают возможность предположить оптимальный режим предварительной обработки, температуру уплотнения и давление прессования, необходимые для достижения теоретической плотности. Sastry с сотр. [41] применили математическую модель уплотнения порошков Fischmeister и Arzt [42], а также модель ГИП, предложенную Ashby [43], для построения диаграмм горячего прессования чистого MoSi₂, а также композитов MoSi₂ - 20 об.% Nb и MoSi₂ - 20 об.% SiC с наполнителем в виде зерен. Анализ диаграмм показал, что основной механизм уплотнения в этих материалах - ползучесть, подчиняющаяся степенному закону, а, следовательно, повышение давления прессования благоприятствуют достижению теоретической плотности. Так, при давлении 207 МПа и продолжительности ГИП 1 - 4 ч температура, необходимая для получения материалов из MoSi₂ с плотностью близкой к теоретической, составила 1600–1700 К. Частицы Nb способствуют уплотнению при более низких температурах, чем для чистого MoSi₂. Во всех изученных условиях уплотнения MoSi₂, армированный SiC, имел меньшую плотность, нежели чистый.

В большинстве исследований порошковых композитов на основе силицидов армирующий компонент вводили в виде зерен или волокон. Однако показано, что порошки MoSi₂ можно армировать фольгой из Nb [18] либо легко обрабатываемым сплавом Nb - 15Al - 40Ti [19]. Трещиностойкость монолитного MoSi₂ путем ламинирования со слоистыми структурами из Nb толщиной 200 мкм удалось повысить с 3.6 до 18 МПа [22]. Порошок MoSi₂ и фольгу подвергали горячему изостатическому прессованию при температуре 1400°C и давлении 107 МПа в течение 2 ч, в результате чего был получен промежуточный слой толщиной 15 мкм. Ламинированные композиты, содержащие 20 об.% тройного армирующего компонента в виде пленок с тремя различными значениями толщины, подвергали горячему изостатическому прессованию при температуре 1400°C и давлении 207 МПа в течение 4 ч. Слои продуктов реакции на границах раздела фаз толщиной 25 - 35 мкм так же, как и в случае горячего прессования предварительно легированных порошков (см. рис. 5). слагались из Mo₅Si₃. К сожалению, результатом взаимной диффузии стало охрупчение фольги, в особенности наиболее тонкой (100 мкм).

1.3.4. Реакционные процессы

В природе дисилицидов молибдена и вольфрама не существует, поэтому их получают искусственно. Наиболее простым способом получения MoSi_2 и WSi_2 является синтез из простых веществ. Раньше дисилицид молибдена, так же как и дисилицид вольфрама, получали спеканием порошков металла (молибдена/вольфрама) и кремния при высоких температурах. При этом использовалось сплавление в дуговой печи, горячее прессование, а также взаимодействие порошков (W и Si) в среде водорода при 1100°C в печах Таммана [2].

В настоящее время дисилициды молибдена и вольфрама получают по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [44, 45]. Метод основан на локальном инициировании экзотермической реакции в смеси порошков химических элементов, в результате которого выделяется тепло, нагревающее соседние (более холодные) слои смеси и возбуждающее в них реакцию, приводя к возникновению самораспространяющегося процесса (рис.12). Таким образом, химическая реакция самопроизвольно перемещается по веществу с определенной линейной скоростью. Такое перемещение создается за счет цепной последовательности. Освободившаяся в результате локальной реакции запасенная химическая энергия создает высокую температуру, необходимую для возникновения реакции в соседнем слое и т. д. При этом процесс сопровождается ярким свечением.

Изначальное инициирование СВС можно осуществлять как механическим (ударное нагружение [46]), так и термическим путем (катушка зажигания [47]).

Метод алюмо- и магний термического восстановления был предложен Хенигшмидом, он состоит в том, что смесь окисла металла с кварцевой мукой и серным цветом, добавляемым для образования легкоплавких сульфидных шлаков, восстанавливается алюминием или магнием. Образующиеся продукты в корольках сплава можно изолировать попеременной обработкой измельченного сплава HCl и раствором KOH . Главным недостатком этого метода является возможность загрязнения силицидов металлами-восстановителями (Al, Mg) [47].

Синтез из растворов в металлических расплавах. Еще в конце 19 века для получения силицидов предложено применять вспомогательную металлическую ванну для осуществления химической реакции образования силицидов из простых веществ. По окончании реакции и охлаждении ванны каким-либо химическим путем отделяют полученный силицид от вспомогательного металла. Метод привлекает своей простотой,

невысокими температурами плавления, а также возможностью выращивания из расплавов монокристаллы [47].

Достоинства СВС-метода – низкое потребление энергии, меньшая продолжительность процесса, снижение капитальных затрат и увеличение степени чистоты продукта. К недостаткам следует отнести то, что процесс не всегда удается контролировать, а теоретической плотности можно достичь только при приложении давления в процессе реакции или после ее завершения. В случае, когда один из компонентов плавится или в системе при нагревании образуется низкотемпературная эвтектика, процесс называют жидкофазным синтезом.

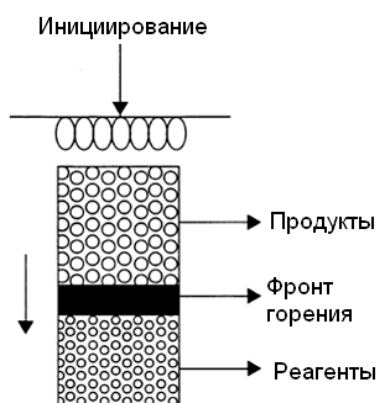


Рисунок 12. Схема синтеза сжиганием [47]

Различные варианты проведения реакционного спекания

Сюда входят реакционное горячее прессование, реакционное ГИП, механоактивация, реакционная паровая пропитка порошковой заготовки, термическое распыление и, в последнее время, ударно-волновой синтез (рис.13) [14]. СВС-метод применен в работах Deevi и Thadhani [48], Yen с сотр. [14], а также Meyers с сотр. [49] для получения однофазных силицидов. Достоинством данного метода является повышение реакционной способности компонентов в твердом состоянии за счет увеличения плотности дефектов, более глубокого перемешивания и очистки поверхности частиц. Твердофазовый синтез позволяет получать однофазные силициды с высокоупорядоченной микроструктурой, однако не дает возможности изготавливать материалы с теоретической плотностью. Уплотнение в присутствии жидкого кремния требует одновременного приложения давления и температуры [48].

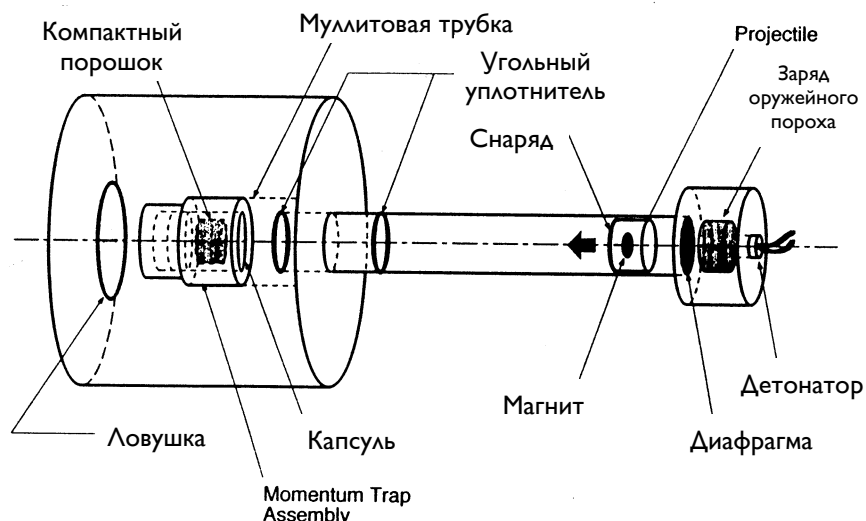


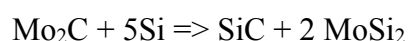
Рисунок 13. Схема одноступенчатой пушки для ударно-волнового синтеза [14]

Еще одна модификация СВС-метода предложена Raman с сотр. [50]. Сочетание СВС-метода с запатентованным процессом Cerason, в котором применяется предварительно уплотненная заготовка, дает возможность уменьшить продолжительность выдержки на несколько порядков и отказаться от упаковки заготовок в оболочку при ГИП. Для передачи давления служит керамический порошок. При проведении процесса отмечено снижение содержания кислорода, однако в отличие от традиционного СВС-процесса наблюдается образование некоторого количества Mo_5Si_3 . По мнению авторов, повышение температуры реакции будет способствовать снижению вероятности его образования.

Реакционное горячее прессование также даст возможность уплотнять композит. Stoloff и Broglio [51], прессованием смеси Mo, Si и армирующего компонента при температуре 1400°C в течение 3 ч со ступенчатым повышением давления, получили MoSi_2 армированный как зернами, так и нитевидными кристаллами SiC. Также методом СВС получены функциональные материалы системы $\text{MoSi}_2 + X \text{SiC}$. Как и ожидалось, при повышенном содержании SiC скорость реакции убывает пропорционально $X > 0.5$ [52]

Реакция замещения

К этому типу реакций относят твердофазовые процессы с протеканием химической реакции, в результате которых образуются силициды с теоретической плотностью. Можно рассматривать такие процессы как один из вариантов и горячего прессования, и реакционного спекания. Henager с соавт. [53–57], Pan с сотр. [9] и другими авторами [58] показано, что данный способ дает возможность получать композиты MoSi_2 с частицами SiC или MoB, что описывается следующей химической реакцией:



При этом образуется высокодисперсная однородная микроструктура со средним размером зерен порядка 1 мкм, за счет чего, а также в связи с высокой степенью чистоты продукта композиты отличаются высокой прочностью и повышенной твердостью (рис.14 и 15). В области высоких температур, однако, мелкокристаллическая структура способствует снижению прочности (см. рис. 15) [58]. Метод замещения требует оптимизации, кроме того, данный способ пока не дает возможности получать большие количества композита (по сообщению Henager с сотр. [57] получено до 130 г смеси порошка). Тем не менее, достоинства твердофазового синтеза в сочетании с высокой степенью чистоты продукта, мелкокристаллической структурой и высокими механическими свойствами позволяют ожидать, что работы в этой области будут продолжены.

Сходным образом Alman и Stoloff [59] проведен совместный синтез частиц SiC в матрице из MoSi₂. В качестве исходных материалов были использованы порошки элементарного Si, Mo и C.

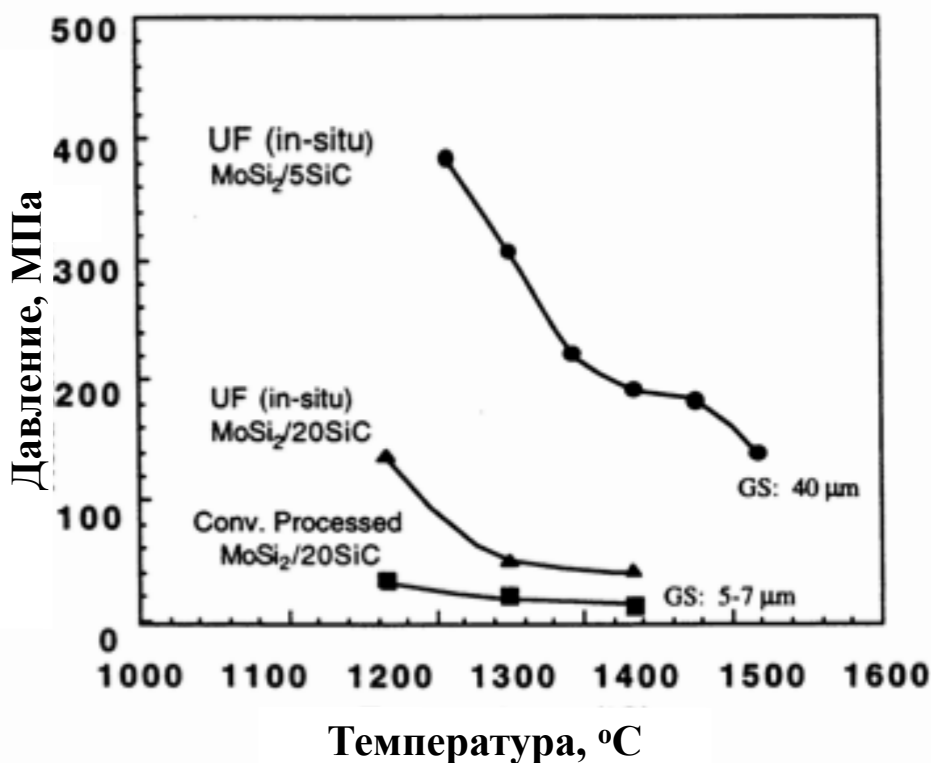


Рисунок 14. Температурная зависимость предела текучести при 4-точечном нагружении композитов на основе MoSi₂ содержащих 5 и 20 об.% SiC (во втором материале SiO₂ отсутствовал) [58]

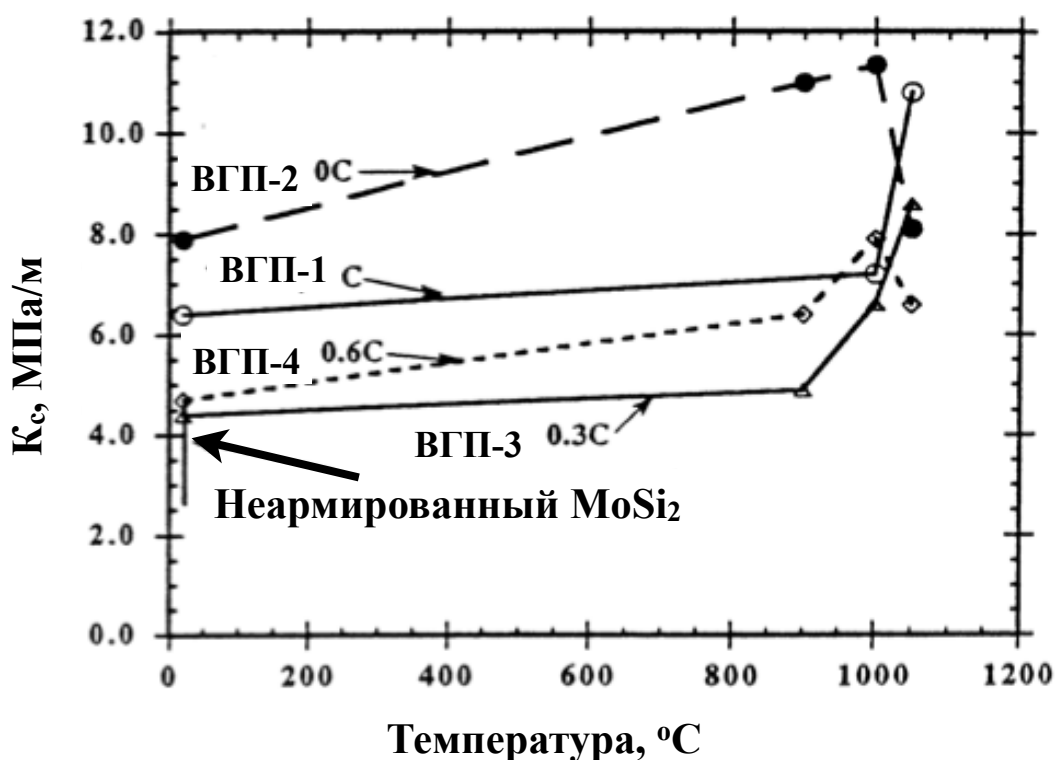


Рисунок 15. Влияние температуры на трещиностойкость K_c при 4-точечном изгибе (шеvronная надсечка) материалов системы MoSi_2 - SiC полученных сочетанием реакции замещения и горячего прессования в вакууме при температуре 1700–1800°C [57]

1.3.5. Механическое легирование

Механическое легирование (механоактивация) - еще один типично твердофазовый процесс, проводимый, как правило, в высокоэнергетических шаровых мельницах. В качестве исходных могут служить как предварительно легированные, так и чистые материалы. В последнем случае реакция протекает самопроизвольно за счет соударения и трения между шарами и порошком, ее инициирование и распространение происходит без участия жидкой фазы [29]. Схема процесса представлена на рис. 16 [63]. Отличительные черты процесса - расширение пределов растворимости, упорядочивание структуры вплоть до наноуровня, синтез новых кристаллических и аморфных фаз, а также возможность инициирования химических реакций при сравнительно низких температурах [62]. Механическому легированию силицидов из чистых порошков посвящен ряд работ. Так, Hardwick с сотр. [63] установлено, что в полученном подобным образом MoSi_2 очень высокое, до 1 %, содержание кислорода, что приводит к увеличению содержания частиц SiO_2 и, в свою очередь, к снижению низко- и высокотемпературной прочности. Schwarz с сотр. [64] показано, что данный способ дает возможность получать MoSi_2 с малым содержанием кислорода. Согласно недавним исследованиям, механическим легированием чистых порошков с последующим горячим прессованием в интервале температур 1100 - 1700°C получен MoSi_2 и его композиты,

содержащие SiC либо Al_2O_3 в виде зерен. Снижение температуры прессования способствовало уменьшению пористости и уплотнению материала. Кроме того, в материалах из таких порошков отмечена меньшая пористость, чем при горячем прессовании коммерческих порошков [65]. Предел текучести при сжатии механоактивированного материала с добавкой 5 об.% Al_2O_3 был вдвое выше, чем для чистого дисилицида молибдена, введение SiC не привело к повышению прочности. По результатам другого исследования, подавить образование SiO_2 в ходе процесса можно за счет реакции восстановления, вводя при механоактивации добавки углерода [58]. Микроструктура материала в этом случае была представлена матрицей из $MoSi_2$ с равномерно распределенными в ней частицами SiC микронного размера.

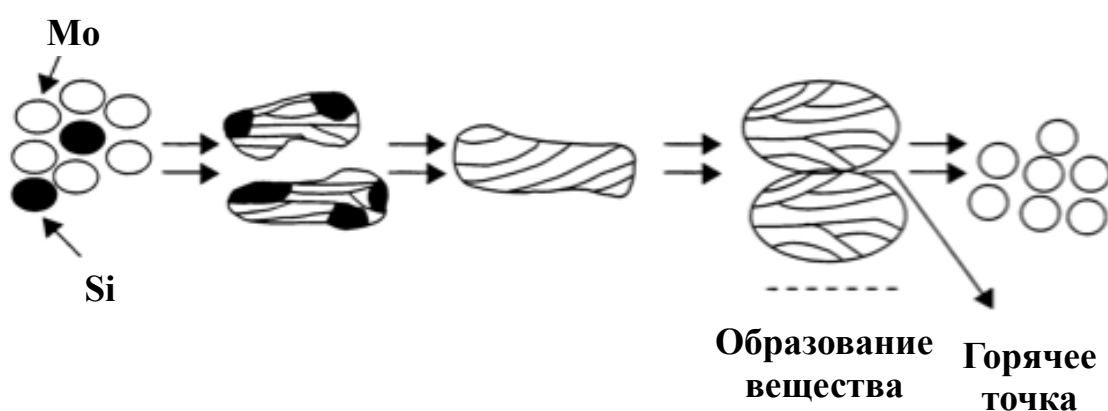


Рисунок 16. Схема процесса механоактивации [61]

Также Kush с сотр. [66] были получены композиты с TiC и SiC и исследована их термическая усталость. Установлено, что наиболее высокое сопротивление термической усталости обеспечивает введение частиц SiC.

Yen с сотр. [15] изучали особенности механоактивации сплавов Mo - Si при содержании 10-80 ат.% Si. В зависимости от состава и условий проведения процесса, при механоактивации отмечено образование трех соединений: $MoSi_2$, Mo_3Si и Mo_5Si_3 . Образование $MoSi_2$ происходило в области богатых кремнием составов при его содержании 54, 67 и 80 ат.%, Mo_5Si_3 - при содержании 81, 25, 38 и 54 ат.%. С другой стороны, образование Mo_3Si наблюдалось только в разбавленных по кремнию сплавах (10 и 25 ат.%) после отжига при температуре $800^\circ C$ в течение 1 ч.

Yen с сотр. [14] для уплотнения различных силицидов использовали сочетание механоактивации и ударного нагружения. Все исследованные авторами силициды можно получить из чистых порошков при помоле в высокоэнергетических мельницах продолжительностью до 40 ч. Продукт в большинстве случаев представлен единственной

фазой силицида, однако в случае $TiSi_2$ также присутствовала метастабильная фаза. По результатам исследования, механизм реакции силицидообразования различен. Так, $MoSi_2$, $NbSi_2$ и $ZrSi_2$ получаются путем механоиницируемого самораспространяющегося синтеза (МСС), аналогичного термически инициируемому СВС. Patankar с сотр. [67] отмечено, что МСС предшествует так называемый период инкубации, продолжительность которого определяется условиями эксперимента и используемыми материалами. По сообщению Yen с сотр. [15] продукты механоактивации системы Mo - Si зависят от состава. При больших соотношениях Mo/Si помимо $MoSi_2$, появляются конкурентные фазы Mo_5Si_3 и Mo_3Si . Эти результаты отличаются от данных, полученных при исследовании СВС сплавов Mo - Si, Zhang и Munir [68]. В этой работе была изучена зависимость свойств материалов системы $MoSi_2$ - SiC, полученных по реакции замещения, и установлено, что получение Mo_5Si_3 и Mo_3Si из соответствующих стехиометрических смесей только методом СВС невозможно.

Short с сотр. [17] сообщили об успешном применении механоактивации и реакционного спекания для получения Nb_5Si_3 . Слоистые композиты на основе данного соединения, армированные фольгой из Nb, получали горячим прессованием в вакууме. Прочность таких композитов впятеро превышала прочность неармированного силицида, что подтверждает высказанное ранее заключение о том, что слоистые структуры обладают наибольшей прочностью.

1.3.6. Процесс XD™

Данный метод - еще один пример реакционного процесса, в котором проводят осаждение керамических частиц в металлической или интерметаллидной матрице. Процесс XD™ в сочетании с порошковой технологией использовано в работе Aikin [69] для изготовления $MoSi_2$, армированного 30 об.% SiC, HfB_2 , либо TiB_2 . Предел текучести и напряжение пластической деформации в интервале температур 1000 – 1400°C данных композитов были на 75 % выше, чем для чистого материала. Данный способ дает возможность ввести в материал до 45 % SiC или TiB_2 [70].

1.3.7. Термическое распыление

Способ плазменного или термического распыления включает плавление сырья в виде порошка или проволоки в пламени и напыление капель в виде пленки на подложку, что приводит к ее мгновенному отверждению и дает возможность удалять пленки без повреждения подложки. Охлаждение ведут с высокой скоростью, однако протекающий при этом самоотжиг обеспечивает снятие остаточных напряжений и достаточно прочное

сцепление между частицами. При распылении в воздушной среде вероятность получения пористых пленок, содержащих включения оксидов, выше, чем при распылении в вакууме (точнее, при давлении порядка 50 мбар).

Данный процесс можно проводить при использовании компонентов с профилем, близким к заданному. Применение различных модификаций плазменного напыления дает возможность получать как монолитный MoSi_2 , так и композиты, армированные зернами SiC или TiB_2 [71], а также пластинками Al_2O_3 [46,72]. Castro с сотр. [72] исследована возможность применения плазменного напыления для изготовления трубчатых изделий из MoSi_2 и композитов на его основе. Для получения чередующихся слоев MoSi_2 и Al_2O_3 применяли двойную подачу порошка. Толщина стенок трубок различной длины составляла от 2 до 4 мм. Механические свойства определяли методом диаметрального сжатия. Разрушение развивалось с поверхности и было, вероятно, связано с наличием остаточной пористости.

Newman с сотр. [47] проведен сравнительный анализ микроструктур и свойств MoSi_2 , полученного разными методами, включая СВС, горячее прессование, ГИП предварительно легированных и чистых порошков, плазменное напыление в вакууме. Установлено, что образцы, полученные методами СВС и плазменного напыления, имели значительно более мелкокристаллическое строение, видимо, за счет влияния примесей SiO_2 на процесс движения границ зерен, а в случае плазменного напыления - высокой скорости затвердевания капель расплава. При ГИП чистых порошков содержание кислорода было минимальным, 0,64 % по массе, при плазменном напылении оно достигало 4,4 % по массе. Полученные данные противоречат результатам исследований плазменного напыления в вакууме, проведенных Tiwari с сотр. [45] в работе которых начальное содержание кислорода в порошках составляло 0,24 % и в ходе процесса повышалось только до 0,30 %, а при горячем прессовании - до 0,29 %. В недавнем исследовании Lawtynowicz с сотр. [73] описано применение реактивного напыления с использованием метана в качестве газа-носителя для прямого получения композита $\text{MoSi}_2 - \text{SiC}$. Данный композит обладал более высокой прочностью по сравнению с полученным при использовании в качестве газа-носителя аргона.

Комбинация плазменного напыления при пониженном давлении и ГИП была использована для уплотнения тройного сплава $\text{Ni} - \text{Si} - \text{Cr}$ на основе фазы Ni_3Si [74]. Показано, что существенное влияние на формирование микроструктуры напыляемого вещества оказывает температура подложки. Повышение температуры приводит к уменьшению пористости и упрочнению контактов между частицами за счет взаимодиффузии.

Применение ГИП позволило устранить пористость и привело к повышению предела прочности и на 2 % - пластичности. Главным достоинством плазменного напыления в этом случае стало отсутствие необходимости герметизации перед ГИП.

1.3.8. Пропитка парами

Пропитка порошковой прессовки из Мо парами SiCl_4 для получения MoSi_2 - еще один вариант реакционного процесса [44]. Композиты были получены путем введения в прессовку волокон Nicalon SiC. Развернутое исследование кинетики реакции позволило установить, что фронт реакции, который возникал в результате контакта с обогащенной Si паровой фазой, состоял из Mo_5Si_3 . Данный слой перемещался в объеме прессовки и исчезал при полном протекании реакции. В интервале температур 1100–1400°C реакция подчинялась квадратичному закону, что показано на рис. 17 [44]. Основные достоинства данного процесса - относительно низкая, по сравнению с горячим прессованием и ГИП температура реакции и малое, порядка 0.3 ат.%, содержание кислорода в продукте.

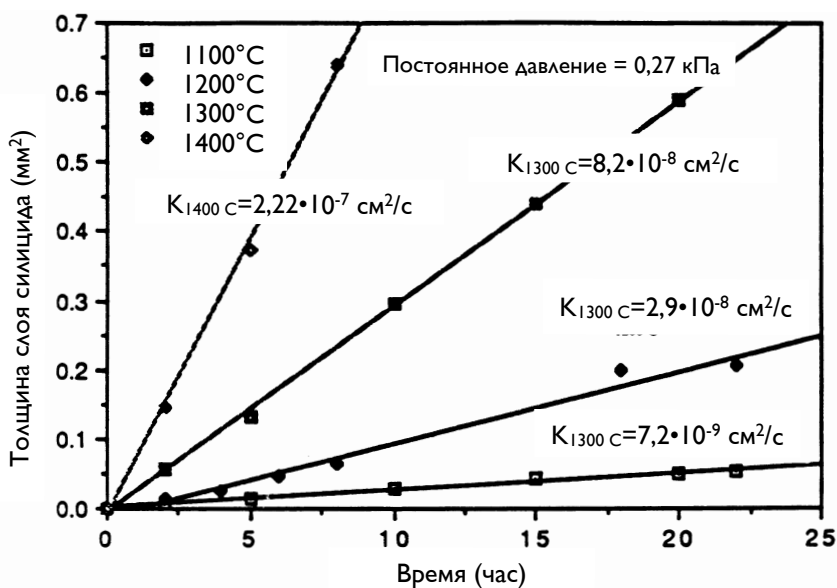


Рисунок 17. Кинетическая реакции (x^2 от t) пропитки SiCl_4 преформы из Мо [44].

1.3.9. Влияние способа получения на свойства материала

Обзорные работы о влиянии способа получения на свойства материалов на основе MoSi_2 недавно опубликована Hardwick [75], а также Jayashankar с сотр. [58]. В работе Hardwick [75] отмечено, что прочность при повышенных температурах, главным образом, зависит от содержания кислорода. Материалы, полученные реакционным спеканием или реакционным ГИП и содержавшие меньше кислорода, имели более высокую прочность, чем полученные механоактивацией (хотя следует отметить, что литературные данные о загрязнении

кислородом в процессе механоактивации противоречивы). Значения свойств образцов из промышленных порошков попадали в интервал между предельными, при этом ГИП давало возможность получить более высокую прочность, чем горячее прессование. Материал, полученный ГИП также обладал более высоким сопротивлением ползучести при температуре 1200°C. При большом содержании оксида кремния (из-за высокого содержания кислорода) ползучая деформация развивается преимущественно по границам зерен в связи с присутствием на них пленок стеклообразной фазы. Наличием таких пленок также обусловлен субкритический рост трещин в сплаве $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Si}_2$ при температуре 1200°C [76].

В отличие от других механических характеристик, трещиностойкость в меньшей степени зависит от технологии получения керамики. MoSi_2 с повышенной трещиностойкостью был получен плазменным напылением, при этом измерения проводили в направлении распыления (по толщине), а не параллельно подложке [77]. ГИП при температуре 1200°C привело к снижению твердости напыленного композита с 5,7 до 3,6 МПа•м^{1/2}. Введение 20 об.% слоистого Ta повысило твердость до 6,9 МПа•м^{1/2}, однако последующее ГИП также вызвало снижение твердости [77].

Сравнение свойств Cr_3Si и MoSi_2 , полученных порошковыми методами и литьем из расплава, свидетельствует о том, что порошковые материалы отличаются более высокими скоростями ползучести, нежели литые, вероятно, по причине более мелкозернистого строения [73].

1.3.10. О получении композитов из расплавов

Работы по получению композитов с силицидной матрицей путем направленной кристаллизации эвтектик проводились Bewlay с сотр. [78, 79]. Установлено, что твердость сложного сплава состава Nb — Ti — Hf — Si — Al — Cr на основе эвтектики Nb_3Si - Nb превышала 20 МПа•м^{1/2}, при этом сопротивление внутреннему давлению было на уровне монокристаллов сложного никелевого сплава (см. рис. 18) [78, 80]. Преимуществом данных эвтектических сплавов по сравнению с композитами, полученными порошковым методом, являются их высокая термостойкость вкупе с возможностью подготовки материала в одну стадию. Однако технология литья из расплава имеет ряд существенных недостатков, обусловленных высокими температурами плавления силицидов и сложностями, связанными с их высокой реакционной способностью.

На основе приведенных выше данных можно сделать вывод, что для уплотнения силицидов, в особенности MoSi_2 , применяют разнообразные порошковые технологии, зачастую объединяющие две и более различных методики. Основные достоинства порошковых процессов - возможность гибкого регулирования состава и условий проведения процесса, а также более низкие, чем при литье

из расплава, температуры. За счет применения реакций замещения в твердой фазе, реакционного спекания и, в некоторых случаях, механоактивации, удалось повысить чистоту продукта. Тем не менее, малый размер получаемых в реакциях замещения и механоактивацией частиц ведет к резкому снижению предела текучести при высоких температурах, а также сопротивлению ползучести. Существенное улучшение механических свойств силицидов достигнуто путем создания волокнистых и слоистых композитов, при введении армирующего наполнителя в виде зерен получены неоднозначные результаты. Разница между термическим расширением матрицы и армирующих волокон или пластин может быть уменьшена путем снижения КТР матрицы благодаря введению в нее частиц SiC или Si₃N₄. Применение нитрида кремния также способствует уменьшению деструктивного окисления MoSi₂, т. е. можно ожидать, что гибридные композиты обладают сочетанием высоких механических свойств и стойкости к окислению.

Порошковая технология получения волокнистых и слоистых композитов остается медленной и трудоемкой. Возникающее при введении металлического армирующего наполнителя отклонение от термодинамического равновесия вызывает взаимную диффузию фаз и протекание химических реакций на границе между наполнителем и матрицей. Достоинством керамических волокон является их стойкость к окислению и сопротивление ползучести. Интерес в качестве альтернативного способа получения композитов представляет направленная кристаллизация эвтектических расплавов, однако для этого пригодно ограниченное количество составов со строго определенным соотношением фаз. Основной недостаток большинства видов как порошковой технологии, так и литья из расплава – неоптимизированные технологические параметры. Имеются определенные достижения в моделировании ГИП, однако для создания моделей других методов необходимы дальнейшие исследования.

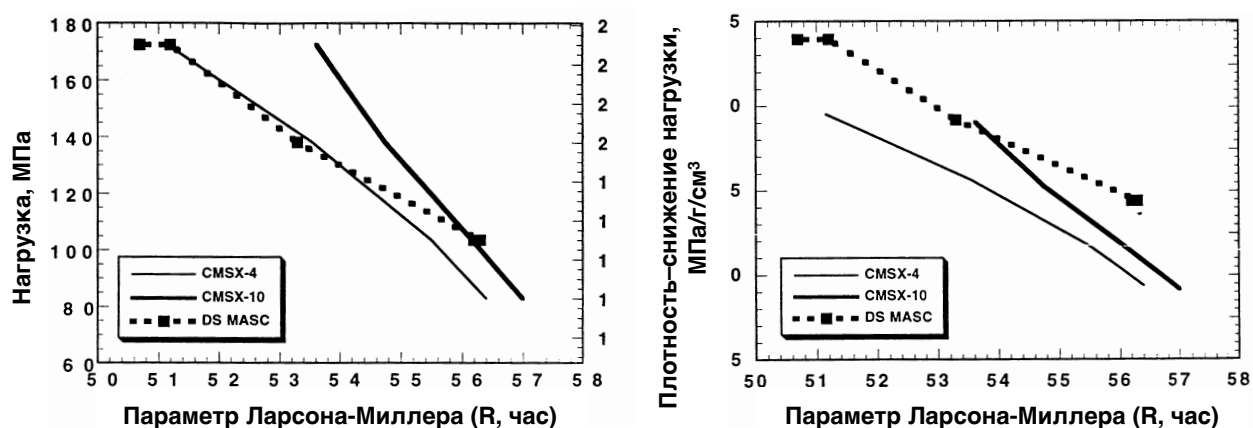


Рисунок 18. График нагрузки разрыва сплава Nb — Ti — Hf — Si — Al — Cr (MASC) вдоль направления кристаллизации в сравнении с монокристаллом на основе эвтектики Nb₃Si - Nb (CMSX-4 и CMSX) [78, 80]. а) График нагрузки к параметру Ларсон–Миллера, б) Плотность–нормированное напряжение к параметру Ларсон–Миллера

1.4. Физико-химические свойства MoSi₂ и WSi₂

Характеристики MoSi₂ и WSi₂ представлены в табл.2.

Таблица 2. Характеристики дисилицидов молибдена и вольфрама [2, 81, 82].

Характеристика	MoSi ₂	WSi ₂
Плотность, г/см ³	6,26	9,85
Температура плавления, °С	2020	2160
Сингония решетки, пространственная группа	Тетрагональная I4/ mmm	Тетрагональная I4/ mmm
Параметры решетки	a =b=0,3200 нм, c=0,7850 нм [80-0544]	a =b=0,3217 нм, c=0,7840 нм [81-2168]
Прочность при изгибе при 20°С, МПа	150	180
Прочность при изгибе при 1200°С, МПа	100	110
Коэффициент температурного расширения в температурном интервале, К ⁻¹	8,25·10 ⁻⁶ (20–1070°С), 9,2·10 ⁻⁶ (20–1500°С)	6,25·10 ⁻⁶ (20–420°С), 7,9·10 ⁻⁶ (420–1070°С)
Теплопроводность Вт/(м·К)	48,57 при 20°С; 51,8 при 40°С	46,6
Удельное электросопротивление при 20°С, мкОм·см	21,6	12,5
Удельное электросопротивление при 1000°С, мкОм·см	170 – 200	100 – 115
Коэффициент т.э.д.с. α, мкВ/град	-3,0	+0,2
Микротвердость (по Виккерсу) при нагрузке 0,5 Н и при 20°С, ГПа	11,8	10,37 - 10,69
Модуль Юнга, Па	44,14·10 ¹²	42,1·10 ¹²
Модуль сдвига, ГПа	1,38	1,04
Магнитная восприимчивость, X·10 ⁹ , м ³ /кг	-1,066	-1,126

Изучено поведение MoSi_2 и Mo_5Si_3 при высоких температурах в вакууме 10^{-4} Па вплоть до 2400°C . Дисульфид молибдена теряет в вакууме ощутимое количество кремния и начинает разлагаться в низший силицид, в результате чего на поверхности образцов появляется Mo_5Si_3 . Внутри образца зерна Mo_5Si_3 выкристаллизовываются на поверхности пор. С увеличением температуры поры и зерна растут до 1900°C , когда появляется жидкая фаза. Образование жидкой фазы сопровождается отрывом газообразного кремния с поверхности раздела, что приводит к разбуханию поверхности и ее местным отрывам от основного тела. Mo_5Si_3 достаточно стабилен при очень низких давлениях и высоких температурах. В качестве покрытия на дисульфиде молибдена он тормозит его разложение до появления жидкой фазы [83, 84].

При температурах выше 1900°C жидкая фаза растворяет дисульфид молибдена со скоростью меньше скорости испарения кремния с поверхности. В результате этого на поверхности образца образуется твердый Mo_5Si_3 , а жидкая фаза существует на границе раздела MoSi_2 - Mo_5Si_3 . Жидкая фаза хорошо смачивает и связывает тугоплавкие металлы. Область температурной стойкости MoSi_2 ограничена 1700°C [85].

Коэффициент термического расширения, измеренные в интервале температур 20 - 1700°C с помощью кварцевого дилатометра на образцах, полученных горячим прессованием, составляют для $\text{Mo}_3\text{Si} = 3,4 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, для $\text{MoSi}_2 = 9,2 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ [86].

1.4.1. Электропроводность

По типу химической связи WSi_2 и MoSi_2 относятся к металлоподобным силицидам, которые характеризуются наличием металлической связи между атомами металлов и кремния и ковалентной связи между атомами кремния.

Температурная зависимость электросопротивления Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoSi_2 в области температур 500 - 1600°C имеет металлический характер [2], также как и для силицидов вольфрама WSi_2 и W_5Si_3 . Из-за низкой локализации электронов на связи Mo-Mo в дисульфиде связь Mo-Mo слабее, а связь Mo-Si прочнее в MoSi_2 , чем в Mo_5Si_3 . Аналогично можно сказать и про связи W-W и W-Si.

Таким образом, MoSi_2 и WSi_2 обладают свойствами металла, но, как все интерметаллические соединения, относительно хрупки.

Силициды Mo_3Si , Mo_5Si_3 и W_5Si_3 являются электронными проводниками (знак постоянной Холла отрицательный), в то время как MoSi_2 – дырочный проводник. Дырочный характер проводимости дисульфидов хорошо согласуется с рассчитанным энергетическим спектром этого соединения. Он состоит из системы нескольких перекрывающихся полос,

принадлежащих подрешеткам Mo-Si. Проводимость обусловлена главным образом электронами, занимающими широкую полосу, принадлежащую подрешетке кремния. Эта полоса заполнена более чем на половину, что обуславливает положительный знак носителей тока. Сравнительно небольшая концентрация носителей (дырок) показывает, что уровень Ферми находится вблизи верхней границы полосы проводимости. У WSi_2 , также как и у $MoSi_2$, преимущественно дырочная проводимость. $MoSi_2$ и WSi_2 диамагнитны.

Для большинства силицидов значение их электросопротивления выше, чем для соответствующих металлов, а также родственных карбидов, боридов и нитридов. Первое связано с вкладом ковалентной связи, а второе со значительной локализацией валентных электронов на связи Si-Si, что приводит к более низкой концентрации носителей заряда. Также для силицидов характерны более низкие температуры плавления, чем для соответствующих карбидов, боридов и нитридов металлов.

1.4.2. Химические свойства

$MoSi_2$ устойчив против всех расплавов металлов, которые не образуют химически прочных силицидов. Так, до температуры $1000^\circ C$ не реагируют с $MoSi_2$ расплавленные Pb, Sn и Na. Расплавленные Ag и Hg также практически не действуют на $MoSi_2$. Активно реагирует с ним расплавленный Al, образующий алюминид молибдена. Расплавы Fe, Cu, Cr и Pt, имеющие прочные силициды, реагируют с $MoSi_2$ с образованием двойных и тройных силицидных фаз.

Различные газовые окислители с дисилицидом молибдена при температуре $1000^\circ C$ почти не реагирует. $MoSi_2$ не реагирует SO_2 , CO_2 , NO_2 , а если $MoSi_2$ покрыт оксидной пленкой, то он не реагирует с HCl. В незащищенном состоянии как $MoSi_2$, так и WSi_2 очень быстро разлагаются хлористым водородом, и особенно хлором или бромом при $350-400^\circ C$, при этом образуются летучие галогениды кремния $SiHal_4$ и соответствующего металла $MHal_6$. WSi_2 реагирует со фтором при комнатной температуре. С йодом заметной реакции не происходит. Устойчивость $MoSi_2$ и WSi_2 в различных газовых атмосферах при разных температурах отображена в табл.3 и табл.4.

Таблица 3. Температура службы нагревателей из дисилицида молибдена [2].

Кислород, диоксиды азота и углерода	$1700^\circ C$
Инертные газы	$1650^\circ C$
Азот, оксид углерода	$1500^\circ C$
Влажный водород	$1400 - 1600^\circ C$
Сухой водород	$1350^\circ C$

Вакуум 10^1 Па	1200°C
Вакуум 10^2 Па	1400°C
Вакуум 10^3 Па	1600°C

Таблица 4. Температура службы нагревателей из дисилицида вольфрама [111].

вакуум	1450°C	разложение WSi_2 до металлического W
водород	1300°C	разлагается до W_5Si_3
	1400°C	разлагается до металлического W
	1450°C	разлагается до металлического W
кислород	700-1200°C	стоек, на поверхности WSi_2 образуется окалина из SiO_2 и оксидов вольфрама

И $MoSi_2$, и WSi_2 легко растворяются смесью азотной и плавиковой кислоты. В других минеральных кислотах эти дисилициды нерастворимы, включая царскую водку. Лишь WSi_2 немного разрушается в HF. В азотной кислоте на поверхности силицида $MoSi_2$ спустя 50 часов образуется пассивирующий защитный слой. Предварительное образование оксидного слоя при действии соляной и азотной кислоты резко сокращает дальнейшее растворение, и $MoSi_2$ с защитным слоем может считаться в этих кислотах совершенно стойким.

И $MoSi_2$, и WSi_2 легко растворяются в расплавах щелочей. Что касается растворов щелочей, то на $MoSi_2$ они не действуют, а WSi_2 слабо растворяется в них.

1.4.3. Окисление на воздухе и образование оксидной пленки SiO_2 и композитов на его основе

Высокая устойчивость дисилицида молибдена и ряда других сплавов молибдена с кремнием объясняется образованием газонепроницаемой стеклообразной пленки с высокой степенью адгезии к дисилициду богатой диоксидом кремния. Эта пленка образуется на дисилициде молибдене в окислительной атмосфере при температуре выше 1000°C. Как $MoSi_2$, так и WSi_2 образуют пленку из SiO_2 на поверхности при высоких температурах [14]. Эта пленка имеет КТР, отличный от КТР силицидов ($KTR_{MoSi_2} = 8,3 \cdot 10^{-6}$ и $KTR_{SiO_2} = 0,54 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), поэтому может разрушаться при охлаждении. Так на $MoSi_2$ пленка при термоциклировании может потрескаться, а от поверхности WSi_2 пленка полностью отслаивается при тех же условиях, оставляя поверхность незащищенной. При высоких

температурах можно воссоздать пленку SiO₂ на поверхности плотных дисилицидов. Для MoSi₂ это потребует залечивания трещин, а для WSi₂ полного окисления поверхности.

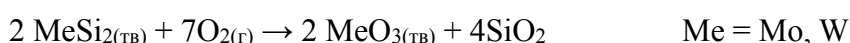
При температуре ниже 1000°C на дисилициде нет защитного слоя и скорость окисления высокая. Это может привести к полному разрушению, так как слишком низкое парциальное давление при высоких температурах приводит к образованию летучего SiO в место SiO₂.

Melsheimer [87] и Lia с сотрудниками [88] дали детальный обзор поведения MoSi₂ при окислении, их выводом является то, что процесс окисления делится на 3 стадии:

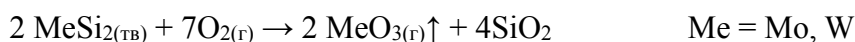
- низкотемпературное окисление (400 – 750°C),
- среднетемпературное окисление (750 – 1000°C),
- высокотемпературное окисление (выше 1000°C).

Низкотемпературное окисление (400 – 750°C)

На воздухе или в присутствии кислорода вплоть до 750°C плотный образец MoSi₂ легко окисляется, образуя рыхлый слой оксида MoO₃, который до 700°C еще находится на образце, обеспечивая прирост массы в интервале температур 400-750°C. Это одновременно окисление Mo и Si приводит к разрушению материала. Твердый MoO₃ препятствует образованию плотной пленки SiO₂. Малярный объем увеличивается на 250% [89]. Кристаллы MoO₃ растут неравномерно, с порами и трещинами. Большое напряжение индуцируется ростом кристаллов, приводящее к образованию трещин. Образцы с относительной плотностью не меньше 95% от теоретической не показывают подобный феномен [87, 89, 90], который был впервые описан и назван «изъявление» Fitzer в 1955 [91].



При более высоких температурах MoO₃ начинает испаряться, что обуславливает резкое снижение веса образцов [92]. Летучий WO₃ также играет существенную роль при формировании оксидной пленки, которая возникает вследствие химической реакции:



После улетучивания MeO₃ остается слой SiO₂, который тормозит дальнейшее окисление, но для MoSi₂ это торможение при T= 750°C наступает лишь спустя десятки часов.

Среднетемпературное окисление (750 – 1000°C)

В этом температурном интервале не происходит разрушения дисилицида молибдена [93]. С температурой растет давление пара MoO₃, и он начинает испаряться при 500°C. При 770°C испарение и образование MoO₃ сравниваются [94]. Рыхлая оксидная пленка,

освободившаяся от окисла металла, растёт с повышением температуры только за счёт диффузии кислорода через слой SiO_2 с образованием низшего силицида.

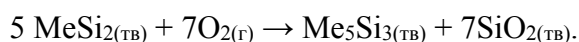
Кремний при этом диффундирует на поверхность. Эта реакция становится преобладающей при температуре выше 750°C . Fitzer наблюдал высокую потерю массы при 750°C благодаря испарению MoO_3 [91].

Самсонов с сотр. [94] после окисления MoSi_2 при 600°C обнаружил тонкую пленку, состоящую из черной фазы (низшего оксида переменного состава Mo_xO_y) с хорошей адгезией и желтой фазы MoO_3 с плохой адгезией. При 900°C пленка состоит только из черной фазы без MoO_3 .

Glushko с сотрудниками [92] наблюдал увеличение появления пор в защитном слое, когда растёт температура окисления.

Высокотемпературное окисление (выше 1000°C)

Для MoSi_2 образование стекловидной пленки из SiO_2 , надежно предохраняющей от окисления, начинается с температуры 1200°C и особенно заметно при 1400°C [95, 96]. Низкое парциальное давление кислорода на поверхности между оксидной пленкой и MoSi_2 частично приводит к образованию MoO_3 . В этом температурном регионе образец набирает наибольшую массу, зерно развивается в течение первых 10 минут окисления [95]. Доминирует реакция:



Скорость диффузии кремния в Mo_5Si_3 превышает скорость диффузии кислорода в SiO_2 в несколько десятков раз начиная с температуры 1200°C и выше, в следствие чего дальнейшей диссоциации Mo_5Si_3 не наблюдается [97].

В противовес данному обзору Melsheimer с сотрудниками открыл диффузию молибдена от молибден обогатенной фазы через слой SiO_2 при высоких температурах [96]. При температуре 1200°C и выше нижняя поверхность истощается и переходит в Mo_5Si_3 . Окончательно SiO_2 переходит из тридимита в кристобалит. Был сделан вывод, что MoO_3 диффундирует с большей скоростью в кристобалит, чем тридимит. Более того, истощение Mo_5Si_3 показывает, что образование и испарение MoO_3 идет быстрее, чем образование SiO_2 . По той причине, что Mo_5Si_3 не был найден между слоями после окисления при температуре выше 1400°C [96].

1.4.4. MoSi_2 в восстановительной среде

Исследование литературы показало, что в восстановительной среде было обнаружено образование SiC преимущественно в защитном слое SiO₂. Основным недостатком материала связан главным образом с деградацией защитного слоя.

Возможно видоизменение коррозионного механизма MoSi₂ в атмосфере CO₂ и H₂O. При низком парциальном давлении кислорода образование защитного слоя SiO₂ может привести к испарению SiO₂. То же наблюдается, если количество кислорода недостаточно в атмосфере содержащей восстановители CO и H₂. Водород уменьшает слой SiO₂, восстанавливая оксид кремния со степенью окисления +2.

Механизм деградации SiO₂ и образование SiC в атмосфере восстановителя был изучен Orila с сотрудниками [98]. Преоксидантом в этой атмосфере является водяной пар, который реагирует с SiO₂, образуя гидроксид кремния. Образование гидроксида кремния - это основной механизм деградации. Газы восстановители CO и H₂ в комбинации с водяным паром ответственны за деградацию защитного слоя [99].

На внешний вид образующейся плотной и прочно прилегающей кварцевой пленки сильно влияют пористость и размер зерен матрицы MoSi₂. При малопористой и мелкозернистой структуре получается стекловидная пленка, тогда как на крупнозернистом MoSi₂ образуется покрытие из кристаллического SiO₂.

1.4.5. Окисление композитов на основе MoSi₂

Преодоление механических недостатков важно для возможности говорить о преимуществах использования MoSi₂ для применения в качестве конструктивной керамики в окислительной среде. Метод упрочнения керамики частицами используют для изменения механических, тепловых и электрических свойств материала, для приведения композиционной керамики к требуемым значениям. В ряде публикаций приводятся данные о механических свойствах композита с несколькими видами добавок, особенно часто используется добавка SiC [100, 101], однако поведение при окислении при высоких температурах этого композита слабо изучено. Но более важная характеристика - это стойкость к окислению не оксидных материалов в окислительной среде. Несомненно, чистый дисилицид молибдена имеет высокую стойкость, однако влияние упрочняющей добавки не может быть ограничено только повышением механических свойств, она так же влияет и на стойкость к окислению. Реакция между MoSi₂ и упрочняющими частицами или их продуктами окисления, или образование эвтектики между матрицей и добавкой, с более низкой температурой плавления, все это понижает окислительную стойкость дисилицида

молибдена. Поэтому знание о взаимодействии матрицы и армирующей добавки играет первостепенную роль в выборе добавки.

Более того, достоинства и недостатки второй фазы, например загрязнение решетки, может увеличить диффузию кислорода через слой SiO_2 или пропускать кислород самостоятельно, как цирконий. Это может увеличить скорость окисления даже без реакции с оксидом кремния и дисилицидом молибдена.

На рисунке 19 приведены фазовые диаграммы SiO_2 , так как это продукт окисления MoSi_2 , в комбинации с возможными фазами армирующих добавок. За исключением системы $\text{SiO}_2\text{--SiC}$, в каждой диаграмме точка эвтектики находится ниже температур плавления чистых веществ. Для системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ температура эвтектики равна 1550°C , выше остальных лежат точки эвтектики систем $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ (1687°C) и $\text{HfO}_2\text{--SiO}_2$ ($1680\pm 15^\circ\text{C}$). На максимальную температуру использования керамических композитов MoSi_2/SiC не влияет никакая эвтектика, так как SiO_2 – это продукт окисления для обеих фаз.

В интервале температур от 400° до 600°C , где MoSi_2 подвержен «изъязвлению», композиты на его основе, подвергаются окислению в еще большей степени, особенно когда разница между КТР добавки и дисилицида высока, или адгезия между фазами низкая, в этом случае образуются микротрещины и поры, через которые происходит диффузия кислорода. В этих точках дополнительно происходит «изъязвление», приводящее к полному разрушению композита.

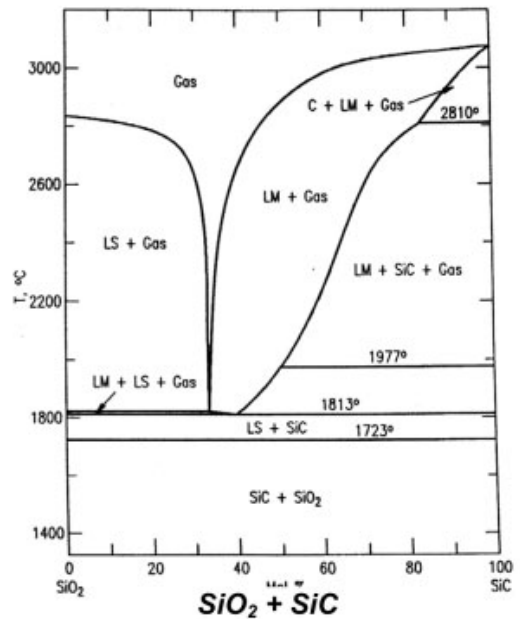
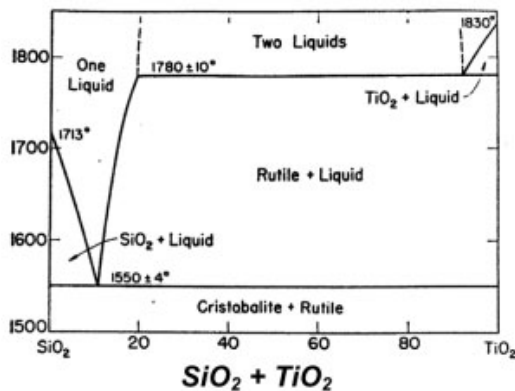
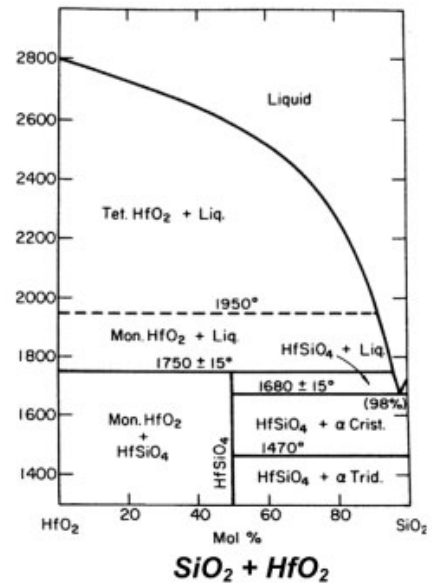
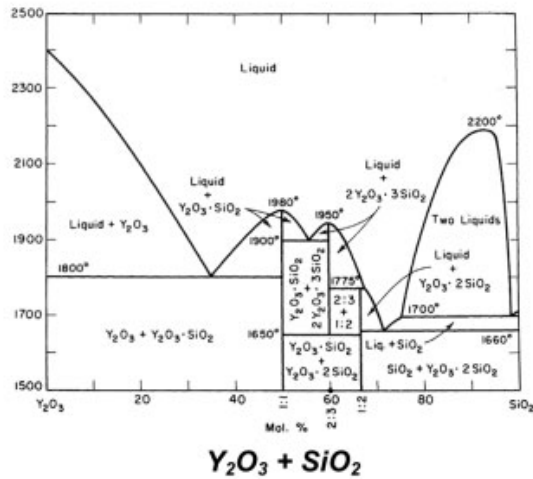
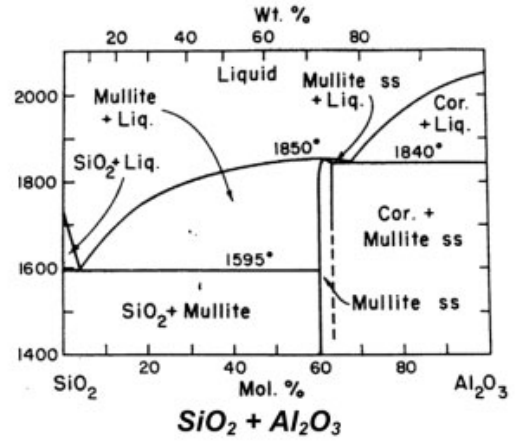
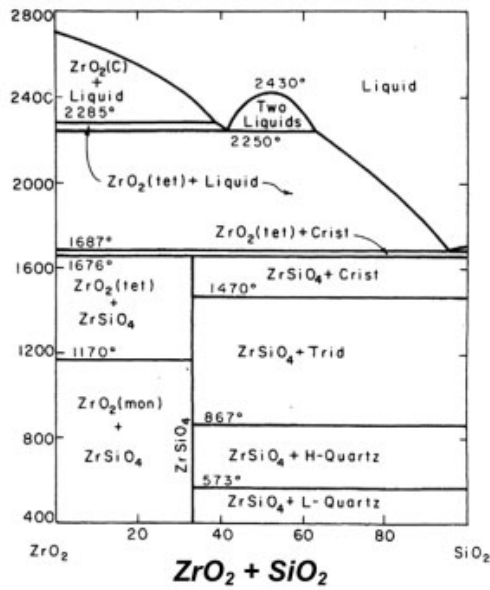


Рисунок 19. Фазовые диаграммы SiO₂ и ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, HfO₂, TiO₂ и SiC, соответственно [110].

Melschter рассчитал и экспериментально подтвердил, что системы MoSi_2 с SiC , TiB_2 и TiC стабильны при температуре 1600°C , в то время как система $\text{MoSi}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ нет [102]. В интервале температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$ стойкость к окислению композитов $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoSi}_2/\text{TiB}_2$ была выше, чем у чистого дисилицида молибдена. Однако при высоких температурах, когда начинает образовываться SiO_2 , композиты окисляются быстрее за счет большей скорости диффузии кислорода через слой оксида в композите. Максимальной температурой, до которой стойкость к окислению не снижается за счет второй фазы, является 1200°C [103].

Wiedemeier и Singh сообщили, что частицы второй фазы: SiC , Si_3N_4 , TiC , HfC , ZrC , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , ZrO_2 и HfO_2 стабильны в матрице дисилицида молибдена в интервале от 1000 до 1700°C [104]. Композит $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ стабилен до 1600°C , однако высокое парциальное давление Al_2O_3 и SiO приводит к значительным потерям массы при температуре выше 1600°C .

Термические свойства MoSi_2 говорят о его совместимости с SiC и Si_3N_4 , например не наблюдается дополнительного воздействия, когда используются эти материалы в турбинах [105]. К стабильным вторым фазам можно так же отнести Y_2O_3 . Циклическое окисление при 1200°C $\text{MoSi}_2/\text{TiB}_2$ привело к большему окислению, чем другие интерметаллиды и суперсплавы, однако изменение массы MoSi_2 и MoSi_2/SiC при тех же условиях было значительно ниже [105].

После окисления скорость образование стеклофазы снижается на композитах MoSi_2 с $20 \text{ мас}\% \text{ TiB}_2$, присутствие B_2O_3 в защитном слое приводит к быстрому росту этого слоя, по сравнению с SiO_2 на MoSi_2 , и слой образуется в 8 раз толще после 4 часов окисления при 1650°C [106].

Только незначительные изменения в кинетики окисления были обнаружены для дисилицида молибдена армированного $20 \text{ об.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, HfO_2 или SiC при 1500°C . Значительное снижение стойкости наблюдается для композитов с $20 \text{ об.}\% \text{ ZrO}_2$, так как образуется соединение ZrSiO_4 .

Феномен «изъязвления» можно избежать, используя керамику с высокой плотностью. Композит MoSi_2/SiC с содержанием SiC до 33% с плотностью 98% и выше показывает высокую стойкость к окислению при 500°C [107, 108]. Не обнаруживаются кристаллы MoO_3 , но наблюдается образование тонкого слоя SiO_2 после окисления при 500°C на воздухе композита MoSi_2/SiC с плотностью 100% синтезированном in-situ.

Newan с сотр. наблюдал, что чем выше количество примеси, тем выше скорость окисления при 500°C. Дальнейшая скорость окисления возрастает за счет увеличения количества SiO₂ или Mo₅Si₃, которые присутствуют в матрице MoSi₂ [109].

Исходя из обзора литературы по окислению дисилицида молибдена и композитов на его основе, можно сделать выводы о том, что поведение при окислении композитов дисилицида молибдена при высоких температурах освещено в литературе довольно слабо. Большая часть работ посвящена композиту MoSi₂/SiC. Второе наиболее часто встречающееся направление – это применение бора. Бор повышает стойкость к окислению в низкотемпературном регионе за счет образования оксида бора, но при высоких температурах этот слой хуже защищает керамику от окисления. Кроме того добавки часто образуют эвтектику с SiO₂, что уменьшает максимальную рабочую температуру. Авторы статьи [110] заключают, что наиболее подходящими являются добавки SiC и HfO₂ для работы керамических элементов при температурах выше 1500°C.

1.5. Условия использования керамики из MoSi₂

Нагреватели не рекомендуют охлаждать ниже 900°C, так как это может повлечь растрескивание пленки из-за разницы в КТР SiO₂ и MoSi₂. Однако если пленка все же растрескается в условиях высоких температур, то трещины заполняются свежими порциями кварца, то есть происходит так называемое “самозалечивание”.

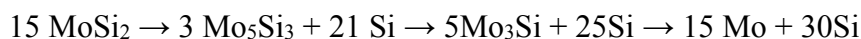
Если электронагреватель используется в первый раз, он должен быть нагрет быстро до температуры 1000-1400°C в воздушной среде, после чего (в течение примерно получаса) на поверхности нагревателя образуется защитный слой.

Пленка сохраняется до температуры 1650°C, а при более высокой температуре, свыше 1700°C, начинает плавиться, собираясь в капли, что приводит к ускоренному окислению и выходу из строя нагревателя.

Наиболее благоприятным диапазоном температур для использования MoSi₂ в качестве окалиностойкого соединения является 1300 - 1700°C; при низких температурах MoSi₂ не образует плотной оксидной пленки, что вызывает даже его пирофорность при температурах порядка 500°C.

Дисилицидмолибденовые нагреватели весьма чувствительны к составу атмосферы в печи. В вакууме пленка диоксида кремния разлагается с образованием летучего монооксида кремния. Металлический кремний плавится при 1410°C, а свыше 1500°C интенсивно испаряется. Поэтому максимальная температура службы нагревателей в вакууме значительно

ниже, чем на воздухе. В случае разрушения пленки начинается последовательное разрушение дисилицида молибдена до металлического молибдена и кремния:



При высоких температурах WSi_2 обладает гораздо меньшей стойкостью, чем MoSi_2 , к газовому окружению. WSi_2 и W_5Si_3 не претерпевают изменений в среде аргона вплоть до 1450°C . Керамика из WSi_2 была изучена на термостойкость в различных условиях [111] (табл.4).

1.6. Применение керамики из дисилицида молибдена

Электронагреватели

Металлическая проводимость, тугоплавкость и устойчивость к окислению на воздухе при высоких температурах вплоть до 1700°C обусловили применение дисилицида молибдена в качестве нагревателей высокотемпературных печей, способных служить в различных атмосферах при температуре от 1300°C до 1700°C . Такие нагреватели достаточно распространены в технике.

Фирма Актиен-Болагет Кантал (Швеция) выпускает нагреватели для печей сопротивления из дисилицида молибдена под маркой «Супер-Кантал», представляющие композицию из MoSi_2 и SiO_2 с добавками оксидов металлов. Супер-Кантал имеет следующие характеристики, представленные в табл.5.

Таблица 5. Характеристики нагревателя фирмы Актиен-Болагет Кантал [83]

Характеристика	Значение
Твердость при 20°C , R_c	70
Прочность при изгибе: при 20°C , кг/мм^2 при 1550°C , кг/мм^2 , кг/мм^2	25 - 47 0,075 - 0,12
Удлинение, %	4 - 5
Удельное электросопротивление: при 20°C и при 1600°C соответственно, $\text{мкОм}\cdot\text{см}$	40 350
Удельная мощность: при 1200°C 1550°C соответственно, Вт/см^2	20 - 30 3 - 5

Как уже говорилось ранее, при взаимодействии MoSi_2 с кислородом воздуха на поверхности материала происходит образование пленки диоксида кремния, которая

защищает MoSi_2 от дальнейшего окисления. Однако этот материал чрезвычайно чувствителен к термоциклированию, так как между КТР дисилицида молибдена и диоксида кремния есть значительная разница ($8,3 \cdot 10^{-6}$ и $0,54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, соответственно). Поэтому рекомендуют использовать нагреватель в режиме постоянной работы, не снижая его температуру ниже 900°C . Срок службы определяется разрушением защитной пленки SiO_2 , которое может случиться при охлаждении, и дальнейшем окислении MoSi_2 .

Из-за высокой плотности дисилицида молибдена ($6,26 \text{ г/см}^3$) и его значительной ползучести в интервале температур $1400\text{-}1650^\circ\text{C}$ нагреватели изготавливают U-образной конструкции, диаметр активной части обычно меньше, чем диаметр токовыводной (рис.20). В печи нагреватели устанавливают строго вертикально.



Рисунок 20. Электронагреватели из MoSi_2 , изготавливаемые в Огайо, США [112].

Кроме ограниченных условий эксплуатации нагревателей следует отметить хрупкость материала MoSi_2 , низкую механическую прочность, низкое начальное электрическое сопротивление, обуславливающее необходимость использовать мощное силовое оборудование, что очевидно является препятствием при внедрении в промышленность нагревательных элементов из дисилицида молибдена (рис.21).

Проблемы могут быть разрешены, если использовать добавки, улучшающие свойства MoSi_2 . Так, например, электрическое сопротивление MoSi_2 может быть повышено путем добавления диоксида кремния и оксида алюминия [113, 114]. Прочностные свойства могут быть улучшены путем введения WSi_2 [115], а также La_2O_3 [116, 117, 118].

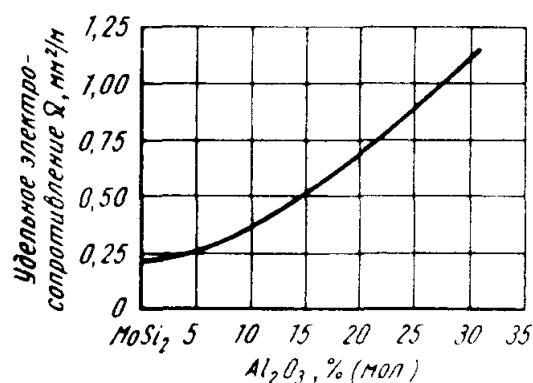


Рисунок 21. Влияние добавки Al₂O₃ на электрическое сопротивление MoSi₂ [113].

Другие применения

MoSi₂ обладает хорошими фрикционными свойствами в отношении сталей при высоких температурах. В связи с этим его используют как твердый смазочный материал для подшипников.

Жидкая фаза MoSi₂ хорошо смачивает и связывает тугоплавкие металлы и выступает в качестве высокотемпературного припоя.

Стойкость MoSi₂ к воздействию расплавов металлов позволяет ожидать возможного использования его в составе огнеупоров и материалов для теплообменников атомных реакторов; стойкость к воздействию горячих газов — в качестве материала для аппаратуры химической промышленности.

Еще не завершены исследования по использованию MoSi₂, как защитного покрытия, имеющего особо важное значение в ракетной технике, а также защите тугоплавких металлов от высокотемпературного окисления. Жаропрочное покрытие из MoSi₂ склонно к растрескиванию, так как имеет КТР, отличный от КТР защищаемого металла. Так же мало исследованы композиционные материалы, составленные из MoSi₂ с другими твердыми материалами. Низкая прочность и плохая устойчивость к термоударам MoSi₂ исключает возможность его применения как материала для турбинных лопаток. В работе Бейдлера и Интема указывается, что двухмиллиметровая молибденовая проволока со слоем силицида толщиной 100 мкм может нагреваться без всяких изменений на воздухе в течение 100 часов при температуре 1700°C. Более толстые слои склонны к растрескиванию, однако трещины немедленно заполняются свежими порциями кварца, т.е. происходит так называемое «самозалечивание» покрытия [83].

Для защиты молибдена против окисления используют покрытия из силицидов, причем на границе между молибденом и слоем нанесенного силицида образуется переходный слой из сложных многокомпонентных силицидных фаз. Для нанесения покрытия

поверхность молибдена обрабатывают обдужкой металлическими (например, железными) опилками, после чего проводится напыление с помощью пистолета смесью сплавов хром-кремний, хром-молибден-кремний, молибден-никель-кремний, железо-кремний, никель-кремний с алюминием, с последующей термодиффузионной обработкой в течение двух часов при температуре 1093°C в атмосфере сухого водорода. Толщина покрытия после механической обработки приблизительно 120 мкм. Покрытия устойчивы против окисления на воздухе при температуре 980°C в течение 500 часов [83, 86]

MoSi₂ имеет возможность применения в качестве фильерных питателей для выработки штапельного волокна из базальта. MoSi₂ наиболее стоек по отношению к расплаву базальта, чем другие образцы тугоплавких соединений – карбиды, бориды, нитриды. В отличие от дорогостоящего платинородиевого сплава MoSi₂ более экономичен, поэтому снижается себестоимость выпускаемой продукции.

1.7. Выводы из обзора литературы

Обобщая то, что уже было сказано о свойствах MoSi₂, можно отметить как достоинства, так и недостатки MoSi₂.

К преимуществам MoSi₂ при использовании в качестве материала для изготовления электронагревателей перед другими соединениями относятся:

1. высокая рабочая температура на активной части нагревателя (1700°C), покрытого защитной оксидной пленкой из SiO₂;
2. способность к быстрому разогреву за счет роста электрического сопротивления с повышением температуры;
3. стойкость к окислительной атмосфере при высоких температурах.

Однако ряд недостатков препятствует использованию MoSi₂ в чистом виде:

1. несоответствие КТР MoSi₂ и пленки SiO₂, из-за чего нагреватели нельзя часто термоциклировать и охлаждать ниже 900°C;
2. ползучесть MoSi₂ при T > 1200°C;
3. хрупкость до 1000°C;
4. окисление на воздухе при 500-750°C при отсутствии защитной SiO₂-пленки;
5. низкое начальное электрическое сопротивление, обуславливающее необходимость использовать мощное силовое оборудование.

Все эти особенности требуют правильного выбора метода получения керамики, а также подбора добавок, способных управлять свойствами MoSi₂. И особенно ценными

добавками будут те, которые могут улучшить одновременно несколько характеристик. Применение тугоплавких металлов Ta, Mo или Nb в виде волокон, а также сплава Nb–Al–Ti улучшает прочность MoSi₂ при комнатной температуре [119, 120, 121], но, тем не менее, образуются низшие силициды этих металлов, которые еще более хрупкие, чем MoSi₂.

Волокна металлов упрочняют дисилицид при комнатной температуре, но при высоких температурах обладают значительной ползучестью, сравнимой с дисилицидом. Если волокна металлов можно защитить покрытием, чтобы предотвратить окисление и взаимодействие с кремнием, то проблему ползучести это не решит.

Керамические добавки (TiB₂, SiC, ZrO₂, Si₃N₄, WSi₂, Al₂O₃, Mo₅Si₃ и др.) [122 – 125] в виде частиц в меньшей степени упрочняют MoSi₂ при низких температурах, чем волокна металлов, однако при высоких температурах могут значительно улучшить прочность керамики за счет образования развитой микроструктуры. Ранее было показано [126, 127], что возможно повысить прочность матрицы MoSi₂ при высоких температурах и ее твердость при комнатной температуре при введении WSi₂. Schwarz et al. [127] сравнил свойства композитов, в матрицу которых добавлены 50 мол.% Mo₅Si₃ и 50 мол.% WSi₂, он обнаружил, что влияние WSi₂ на дисилицид молибдена более очевидно, чем влияние армирующей добавки мелкокристаллического Mo₅Si₃. Subrahmanyam et al. [126] также утверждает, что композит MoSi₂/WSi₂ в 8-10 раз прочнее при 1500°C, чем чистый MoSi₂.

Наиболее перспективными добавками в плане улучшения сразу нескольких характеристик MoSi₂ являются:

1. оксид алюминия, как в чистом виде [113], так и в сочетании с оксидом кремния [128].
2. дисилицид вольфрама [115] (в работе [126] введение WSi₂ в матрицу MoSi₂ обеспечило повышение прочности при 1500°C в 8 раз по сравнению с керамикой из чистого MoSi₂; в другой работе [127] установлено, что WSi₂ лучше упрочняет керамику на основе MoSi₂, чем введенный Mo₅Si₃).
3. а также оксид лантана [116-118].

1.7.1. Влияние дисилицида вольфрама

Использование дисилицида вольфрама в качестве добавки позволит управлять такими важными для практических применений свойствами MoSi₂ как коэффициент термического расширения и прочность.

Преимуществами WSi₂ перед другими добавками являются:

1. сходство кристаллических решеток WSi_2 и $MoSi_2$, близость атомных радиусов Мо и W (2,01 и 2,02 Å соответственно), что облегчает замещение молибдена при формировании твердого раствора;
2. схожесть химических свойств (практически одинаковое поведение при действии тех или иных кислот и щелочей, стойкость к окислению в различных газовых атмосферах, образование защитной пленки на поверхности дисилицида) и физических свойств (металлический тип проводимости, близкие значения микротвердости и теплопроводности – табл.3);
3. WSi_2 более тугоплавко, чем $MoSi_2$ и, как показали исследования [115, 129, 130], увеличивает твердость и износостойкость керамики из $MoSi_2$, делая ее более прочной во всем диапазоне температур. Этот аспект в сочетании с хорошей электропроводностью у WSi_2 будет способствовать возможности создания электронагревателя с улучшенными, по сравнению с обычным электронагревателем из $MoSi_2$, механическими свойствами;
4. КТР дисилицида, содержащего кроме Мо и более тугоплавкий W, лучше согласуется с КТР пленки SiO_2 , чем отдельный $MoSi_2$. Это позволит улучшить переносимость циклов нагрев – охлаждение.

В работах [131, 132] кроме добавления WSi_2 используют одновременное введение La_2O_3 ($T_{пл}=2315^{\circ}C$), что, по словам авторов, позволяет добиться большей твердости и прочности даже по сравнению с керамикой из $WSi_2 - MoSi_2$ (см. табл.6 и табл.7).

Таблица 6. Содержание компонентов в системе Mo-W-Si- La_2O_3 (ат.%) [129].

Образец	W	Mo	Si	$La_2O_3^a$
A	16	16	64	0,2
B	16	16	64	0,8
C	16	16	64	2

a – массовая доля, %

Таблица 7. Механические свойства образцов [129].

Материалы	Твердость (HRA)	Прочность на излом (МПа*м ^{1/2})
A	83,66	15,09
B	85,12	18,56
C	84,34	12,63

Материалы	Твердость (HRA)	Прочность на излом (МПа*м ^{1/2})
MoSi ₂	81,12	6,67
WSi ₂ /MoSi ₂	83,05	12,41

По результатам исследований наилучшие характеристики показывает образец состава MoSi₂/WSi₂ = 50/50 + 0,8 мас.% La₂O₃. Влияние La₂O₃ было объяснено тем, что он распределяется по границам зерен (Mo,W)Si₂, вдоль которых в первую очередь начинается образование трещин при наличии остаточных после формования напряжений, и служит фазой, связывающей и упрочняющей частицы.

Результаты измерений твердости и прочности согласуются с результатами эксперимента на износостойкость, что подтверждается микрофотографиями керамики из чистого MoSi₂ и керамики, упрочненной WSi₂ и La₂O₃ после испытаний на износостойкость (рис.22). Видно, что состояние поверхности MoSi₂ значительно подверглось износу по сравнению с поверхностью MoSi₂ /WSi₂ /La₂O₃ [129].

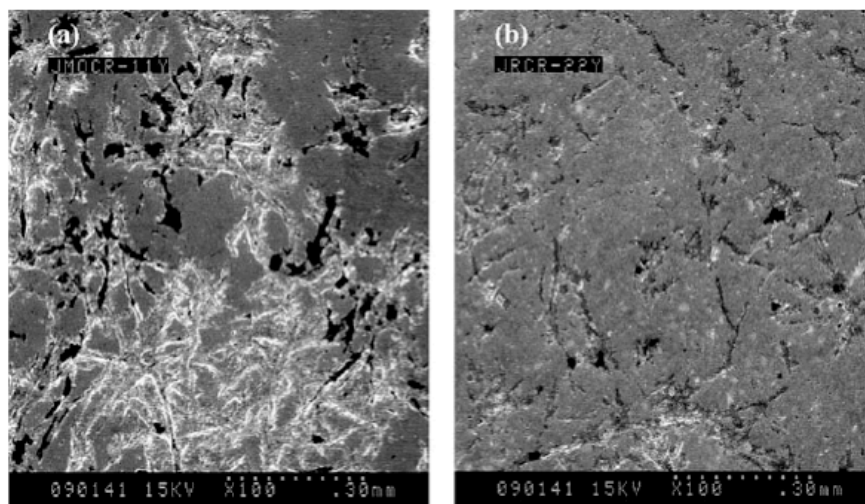


Рисунок 22. Микрофотографии СЭМ поверхностей MoSi₂ (a) и MoSi₂ /WSi₂ /La₂O₃ (b) после испытаний на износостойкость [129].

1.7.2. Предотвращение низкотемпературного окисления

Использование оксида алюминия позволит управлять процессом окисления MoSi₂ при относительно низких температурах, а также позволит увеличить начальное сопротивление керамики на основе MoSi₂. Внесение оксида алюминия возможно как в чистом виде, так и в виде алюмосиликатов и алюмосиликатов магния или каолина ($T_{пл} = 1700-1750^{\circ}C$), состоящего на 60-70% из минерала каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ – слоистого водного алюмосиликата и кварца SiO₂ на 40-30%. Еще один способ введения, будет использован

впервые для керамики из дисилицида молибдена - это введение «Алюмоксан» [133] в порошок дисилицида молибдена или смесь $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$.

Преимуществами добавок являются:

1. тугоплавкость Al_2O_3 ($T_{\text{пл}}=2054^\circ\text{C}$); высокая прочность каолина и его сопротивляемость термоударам способствуют упрочнению керамики из MoSi_2 при высоких температурах [41];
2. согласованность КТР Al_2O_3 и MoSi_2 , в результате чего не возникают остаточные напряжения после нагрева и охлаждения керамики;
3. предотвращение низкотемпературного окисления в композитах MoSi_2 + алюмосиликат за счет распределения оксида в межзеренном пространстве дисилицида [128];
4. Al_2O_3 , так же как и каолин, повышает начальное электросопротивление MoSi_2 , так как является диэлектриком [113].

В работе [128] композиты MoSi_2 с добавкой от 10 до 55 об.% алюмосиликата (21% Al_2O_3 , 65% SiO_2 и 2% MgO) обжигались в горячем прессе при 1300 - 1650 $^\circ\text{C}$ и давлении 30 МПа в токе азота, после чего были исследованы на низкотемпературное окисление нагреванием на воздухе при 500 $^\circ\text{C}$ в течение 2500 часов (рис.23). Измерения прироста масс показали, что массы чистого MoSi_2 и образца, содержащего 10 об.% алюмосиликата, линейно возрастают с увеличением времени окисления. Начиная с 15 об.% изменения массы незначительны, а для 20 об.% прирост массы вообще не наблюдается. Похожие результаты также можно встретить в работе [131].

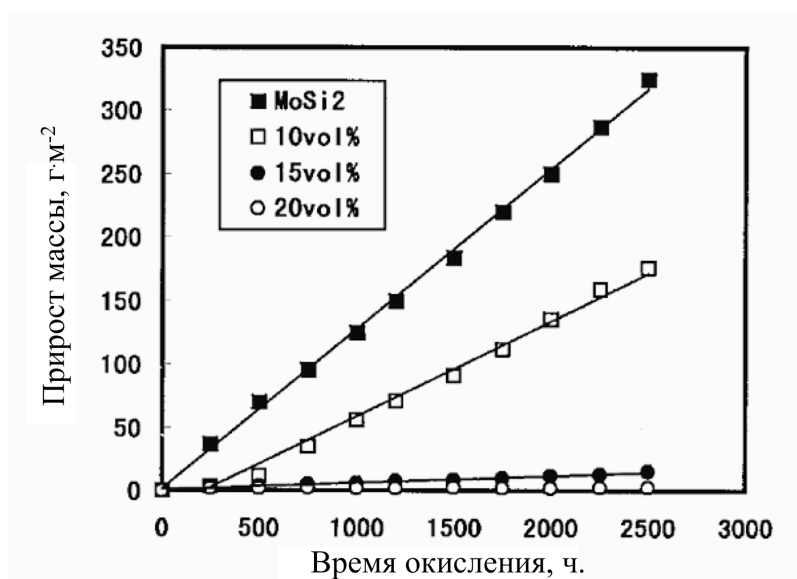


Рисунок 23. Кинетика окисления композитов на основе MoSi_2 при 500 $^\circ\text{C}$, в процентах показано содержание алюмосиликата [128].

Авторы [128] отмечают, что независимо от содержания добавки, все образцы имели плотность выше 97%. На рис. 24 представлены фотографии полученные на оптическом микроскопе для всех образцов, включая монокристаллический дисилицид молибдена, здесь серая фаза - MoSi_2 , темная фаза - оксидная добавка. Видно, что с увеличением содержания оксидной фазы кластеры оксида растут все больше и отклоняются от сферической формы, при содержании около 15 об.% появляется непрерывная оксидная фаза, распределенная по границам зерен. Когда содержание оксида достигает 20 об.% обе фазы смешиваются друг с другом, при этом композит имеет сетчатую структуру. При 45 об.% и выше фаза дисилицида молибдена становится изолированной, а не непрерывной. В работе [128] особо отмечается, что непрерывная фаза намного легче образуется для сырых порошков с небольшим размером частиц, что согласуется с более ранними работами [134, 135].

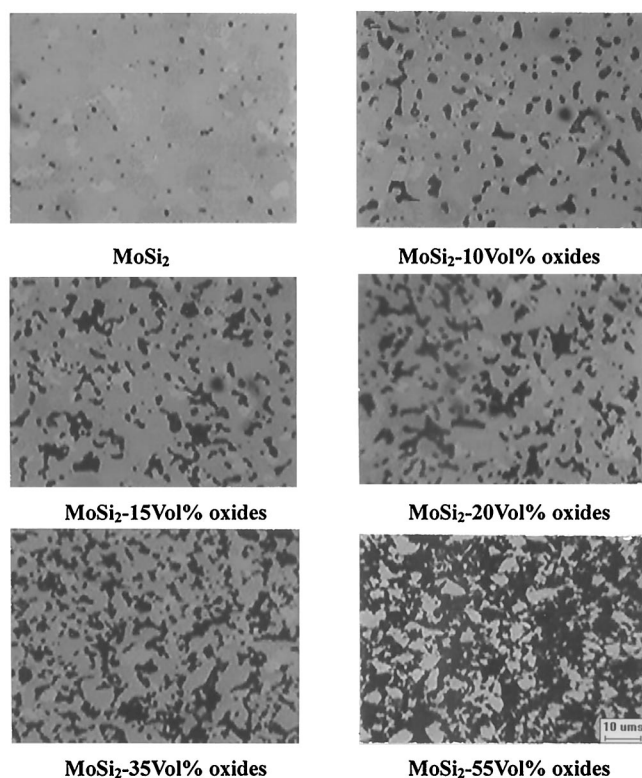


Рисунок 24. Микроструктуры композитов MoSi_2 /оксиды [128]

Дефекты (поры, микротрещины) и границы зерен в матрице MoSi_2 в наибольшей степени подвержены окислению. Причем легче всего кислороду диффундировать к месту соприкосновения зерен вершинами, затем немного сложнее – к соприкосновению ребер, и сложнее всего - проникновение между гранями зерен (рис.25).

По результатам микроскопии в этой работе, образец, содержащий 15 об.% алюмосиликата, имеет микроструктуру, в которой алюмосиликат распределяется точечными островками между зернами MoSi_2 и тоненькими соединяющими их каналами, проходящими

вдоль границ зерен (рис.25). То есть алюмосиликат в матрице MoSi_2 как раз занимает те зоны, к которым может диффундировать кислород при окислении, и таким образом, препятствует окислению.

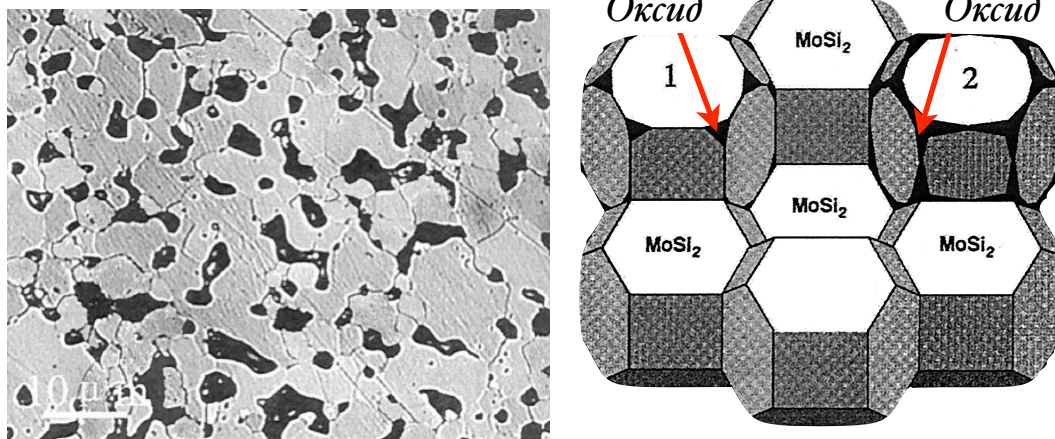


Рисунок 25. Поверхность композита на основе MoSi_2 с 15 об.%-ым содержанием алюмосиликата [128]

В этой же работе проводились испытания на термостойкость при резком охлаждении образцов, нагретых до 700°C . Измерения прочности при изгибе до и после испытаний показали, что эта прочность (400-500 МПа) не изменяется у образцов до состава 35 об.%, затем идет резкий спад прочности, что объясняется переходом в структуре керамики при 40 об.% от дисперсного алюмосиликата в матрице MoSi_2 к дисперсному MoSi_2 в матрице алюмосиликата.

Подводя итог, в работе [128] авторы отмечают, что наиболее оптимальное содержание добавки глинозема для предотвращения низкотемпературного окисления лежит в интервале от 20 до 35 об.%.

1.7.3. Алюминий- и кремнийорганические соединения – для современных нанокерамокомпозитов

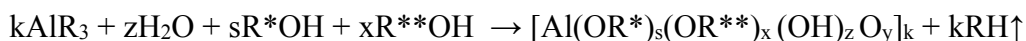
Металлоорганические олигомеры представляют собой перспективный класс химических соединений для получения нанокерамических материалов с уникальными свойствами. Такие олигомеры могут включать в свою структуру широкий набор элементов и металлов в различных сочетаниях и соотношениях с атомным распределением в матрице олигомера. Это позволяет обеспечить высокие наноструктурные, физико-химические и другие эксплуатационные свойства керамических материалов, получаемых на их основе. Чистота металлоорганических

олигомеров, достигаемая при металлоорганическом синтезе, дает возможность получать высокочистые оксиды и карбиды элементов в необходимом заданном составе и позволяет создавать из них материалы при значительно более низких температурах, чем при использовании технических оксидов или карбидов тех же элементов.

Развитие исследований в области создания новых классов керамообразующих полимеров относится к приоритетным технологиям, определяющим уровень современной техники, и активно развивается во всех промышленных странах мира. ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС в сотрудничестве с ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН и РГТУ им. К.Э. Циолковского «МАТИ» проводит фундаментальные и прикладные исследования процессов синтеза и пиролиза керамообразующих полимеров и олигомеров («Алюмоксанов» и «Карбосиланов»), получаемых на основе алюминий- и кремнийорганических соединений. Керамообразующие полимеры служат основой для создания высокопрочной высокотемпературной и окислительностойкой композиционной наноструктурной керамики (керамических волокон, матриц, комплексных специальных и барьерных покрытий, порошков). Достоинствами полимерных прекурсоров являются: отсутствие неконтролируемых примесей, высокая совместимость на границе «волокно – матрица», возможность моделирования микро и макроструктуры керамики на стадии синтеза предкерамического полимера, возможность получения нанокерамических изделий сложной геометрии без применения сверхвысоких температур и давлений.

Синтез стабилизированных органоалюмоксанов

Стабилизированные алюмоксаны («Алюмоксан»), которые представляют собой модифицированные хелатными соединениями алкоксиалюмоксаны, синтезируют по схеме:



где $k = 3 \div 12$; $s + x + 2y + z = 3$; $n = 2 \div 4$, $m = 3 \div 10$;

$R = C_nH_{2n+1}; C_nH_{2n+1}O; (C_nH_{2n+1})_2AlO[(C_nH_{2n+1})AlO]_m$;

$R^* = C_2H_5, i-C_3H_7, n-C_4H_9$;

$R^{**} = C(CH_3)=CHC(O)CH_3; C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$.

Термогравиметрические исследования «Алюмоксан», (в инертной и окислительной среде) показали, что повышение температуры до 600°C приводит к полному удалению органических составляющих и образованию бемита ($\gamma-AlOOH$). Дальнейшее повышение температуры приводит к изменению фазового состава бемита и, как представлено в работе [138], описывается схемой (рис.26).

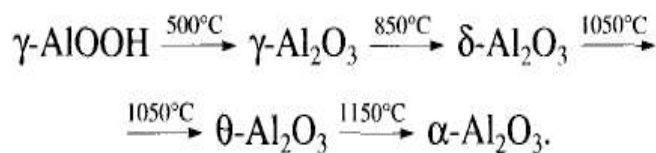


Рис.26. Термическое превращение бемита

В результате термохимических превращений «Алюмоксан» образуется высокоогнеупорный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

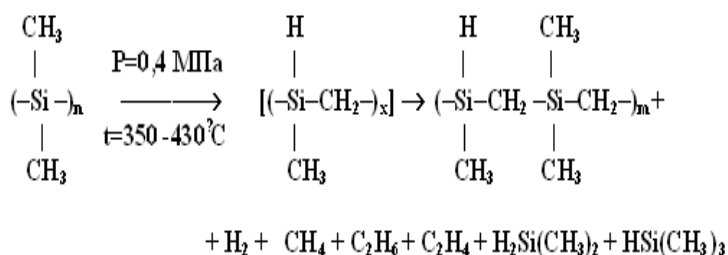
Растворы синтезированных «Алюмоксан» в безводных органических растворителях (алифатических, ароматических, спиртовых, эфирных и т.п.) достаточно стабильны в атмосфере воздуха и в герметичной таре при периодическом использовании срок их хранения практически неограничен. Однако во влажной атмосфере за счет гидролиза и поликонденсации алкоксильных групп при Al происходит нарастание молекулярной массы «Алюмоксан», пространственная сшивка и образование структуры типа бемита $[\text{Al}(\text{O})(\text{OH})]_n$.

Таким образом, гидротермальная обработка «Алюмоксан» также приводят к образованию корунда.

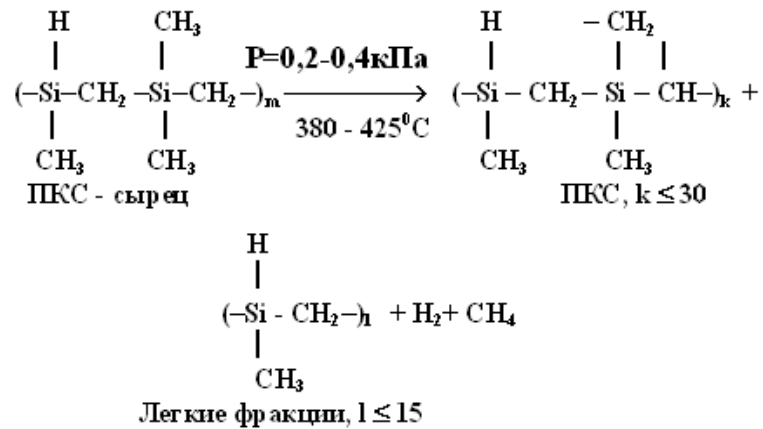
Поли(олиго)карбосиланы - для SiC/SiC - керамокомпозитов

В последние годы приоритетными для изготовления ответственных деталей, изделий и узлов нового поколения в авиационной и ракетной технике являются бескислородные керамические композиционные материалы типа C/SiC, SiC/SiC [139, 140]. Одной из наиболее перспективных технологий получения бескислородной карбидкремниевой керамики типа SiC/SiC с матрицей из карбида кремния и карбидокремниевыми волокнами является «полимерная» технология, основанная на пиролизе керамообразующих полимеров (поликарбосиланов – полидиметилсилиленметиленов) до керамического остатка.

Процесс проводят в течение 30–40 часов. Стадия 1 – термическое разложение и перегруппировка полидиметилсилана (ПДМС) с образованием ПКС-сырца при 350–430°C (программированный подъем температуры) и давлении 0,4 МПа. Стадия 2 – поликонденсация при 390–425°C и остаточном давлении 0,2 – 0,4 кПа с отбором легкокипящих компонентов по схеме (рис.27):



Стадия 1.



Стадия 2.

Рис.27. Получение ПКС по методу ГНИИХТЭОС

Важной особенностью полимерной технологии является возможность модифицировать состав керамики с целью стабилизации наноструктуры при повышенных температурах. В качестве стабилизаторов структуры можно использовать тугоплавкие металлы в форме наночастиц, которые способны переходить в карбиды, силициды и другие тугоплавкие соединения, распределенные в керамических структурах на молекулярном уровне.

2. Исходные вещества и методы исследования

2.1. Характеристики исходных материалов, составление шихты и формование заготовок различного состава

В качестве исходных композитов были использованы химические реактивы различной квалификации, а также порошки MoSi_2 и WSi_2 , характеристики исходных порошков оксидов и дисилицидов представлены в табл.8.

Таблица 8. Характеристики исходных порошков.

Наименование компонента	Марка	Основная фаза
Дисилицид молибдена	99,5 %	MoSi_2
Дисилицид вольфрама	99,5 %	WSi_2
Оксид лантана	ХЧ	La_2O_3
Водный алюмосиликат (Каолин)	ХЧ	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
гидроксид алюминия	Ч	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Магний углекислый основной	ОСЧ	$\text{Mg}(\text{CO})_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Белая сажа	Ч	SiO_2
Органоалюмооксаны («Алюмоксан»)	50 мас.% в толуоле	Алюмоксан, толуол
Поли(олиго)карбосилан	50 мас.% в толуоле	поликарбосилан, толуол
Нитрид кремния №1	95 %	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ волокнистый
Нитрид кремния №2	95 %	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ кристаллический
Оксинитрид кремния	98 %	SiON
газообразного аргона	ОСЧ	Ar

Порошки дисилицида молибдена MoSi_2 и дисилицида вольфрама WSi_2 (99,5%, средний размер частиц 12 мкм) получены СВС-методом в Учреждении академии наук Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской Академии Наук (ИСМАН) г. Черноголовка и охарактеризованы петрографическим, рентгенофазовым и гранулометрическим анализами.

Результаты гранулометрического анализа исходных порошков MoSi_2 и WSi_2 представлены на Рис.28, 29. Исходя из распределения частиц по размерам (см. табл.9,10), в

порошке MoSi_2 преобладающей фракцией являются частицы с размерами $10 \div 20$ мкм ($\approx 22\%$), а в WSi_2 - частицы с размерами $5 \div 10$ мкм ($\approx 30\%$).

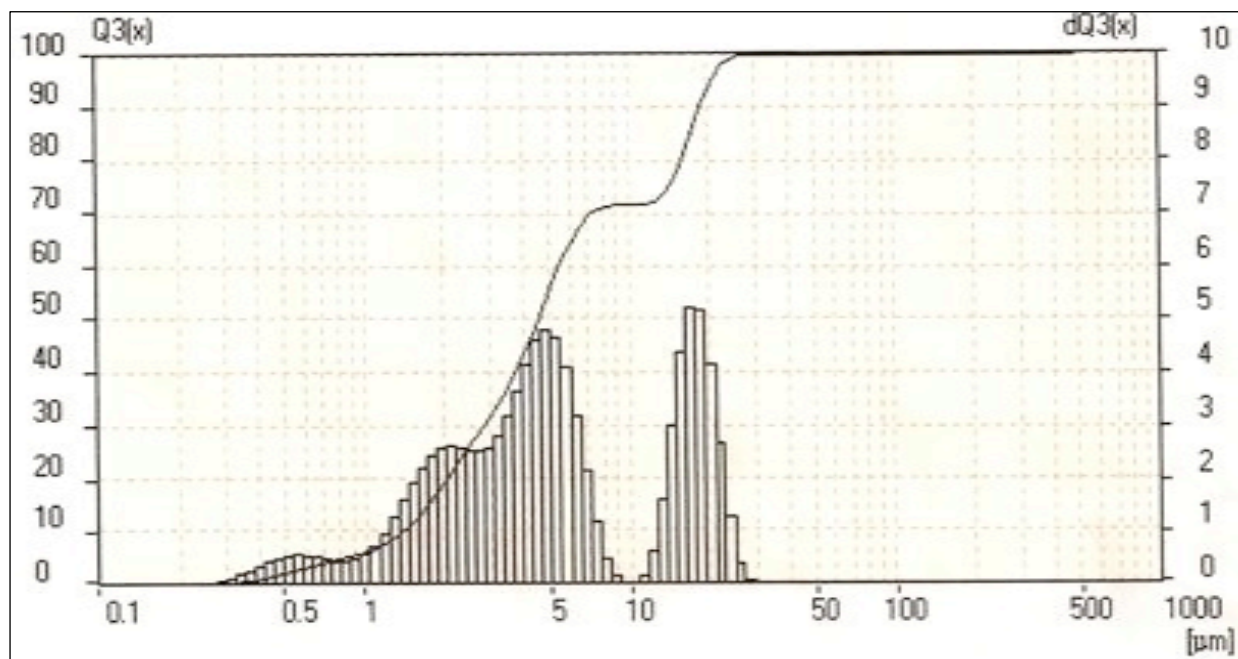


Рисунок 28. Распределение частиц по размерам исходного порошка MoSi_2

Таблица 9. Значения распределения частиц по размерам исходного порошка MoSi_2

Интервал значений размеров, мкм	Содержание, %
0.050 - 1.00	5,99
1.00 - 2.00	13,46
2.00 - 3.00	12,44
3.00 - 4.00	10,96
4.00 - 5.00	12,09
5.00 - 10.00	16,56
10.00 – 20.00	21,82
20.00 - 50.00	6,68

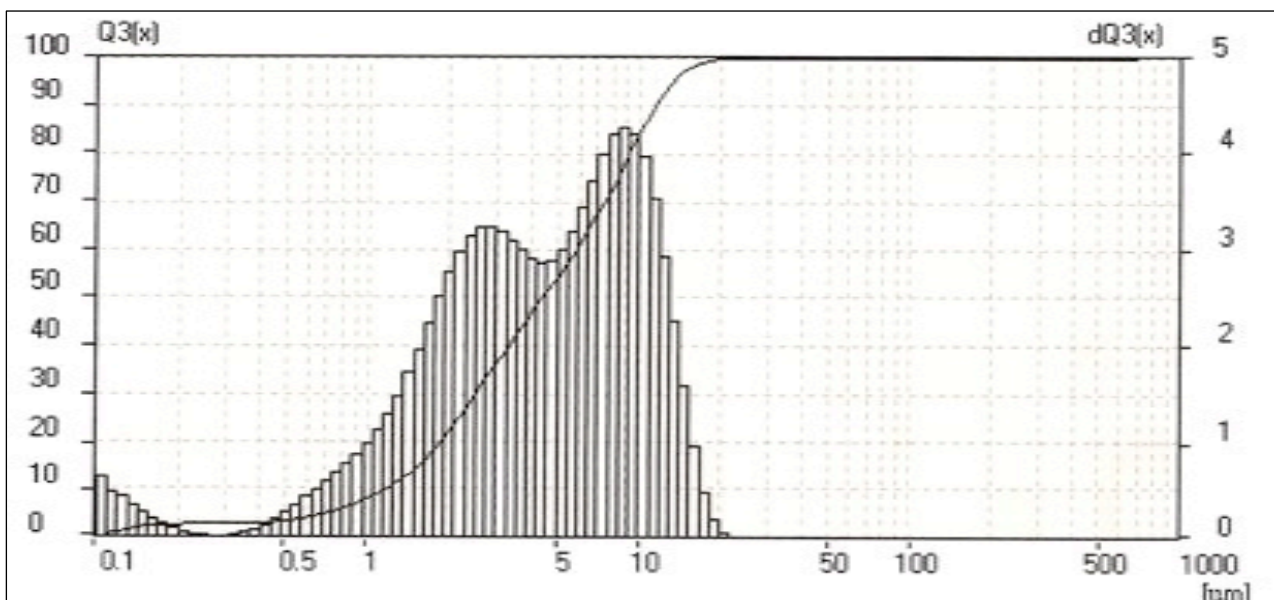


Рисунок 29. Распределение частиц по размерам исходного порошка WSi_2

Таблица 10. Значение распределения частиц по размерам исходного порошка WSi_2

Интервал значений размеров, мкм	Содержание, %
0.050 - 1.00	7,92
1.00 - 2.00	14,19
2.00 - 3.00	14,42
3.00 - 4.00	10,17
4.00 - 5.00	7,43
5.00 - 10.00	30,12
10.00 – 20.00	15,70
20.00 - 50.00	0,05

Гранулометрический анализ показал необходимость измельчения зерен порошков, что было выполнено на стадии приготовления порошковой смеси в процессе смешения порошков $MoSi_2$ и WSi_2 и их помола в планетарной мельнице.

В результате помола смесей в соотношениях 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70 и 0/100 $MoSi_2$ к WSi_2 соответственно порошки были подвергнуты смешению и измельчению для получения большей дисперсности. График и значения распределения частиц порошка 70/30 ($MoSi_2/WSi_2$) по размерам представлены в табл.11 и рис.30.

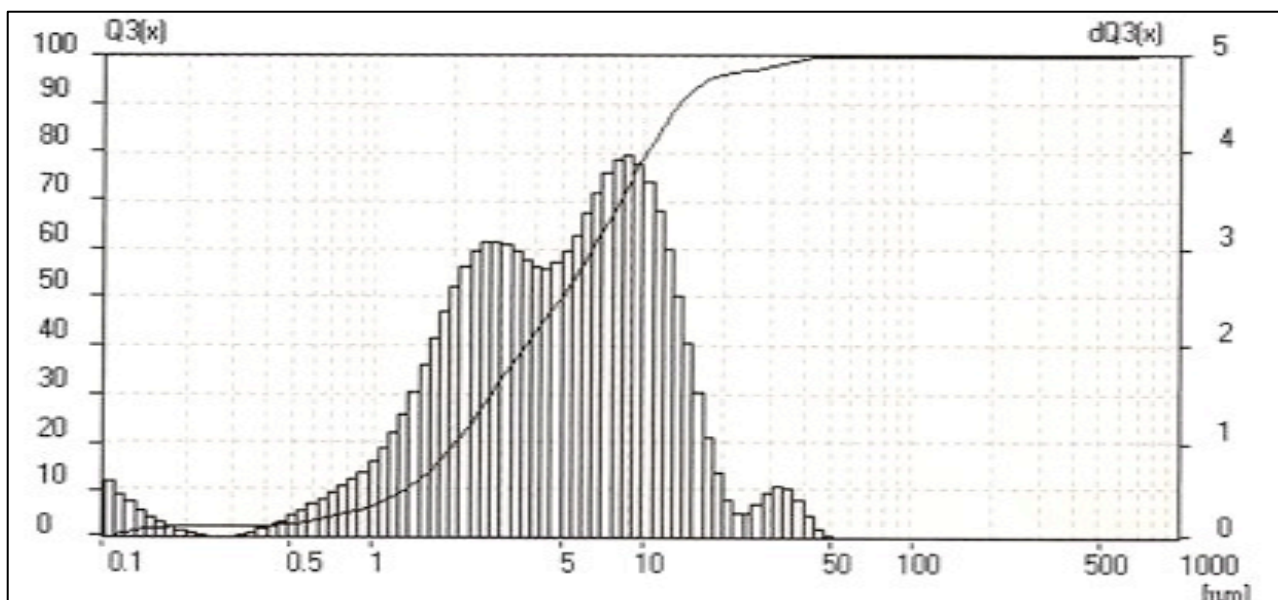


Рисунок 30. Распределение частиц по размерам порошка 70/30 ($\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$)

Таблица 11. Значения распределения частиц по размерам порошка 70/30 ($\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$)

Интервал значений размеров, мкм	Содержание, %
0.050 - 1.00	6,66
1.00 - 2.00	12,74
2.00 - 3.00	13,65
3.00 - 4.00	9,77
4.00 - 5.00	7,28
5.00 - 10.00	28,68
10.00 – 20.00	17,71
20.00 - 50.00	3,52

Преобладает фракция частиц с размерами $5 \div 10$ мкм ($\approx 29\%$), а также присутствует значительное количество зерен малых размеров $2 \div 3$ мкм ($\approx 14\%$). При формовании их наличие помогает заполнить пустоты между зернами большого диаметра, что будет способствовать лучшему спеканию керамики. Керамика на основе MoSi_2 с крупными зернами лучше сопротивляется окислению, чем мелкозернистая.

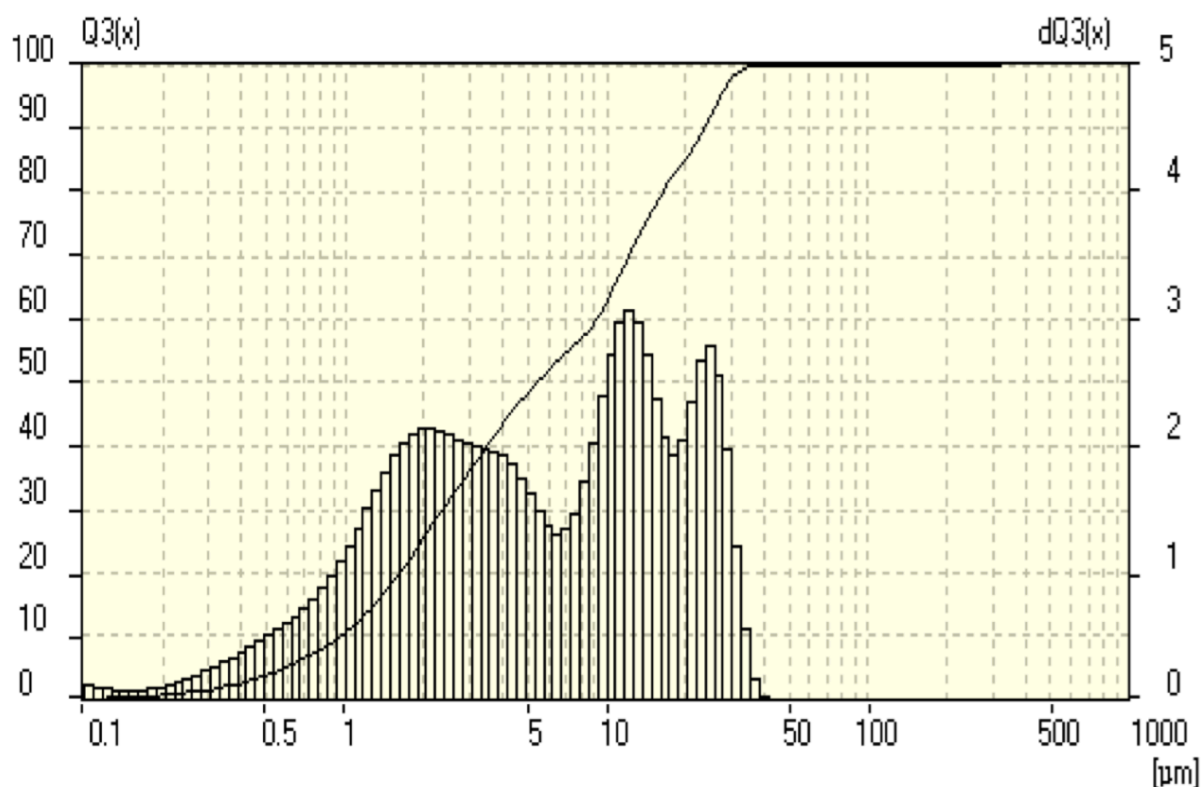


Рисунок 31. Распределение частиц по размерам порошка 70/30 (MoSi₂/WSi₂), полученный СВС-методом

Таблица 12. Значения распределения частиц по размерам порошка 70/30 (MoSi₂/WSi₂), полученного СВС-методом

Интервал значений размеров, мкм	Содержание, %
0.050 - 1.00	10,51
1.00 - 2.00	15,12
2.00 - 3.00	10,64
3.00 - 4.00	7,12
4.00 – 5.00	5,09
5.00–10.00	14,32
10.00–20.00	22,33
20.00–50.00	14,88

На рисунке 31 представлен график распределения частиц по размерам порошка, полученного смешением в СВС-реакторе и размолотого в ИСМАН РАН город Черноголовка. Это полифракционный порошок, можно выделить несколько основных фракций: первая это мелкодисперсная фракция 0,050–3,00 мкм (≈36%), вторая - крупнозернистая 5,00–50,00 мкм (≈52%) (табл.12). Как отмечалось ранее, для керамики такая полифракционность предпочтительнее, так как крупные зерна позволят повысить стойкость к окислению, а

мелкие смогут лучше распределиться между крупными зернами и заполнить поры, соответственно повысится относительная плотность и прочность образцов.

Алюмосиликат магния получали из покупных стандартных порошков: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (чистый), $\text{Mg}(\text{CO})_3\text{-Mg}(\text{OH})_2\text{-nH}_2\text{O}$ (особо чистый) и SiO_2 (БС-120). Путем гетерофазного смешения в планетарной мельнице порошки гомогенизировали, далее в муфельной печи в течение 4 часов при 900°C порошки подвергались термообработке. Образование кордиерита и кристобалита было подтверждено рентгенофазовым анализом.

1) Нитрид кремния №1 (изометрический):

Порошок Si_3N_4 был представлен хорошо закристаллизованными волокнистыми частицами нитрида кремния, со средним размером в длину около 2 мкм и толщиной до 200 нм (рисунок 32). Содержание α -нитрида кремния не менее 95%, удельная поверхность порошка - $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание примесей: $\text{O}_2=1,64 \text{ мас.}\%$, $\text{Fe}=0,023 \text{ мас.}\%$. После синтеза, порошок нитрида кремния подвергался дополнительному измельчению. 98

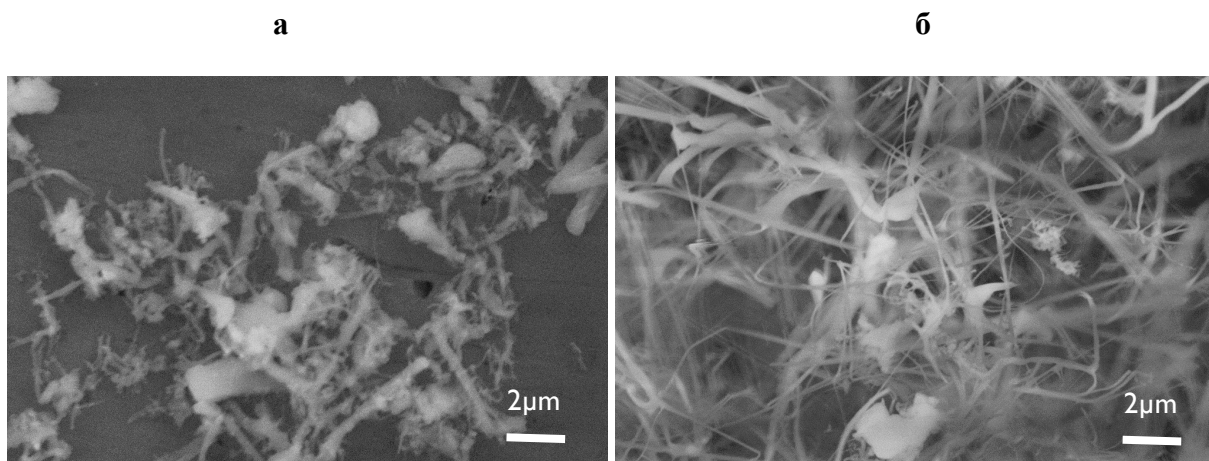


Рисунок 32 - Микроструктура порошка нитрида кремния: а) до измельчения; б) после измельчения

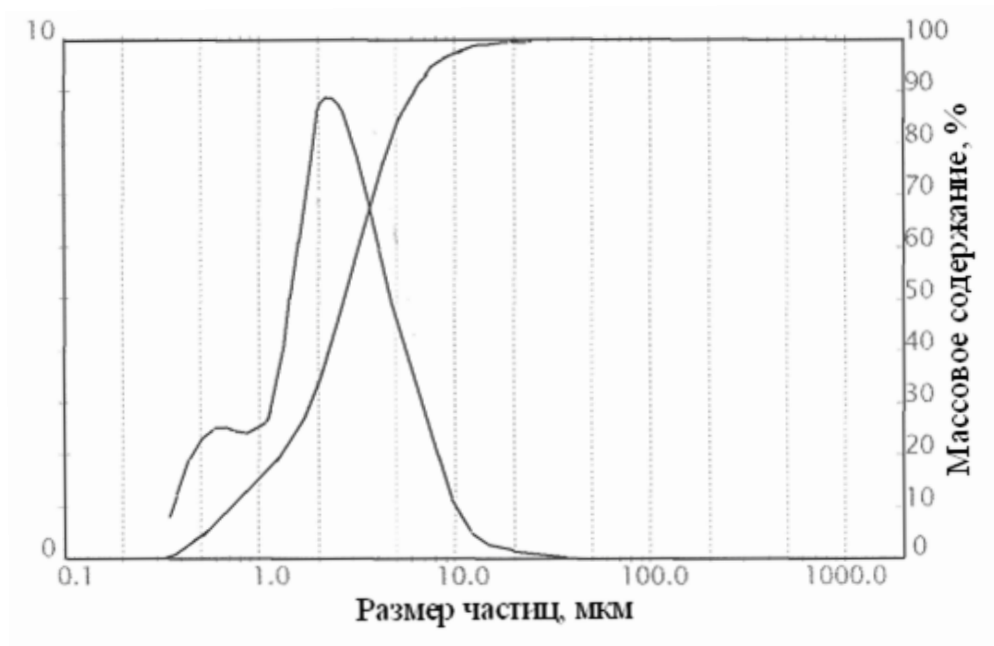


Рисунок 33 - Зерновой состав порошка нитрида кремния СВС

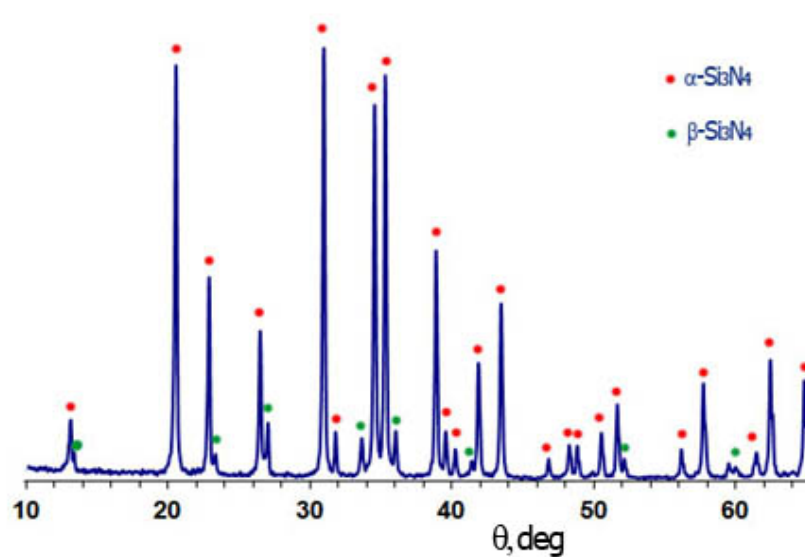


Рисунок 34 - Рентгенофазовый анализ порошка нитрида кремния

2) Нитрид кремния №2 (волокнистый):

Методом газофазного пиролиза гексаметилдисилазана, получены однофазные порошки альфа-модификации нитрида кремния Si_3N_4 в форме нитевидных кристаллов диаметром частиц 50-200 нм и длиной 30-59 (до 150) мкм (рисунок 35).

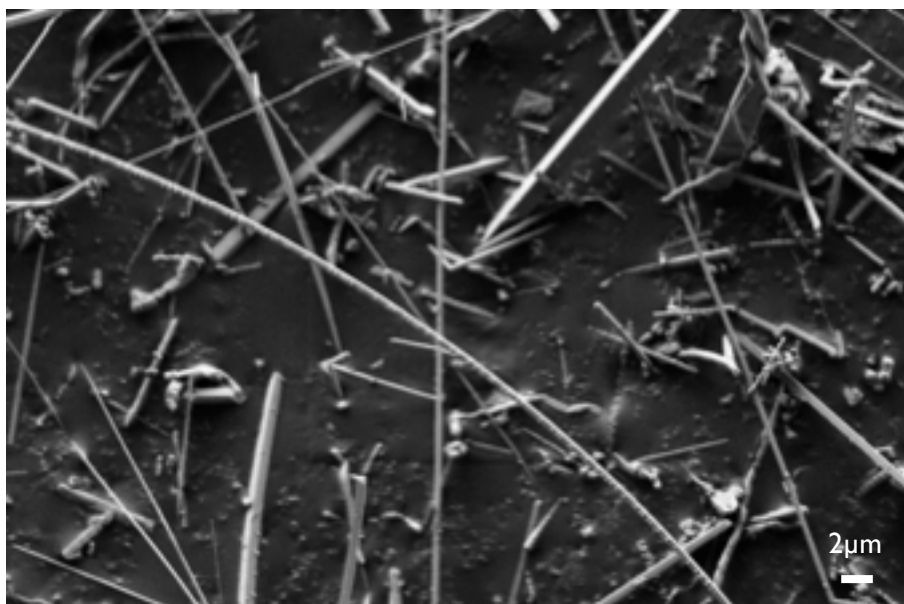


Рисунок 35 - Нитевидные кристаллы Si_3N_4 , полученные методом газофазного пиролиза гексаметилдисилазана

3) $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$:

В качестве армирующей добавки использовали порошок оксинитрид кремния. Порошок $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ представлен частицами преимущественно волокнистой структуры длиной около 2 мкм и толщиной до 200 нм. Соединение рентгоноаморфное с удельной поверхностью порошка $8,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание основных примесей: O – 1,64 мас.% и Fe – 0,023 мас.%.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Помол и смешение порошков

Помол может производиться в шаровых мельницах, дезинтеграторах, мельницах планетарного типа. Планетарные мельницы чаще всего распространены для измельчения порошков в лабораториях. Схематический вид такой мельницы представлен на Рис.36.

Как уже было сказано, в мельнице происходит перемешивание и измельчение агрегатов порошка за счет трения, а также сдвиговых и ударных воздействий частиц друг на друга и на барабан. Нежелательным эффектом при этом может оказаться загрязнение материалом барабана. Нужная однородность и дисперсность системы определяются оптимальным временем помола и скоростью вращения барабана.

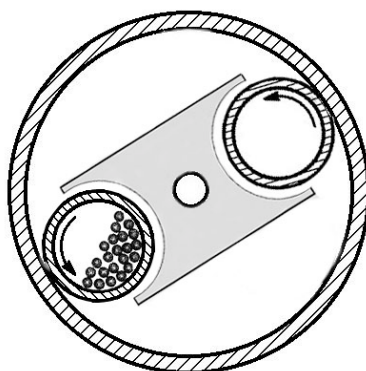


Рисунок 36. Схема мельницы планетарного типа.

Порошковые смеси дисилицидов подвергались интенсивному смешиванию и измельчению в планетарной мельнице Pulverisette 5 фирмы Fritsch GmbH (Германия) (рис. 37,а) при скорости 200 об./мин в течение 4-х минут. При таких оборотах измельчение происходит ударом. Возможности этой мельницы позволяют измельчать материал до частиц менее 1 мкм при числе оборотов - 400 об./мин. Помол производился в стальных барабанах со стальными шариками (рис.37,б), что явилось для наших веществ наиболее оптимальным, так как барабаны из диоксида циркония или агата могли легко загрязниться смесью MoSi_2 и WSi_2 , обладающей абразивными свойствами. Соотношение по массе материал и шары 1:5.



а



б

Рисунок 37. (а) - Планетарная мельница, (б) – Стальной барабан с шариками.

2.2.2. Введение связки/пластификатора

Перед формованием поверхность порошка модифицируется с помощью связок (водные растворы полимеров: поливиниловый спирт, производственные целлюлозы; растворы высокомолекулярных веществ: каучук, фенолформальдегидные смолы – в неводных растворителе: бензин, ацетон, бензол, толуол) или пластификаторов (парафины, полистирол, полиэтилен). Смешанную массу продавливают через сито или специально растирают на сите с оптимальным размером отверстий.

Равномерное распределение связки в среде порошка весьма важно. При малых количествах связки применяют ее внесение в виде разбавленного раствора.

Увлажнение порошка путем добавления связок и пластификаторов придает формовочные свойства порошку, повышает подвижность и пластичность массы. Стоит отметить, что все связки и пластификаторы достаточно летучи при относительно низких температурах, поэтому могут удалиться при сушке уже формованного изделия, также они не содержат нелетучие вещества, способные загрязнить систему. Если при сушке удаляется только растворитель, в котором растворен пластификатор, то сам пластификатор должен улетучиться в процессе отжига формованного изделия. Кроме всего прочего связки способствуют меньшему износу пресс-форм и пуансонов.

Как правило, связка повышает подвижность частиц и снижает трение между ними и материалом пресс-формы, но одновременно снижает относительную плотность заготовки. Порошки с большим количеством связки достигают упрочнения при меньших давлениях, чем порошки с меньшим содержанием связки, но и плотность первых получается ниже.

Возникает вопрос выбора содержания пластификатора и давления прессования, при котором учитываются плотности твердой и жидкой фаз. Оптимальную область значений влажности, обеспечивающих максимальную плотность, можно найти по формуле [25], рассчитывающей массовое содержание связки в % (W):

$$W = 100 * (1 - K_{ТВ}) * [K_{ТВ} ((\rho_{ТВ} / \rho_{Ж}) - 1) + 1]^{-1},$$

где $\rho_{ТВ}$ и $\rho_{Ж}$ – плотности твердой и жидкой фаз в г/см³; объемная доля твердой фазы $K_{ТВ} = V_{ТВ.фазы} / V_{заготовки}$ - $K_{ТВ}$ обычно составляет 0,5-0,85.

В промышленности нагреватели из MoSi₂ получали с использованием 5%-ого раствора каучука в бензине [26]. В этом случае бензин испаряется при сушке, а при последующем отжиге сжигается каучук и улетает в виде CO₂ и воды.

В качестве ВТС для порошков был выбран клей, состоящий из 10мас.% натурального каучука в бензине. Выбор связующего определен, во-первых, по аналогии с промышленным

режимом получения керамики из MoSi_2 , а во-вторых, его доступностью. Клей добавлялся в количестве 16 мас.% в порошковую смесь. Экспериментально установлено, что меньшее количество связки не способствовало равномерному ее распределению в порошковой смеси. Связка легко высыхала при комнатной температуре, поэтому пропитанная связующим смесь быстро гранулировалась протираем через сито с диаметром отверстий 1 мм и формовалась в заготовки. Стоит отметить, что после высыхания клея смесь приобретала практически такой же вес, как и до введения связки. Прирост массы составлял лишь $\approx 1,6$ мас.%.

Параллельно были проведены исследования по введению 5% раствора каучука в бензине, по той же схеме как описано выше. Дальнейшие исследования керамических образцов показали лучшие характеристики керамических образцов. Поэтому последующие работы проводились только с ВТС из 5% натурального каучука в бензине.

2.2.3. Формование

Формование – процесс придания массе требуемой формы и размеров, то есть получение заготовки будущего керамического изделия.

В зависимости от способа приложения и направления действия нагрузки, скорости и температурных условий нагружения различают следующие способы предварительного механического компактирования порошков тугоплавких соединений:

- прессование (одностороннее, двустороннее, изостатическое)
- шликерное литье
- виброформование
- горячее прессование
- прессование взрывом

Свойства полученной керамики будут зависеть от вклада, получаемого материалом на каждой стадии синтеза. Так, на этапе помола, скорость вращения барабана и время помола являются факторами, определяющими однородность и дисперсность системы, которые в свою очередь, безусловно, влияют на качество компактированного изделия при последующем формовании. При этом так же важны выбор пластификатора, способ прессования и прикладываемое давление.

В данной работе керамику из дисилицидов Mo и W получали методами одноосного одностороннего прессования.

Одноосное прессование является простейшим случаем прессования и достаточно распространенным благодаря: простоте реализации, высокой производительности, высокой

воспроизводимости размеров. Недостатками метода являются невозможность получения сложных форм заготовок и высокая стоимость пресс-форм.

При одноосном прессовании усилие действует в одном направлении по одной оси. **Одноосное одностороннее прессование** подразумевает формирование в пресс-форме при приложении нагрузки на порошковую смесь сверху вдоль одного направления.

Сначала порошок (3) загружают в полость матрицы пресс-формы (2) (рис.38). При опускании пуансона (1) и повышении давления объем порошка уменьшается. Сначала происходит заполнение крупных пустот в объеме прессуемого порошка, при дальнейшем приложении давления поверхность контактов увеличивается, тогда же возникает и деформация отдельных гранул. При высоких давлениях происходит разрушение гранул, и возникают упругие деформации, доля которых растет с увеличением давления. Такие деформации приводят к увеличению размеров заготовки после снятия напряжения (в целом до 9% объема). Факторами расширения также являются сжатие газовой фазы и перераспределение жидкой фазы.

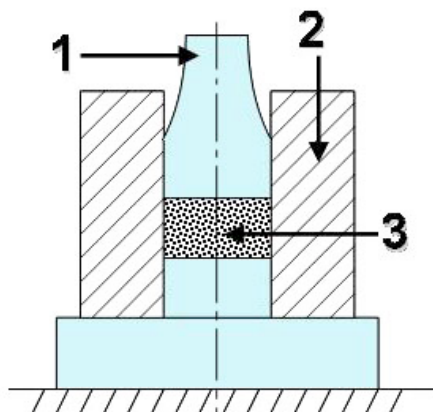


Рисунок 38. Схема формы для прессования: 1 – пуансон, 2 – матрица пресс-формы, 3 – порошок.

Усилие прессования определяется зависимостью:

$$F = P \cdot S,$$

где P – давление прессования, МПа; S – площадь поперечного сечения. Под давлением (при одноосном сжатии) порошок, засыпанный в пресс-форму, растекается в стороны, в результате чего возникает боковое давление, действующее на стенки пресс-формы, величина которого не является постоянной по высоте прессуемых изделий, а уменьшается от их верха. Вследствие снижения давления прессования по высоте прессуемого изделия возникает

неравномерная плотность спрессованной заготовки по ее объему, что может привести к расслоению в центральной части за счет пониженной плотности.

Заготовки, полученные после прессования, как правило, имеют пористость 15-25 %, обладают низкими механическими свойствами. Чтобы “запрессованного” воздуха было меньше нужно сократить количество используемой связки и увеличить содержание крупных частиц, так как именно пластификатор и мелкие частицы способствуют быстрому уплотнению порошка, из-за чего затрудняется выход воздуха из системы.

Формование образцов в виде балочек проводили в металлической пресс-форме на гидравлическом прессе при давлении 200 МПа. Масса каждой навески составляла 4 г (рис.39, а, б).

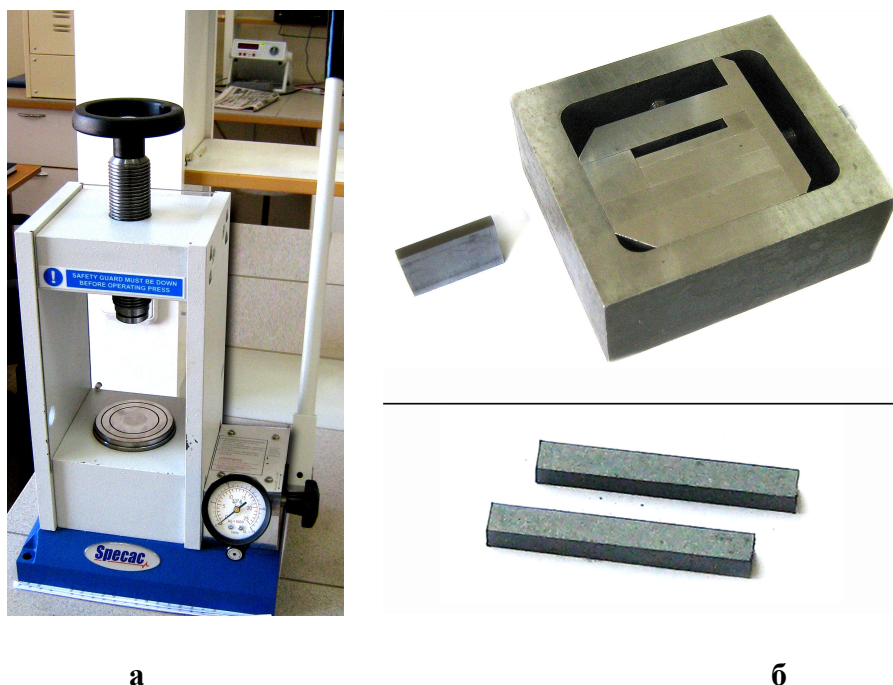


Рисунок 39. (а) - Гидравлический пресс, (б) – Пресс-форма (сверху), сырые балочки (снизу)

2.2.4. Обжиг

Для повышения механических свойств и придания порошковым заготовкам необходимых физико-механических свойств их подвергают обжигу. Обжиг производят приблизительно при температуре 0,7 от абсолютной температуры плавления металла основного компонента в многокомпонентной порошковой смеси. В нашем случае $T_{пл}(MoSi_2) = 2623^{\circ}C$, $T_{обжига} = 0,65 * T_{пл}(MoSi_2) \approx 1700^{\circ}C$. Спекание любой системы состоит из нагрева изделий до заданной температуры, изотермической выдержки при этой температуре и охлаждении до комнатной температуры. Одним из характерных проявлений процесса

спекания является уменьшение размеров – «усадка» изделия, которая может достигать 20% в объеме.

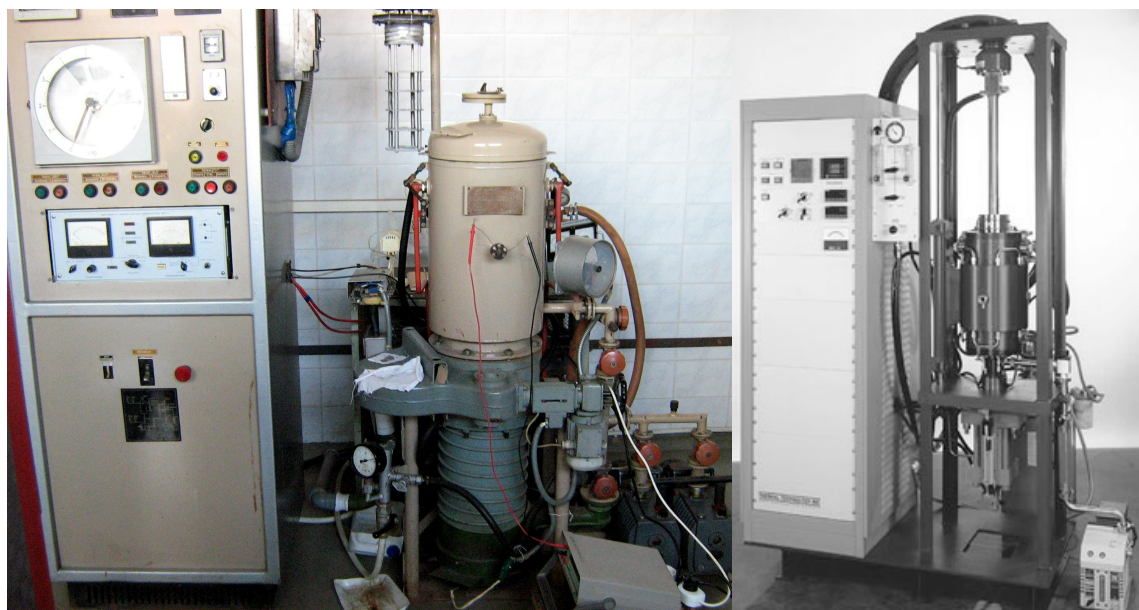
Спекание порошковых заготовок производится в восстановительных или нейтральных атмосферах (вакууме, водороде, аргоне, и др.). При спекании происходит удаление газов, возгонка связующего вещества, снятие остаточных напряжений на контактных участках между частицами и в самих частицах, перестройка поверхностного слоя в результате диффузии и переноса частиц в виде пара с одних мест в другие и др. В процессе спекания за счет качественного и количественного изменения контактов, связанных с большой подвижностью атомов при повышенных температурах, увеличивается поверхность сцепления частиц, повышается плотность и прочность изделий, достигаются необходимые физико-химические свойства.

Для MoSi_2 известным промышленным режимом получения керамики является формование при нагрузке 40 МПа и спекание в атмосфере аргона при 1700°C [26].

Для обжига керамики на основе MoSi_2 использовали:

1. вакуумную печь (рис.40,а), способную работать как в вакууме, так и в инертной атмосфере. В нашем случае использовался особо чистый аргон (давление $0,1 \div 0,2$ атм.), по аналогии с промышленным режимом спекания керамики из MoSi_2 . Максимальная рабочая температура в атмосфере аргона составляет 1800°C , скорость нагрева составляла $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температуры, используемые для обжига, – 1650°C , 1700°C и 1750°C с временем выдержки 3 часа. Такая длительность основана на ряде экспериментов, показавших, что спекаемость керамики при выдержке в 3 часа лучше, чем 1 или 2 часа. Обжиг проводился как с использованием графитовой засыпки, так и без нее. Предполагалось, что засыпка улучшит качество спекаемых образцов за счет предотвращения нежелательного их окисления из-за возможного присутствия кислорода в порах заготовок. Кислород в первую очередь окислит графит. Выбор температур основан на дилатометрических кривых спекания керамики на основе MoSi_2 .

2. печь горячего прессования HP20-3560-20 (THERMAL TECHNOLOGY INC. High temperature experts) (рис.33,б) (графитовая вакуумная печь, позволяющая работать как в вакууме, так и в инертной атмосфере). В такой печи проводили обжиг в атмосфере аргона в тех же условиях, что и в вакуумной печи.



а

б

Рисунок 40. (а) – Вакуумная печь, (б) – Печь горячего прессования.

2.2.5. Гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ проводили на лазерном дифракционном анализаторе Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'. Диспергирование проводилось в жидкости (длина волны лазера 655 нм, дифракция падающего луча 0,01-1000 мкм, количество пробы 0,1-2 см³, измеряемый размер частиц порошка 0,16 - 1160 мкм), для расчета использовался оптический метод Фраунгофера. Зерновой состав был представлен на дифференциальной кривой распределения частиц.

2.2.6. Петрографические исследования

При изучении исходных порошков применяли методику иммерсионного анализа в проходящем свете на поляризационном микроскопе марки «Полам-211», которая включала определение фазового состава, формы и размера частиц.

2.2.7. Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Исследование процесса окисления керамики на воздухе проводилось на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG (Германия), оснащенный цифровым программным обеспечением. Кусочек керамического образца ($m = 0,3 \div 0,5$ г) помещался в алундовый тигель и нагревался в камере прибора в воздушной атмосфере (поток воздуха в камеру = 30 мл/мин) от 30°C до 1400°C со скоростью 10°C/мин. Результаты анализа представлены на кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

2.2.8. Исследование процесса линейной усадки при спекании

Измерение линейного термического расширения образцов проводилось на dilatометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия), способной производить съемку вплоть до температур 2000°C. Образец помещался в горизонтальный графитовый держатель, оснащенный графитовым толкателем с высокоточным преобразователем смещения (диапазон измерения 500–5000 мкм). Термопара (вольфрам-рениевый сплав, покрытый молибденовым чехлом) находилась в непосредственной близости от образца и точно регистрировала его температуру, вторая термопара (вольфрам-рениевый сплав) находится в камере с нагревателем. Эта камера имеет независимую от рабочей камеры аргоновую атмосферу. Поток аргона, вводимый в печь, составлял 70 мл/мин, скорость нагрева - 10°C/мин, нагрев продолжался до температуры 1800°C. В некоторых исследованиях производилась выдержка от 30 минут до 10 часов при температуре 1800°C.

2.2.9. Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА растертых в порошок балочек проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX – 2500 с вращающимся анодом (Япония). Съемка образцов производилась в интервале углов $2\theta = 5 \rightarrow 90^\circ$ со скоростью сканирования по $2\theta = 5^\circ/\text{мин}$, шаг сканирования по $2\theta 0,02^\circ$, время накопления сигнала 2 сек. Измерения проводились с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54184 \text{ \AA}$) и плоского графитового монохроматора на отраженном пучке. Идентификацию осуществляли с использованием картотеки PCPDF пакета программы WinXpow.

2.2.10. Электронно-микроскопические исследования (СЭМ)

Исследование микроструктуры керамических образцов проводили на двух сканирующих электронных микроскопах высокого разрешения: 1) LEO 1420, 2) Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003) с системой микроанализа INCA Energy + Oxford с приставкой для локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Источник электронного пучка в обоих случаях – катод с полевой эмиссией, напряжение на ускоряющем электроде – до 20 кВ. Использованные увеличения – от $\times 45$ до $\times 20000$. Вследствие электропроводящих свойств керамика $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$ не требовала предварительного нанесения проводящего слоя на свою поверхность.

2.2.11. Определение плотности образцов

Плотность образцов определялась методом насыщения керамического тела жидкостью и последующего гидростатического взвешивания. В качестве жидкости брался керосин. Все образцы помещались в сухой сосуд, который вакуумировался с помощью

насоса в течение 2 часов. Насыщение керосином производили при остаточном давлении 2000-2500 Па (15-20 мм рт. ст.).

Каждый образец последовательно взвешивался на аналитических весах:

- Сухой на воздухе. Для этого поверхность образцов подвергалась шлифовке и очистке.
- Погруженный в керосин. При взвешивании в погруженном состоянии образец помещался на легкую сетчатую подставку или подвешивался проволоочной петлей. Перед взвешиванием образцов на электронных весах ее массу обнуляли.
- Насыщенный керосином. Для этого с поверхности образца салфеткой удалялся избыток жидкости.

Расчет влагопоглощения B (%), открытой пористости I (%) и средней плотности ρ_c (г/см³) проводили по формулам (погрешность определения составляла $\pm 0,1$ %):

$$\text{Плотность: } \rho_{\bar{n}} = \frac{m \times \rho_{\text{керосин}}}{m_1 - m_2}, \text{ (г/см}^3\text{)}$$

$$\text{Открытая пористость: } I = \frac{m_1 - m}{m_1 - m_2} \times 100, \text{ (\%)}$$

$$\text{Влагопоглощение: } B = \frac{m_1 - m}{m} \times 100, \text{ (\%)}$$

где m , m_1 , m_2 - соответственно масса образцов сухого, насыщенного жидкостью и погруженного в жидкость, г.; $\rho_{\text{керосин}}$ - плотность керосина, г/см³.

2.2.12. Определение механической прочности образцов

Предел прочности при трехточечном изгибе образцов керамики определяли на разрывной машине Instron 5581 (рис.41). Технические возможности: максимальная нагрузка = 50 МН, скорость нагружения достигает 5м/с. Расстояние между опорами l для образцов составляло 30 мм. Скорость траверсы = 0,5 мм/мин.

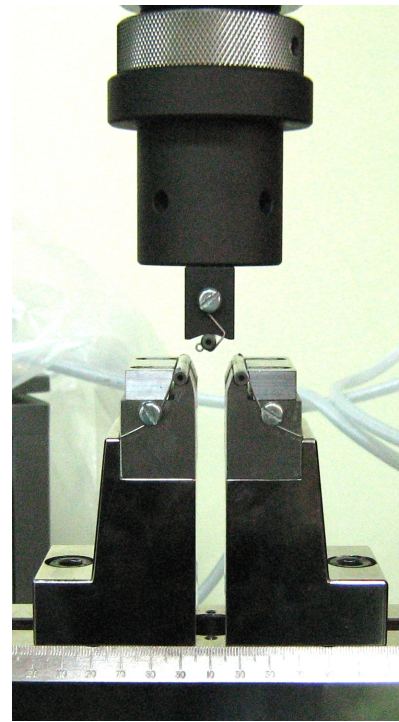
$$\text{Расчет проводили по формуле [47]: } \sigma_{\text{ср}} = \frac{3Pl}{2bh^2} \times 10^6, \text{ (МПа)}$$

где P – разрушающее усилие, (Н); b и h – ширина и высота образца, соответственно, (мм).

Погрешность определения предела прочности составляла ± 1 %.



а



б

Рисунок 41. (а) - Разрывная машина Instron 5581, (б) – Главная часть прибора в увеличении – траверса и опора-держатель образца.

2.2.13. Измерения микротвердости

Микротвердость образцов определяли на приборе Micro-hardness Tester 401/402 MVD (Shanghai). Использовалась алмазная пирамида, углы между противоположными гранями которой составляли по 136 градусов. Пирамида вдавливалась в зашлифованную поверхность образца с усилием 1,95 Н (рис.42). Микротвердость рассчитывалась по формуле:

$$HV = 0,102 \frac{F}{S} = 0,102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{D^2} = 0,1891 \frac{F}{D^2},$$

где Hv – значение микротвердости по Виккерсу; F – прикладываемое усилие, Н; S – площадь вдавленного участка, мм²; θ – угол пирамиды = 136°; D – диагональ участка, мм. Диагонали отпечатков лежали в интервале значений от 20 до 26 мкм. На каждый испытуемый образец делалось 8 надавливаний, затем из полученных значений микротвердостей для каждого образца рассчитывался доверительный интервал по формуле:

$$\bar{x} = \bar{X} \pm m \bar{X} \quad \text{- среднее арифметическое вместе с ошибкой репрезентативности;}$$

$$\text{где } m \bar{X} = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{- стандартная ошибка репрезентативности;}$$

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{- стандартное отклонение.}$$

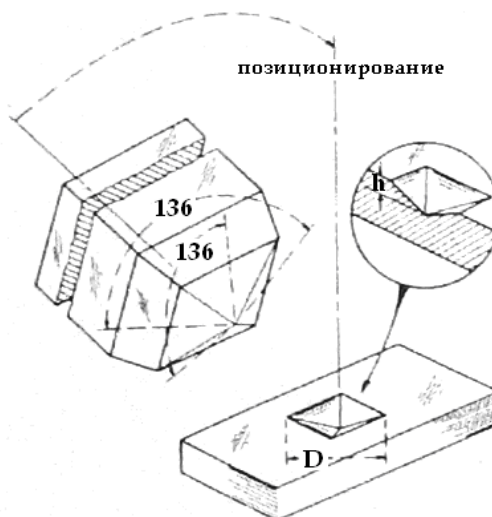


Рисунок 42. Схема измерения микротвердости по Виккерсу.

2.2.14. Измерения электросопротивления

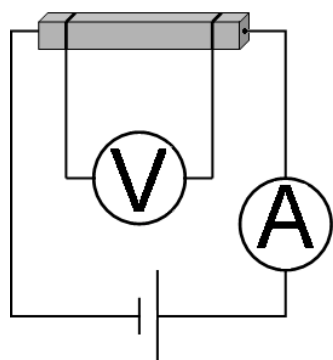
Измерения сопротивления керамических балочек при комнатной температуре проводили четырехконтактным методом с использованием измерительной ячейки (рис.43,б), подключаемой в цепь, схема которой представлена на (рис.43,а). Напряжение измеряли на каждой из 4-х сторон керамических балочек, затем пересчитывалось в среднее значение напряжения.

Расчет удельного сопротивления производился по формуле:

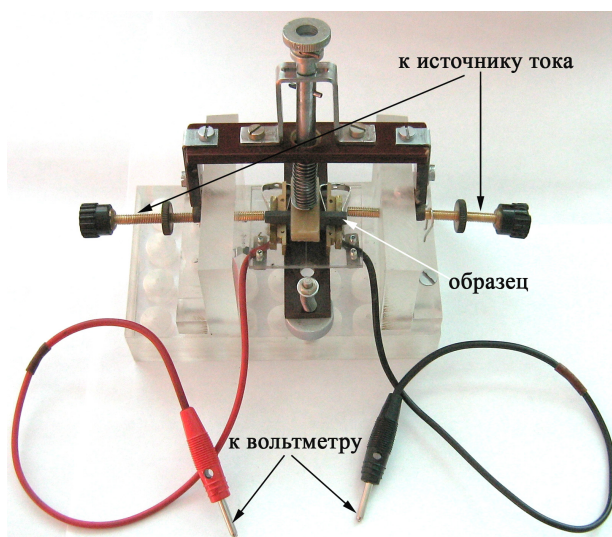
$$\rho_{\text{уд.}} = \frac{U_{\text{ср}}}{I} \times \frac{a_1 \times b_1 + a_2 \times b_2}{2l} \times 10^5, \quad (\text{мкОм}\cdot\text{см})$$

где $l = 18,5$ мм - расстояние между контактами, к которым подключен вольтметр; a_1, b_1, a_2, b_2 – ширины и высоты балочки с обоих концов, (мм); I – ток в цепи, (А); $U_{\text{ср}}$ - среднее значение напряжения между контактами, (В);

Измерения сопротивления образцов в зависимости от температуры проводилось также четырехконтактным методом по той же схеме (рис.16, а), но при этом образец помещался в длинный кварцевый реактор в горизонтальную высокотемпературную трубчатую печь, нагрев производили со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.



а



б

Рисунок 43. (а) - Схема электрической цепи, (б) – Ячейка для определения электросопротивления образцов при комнатной температуре.

Концы керамической балочки с помощью платиновых контактов последовательно подключались к источнику постоянного тока. Напряжение измеряли с помощью вольтметра на двух концах балочки, удаленных друг от друга на ≈ 2 см, параллельно подсоединенного к этим концам платиновыми проволоками по периметрам концов. Измерения проводили на воздухе. Расчет удельного сопротивления производился по той же формуле с учетом нового значения l и $U_{cp} = U$ – показания вольтметра.

2.3. Металлоорганические соединения

Способ №1.

В порошок $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ добавлялся раствор «Алюмоксана»

Раствор тщательно перемешивался и выпаривался при температуре 80°C

Полученный порошок перемалывался в планетарной мельнице, так как наблюдалось агрегирование и полное цементирование смеси

Смесь помещалась в вакуумную печь для выжигания органического компонента из порошка в вакууме при температуре 750°C в течение 2 часов

Затем образовавшийся «королек» перемалывался в планетарной мельнице

Далее все действия были стандартные:

- в порошок добавлялся ВТС,
- гранулировался,
- отпрессовывались балочки при давлении 2 т/см,

- Балочки обжигались в вакуумной печи в среде аргона при температуре 1700°C в течение 30 минут.

Способ №2.

Также как в первом случае в порошок дисилицида добавляется раствор «Алюмоксан»
Раствор тщательно перемешивается в процессе выпаривания растворителя на плитке,
как только смесь становится пластичной, выпаривание останавливают

Пластичную массу гранулировали

Отпрессовывались балочки при давлении 1 т/см²

Балочки обжигались в вакуумной печи в вакууме при 750°C в течение 2 часов

Затем печь наполнялась аргоном и обжиг продолжался до температуры 1700°C в течение 30 минут

3. Обсуждение результатов

3.1. Исследование процессов спекания чистого дисилицида молибдена и дисилицида вольфрама, полученного разными способами

Температуру спекания образцов устанавливали по данным дилатометрического исследования MoSi_2 и композитов $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$. Получены основные параметры: начало усадки 1550°C , максимальная скорость усадки при 1640°C (рис.44), при температуре 1800°C кривая усадки выходит на плато, через 30 минут выдержки при этой температуре, величина усадки составляет 12% от исходного размера образца (рис.45).

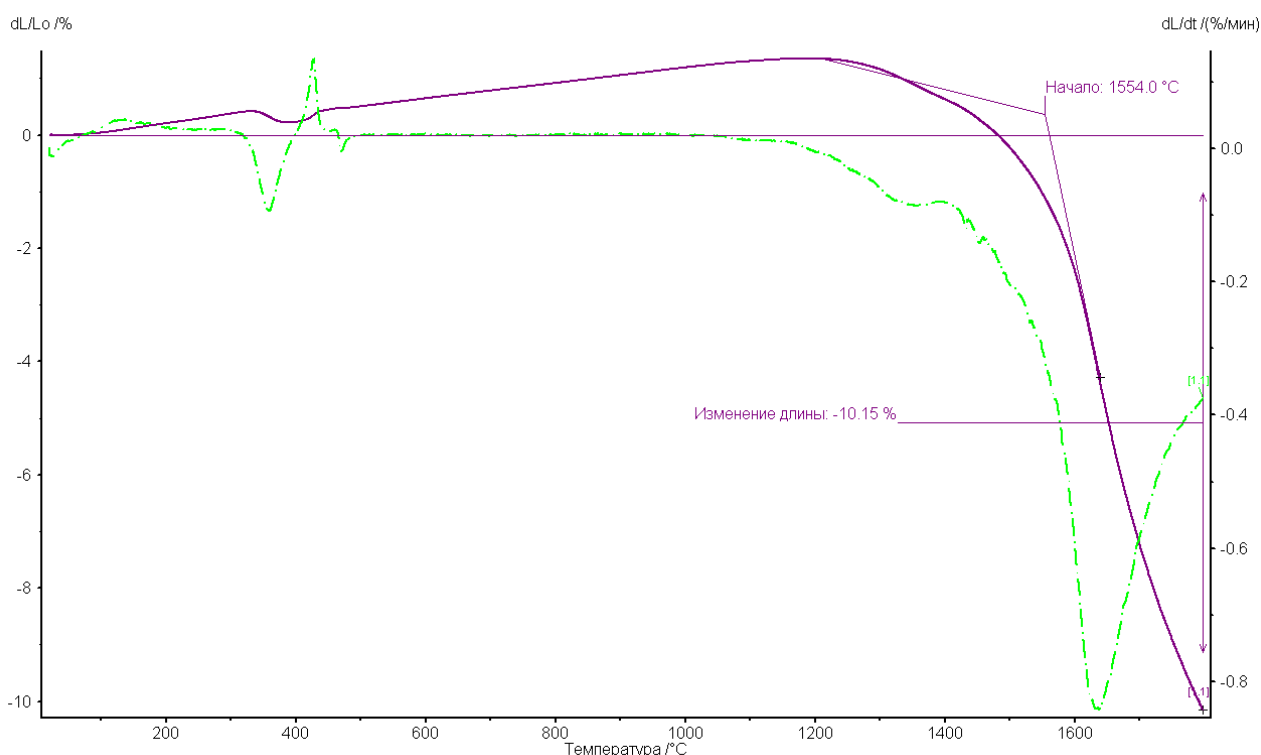


Рисунок 44. Кривая непрерывной усадки MoSi_2 полученного литьем

Проведены исследования процессов спекания с длительной выдержкой при максимальной температуре. На рис. 45 представлена данная кривая непрерывной усадки дисилицида молибдена. Ход кривой показывает, что образец достигает своей максимальной усадки уже через полчаса выдержки при температуре 1800°C и большей выдержки не требует, так как изменение длины за 100 последующий минут составляет менее 0,5 %.

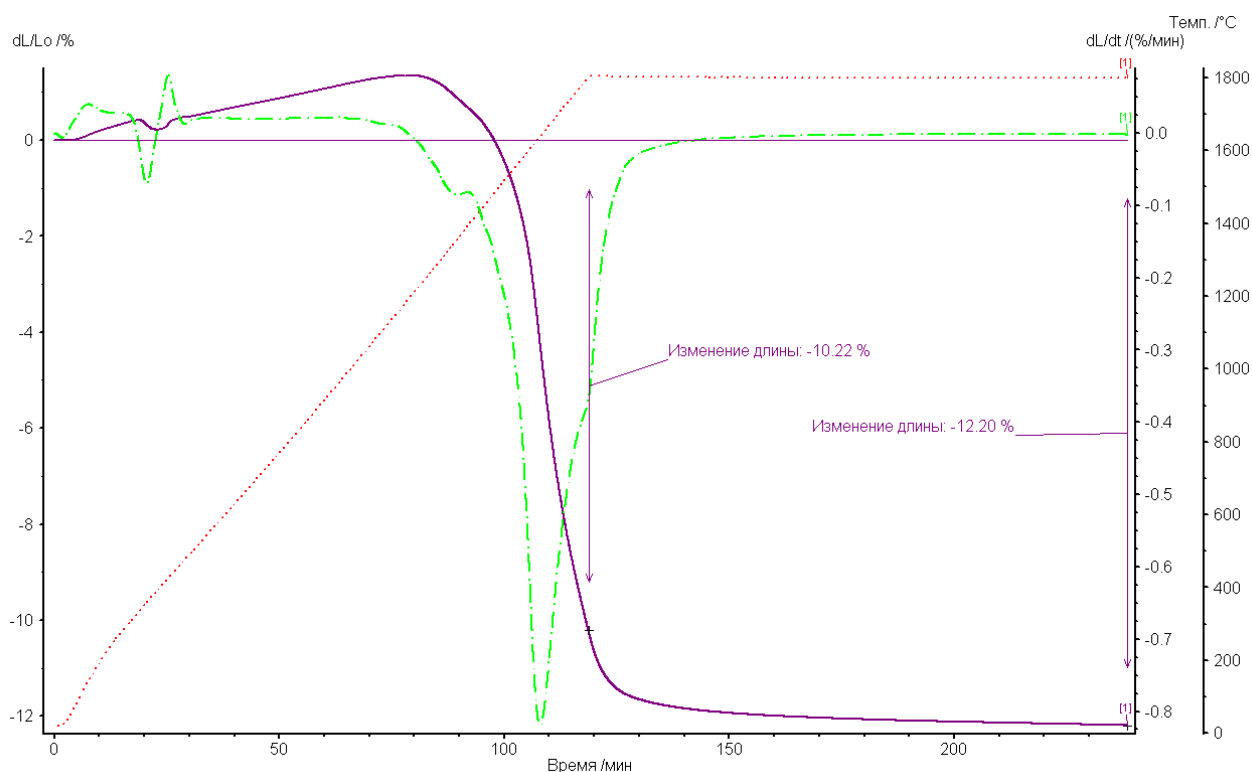


Рисунок 45. Кривая непрерывной усадки MoSi_2 с выдержкой 120 минут при температуре 1800°C

На основании полученных кривых спекание образцов $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$ были выбраны три температуры обжига: 1650°C , 1700°C и 1750°C с выдержкой 30 минут.

3.2. Свойства композиционной керамики $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$

Из литературных источников [130] известно, что введение дисилицида вольфрама в матрицу дисилицида молибдена приводит к повышению прочности, однако в этой статье не приводится подробное исследование этой системы. Нет данных по электрофизическим свойствам композита и нет данных исследования всего интервала концентраций добавки WSi_2 в матрице MoSi_2 , хотя эти исследования могут показать всю картину в целом, а не только свойства одного композита состава 50 мас.% MoSi_2 + 50 мас.% WSi_2 (50/50). Хотя MoSi_2 превосходит WSi_2 по многим техническим параметрам, однако 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. Влияние WSi_2 на свойства композитов в системе $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ изучали на образцах, полученных твердофазным синтезом из порошков MoSi_2 и WSi_2 в сравнении с полученными из порошков твердых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$, 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.

3.2.1. Относительная плотность

На рисунке 46 приведены значения относительной плотности для всех составов обожженных при 1650°, 1700° и 1750°C. Плотность рассчитывалась относительно рентгеновских плотностей дисилицидов молибдена и вольфрама, которая принята за 100% для чистого дисилицида молибдена и соответственно для дисилицида вольфрама, а для промежуточных составов вычисляли из средней, соответствующей данному составу. Данные по процентному содержанию пор в некоторых из этих образцов представлены в табл.13. Как мы видим из приведенного ниже графика (рис.46), гистограмма характеризуется наличием экстремума на зависимости от состава. Максимальное значение плотности наблюдается для керамического образца с 30 мас.% дисилицида молибдена. Эти результаты, отличаются от результатов приведенных в статье [130], где показано, что механические свойства керамики повышаются только при содержании 50 мас.%, а образец с 30 мас.% WSi_2 не характеризуется какими-либо значительными увеличениями плотности и прочности. Далее рассмотрим значение предела прочности при изгибе, полученное на данных образцах.

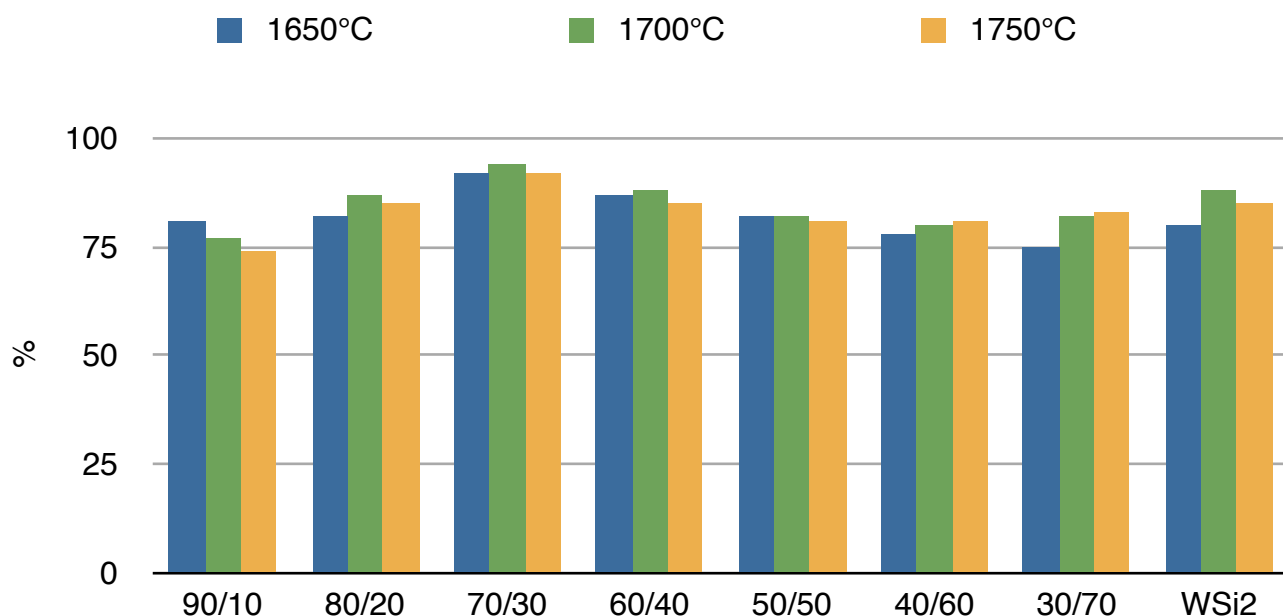


Рисунок 46. Значение относительной плотности чистого WSi_2 и композитов 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 и 30/70, обожженных при 1650°, 1700° и 1750°C

Таблица 13. Открытая пористость чистого WSi_2 и композитов 90/10, 70/30 и 50/50, %

образец T, °C	90/10	70/30	50/50	WSi_2
1650	9	5	20	24
1700	19	3	16	15
1750	23	7	15	19

3.2.2. Предел прочности при изгибе

Результаты измерения предела прочности при изгибе серии образцов $MoSi_2+xWSi_2$, представленные на рис.47, характеризуются наличием экстремума на зависимости от состава. Образец 70/30 (70% $MoSi_2$ – 30% WSi_2) 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) (рис.48). Это связано с уменьшением пористости и хорошей спекаемостью композита при 1700°C. Эти данные хорошо коррелируются со значениями относительной плотности, которые были приведены в главе 3.2.1.

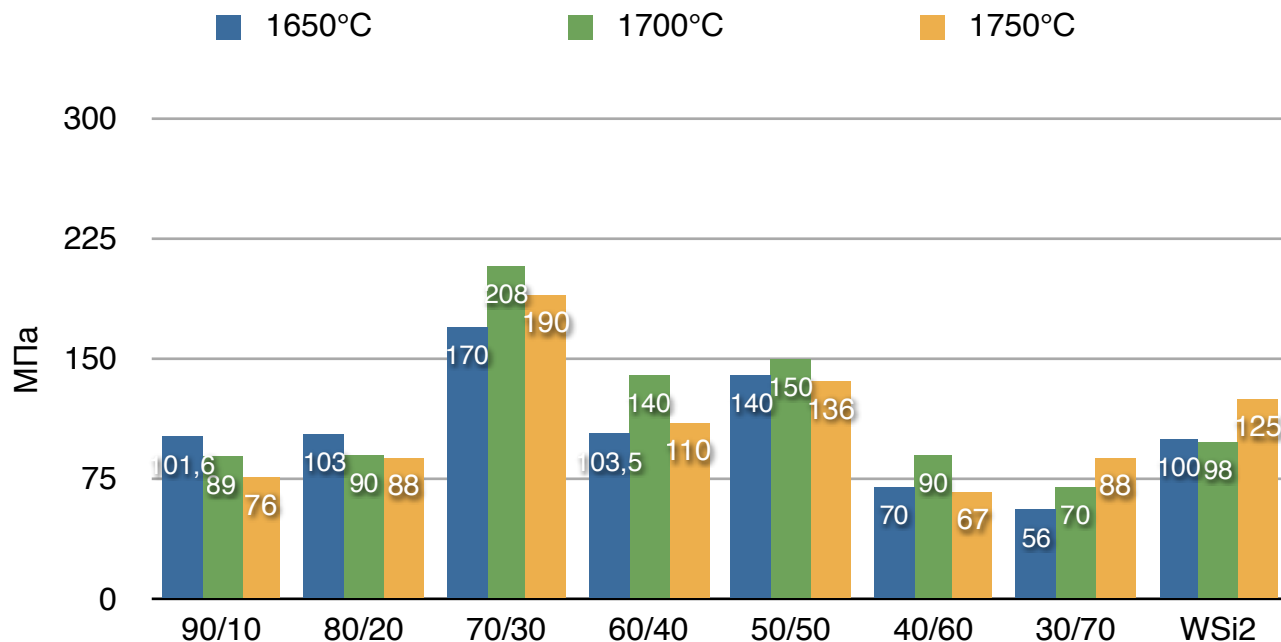


Рисунок 47. Значение прочности при изгибе чистого WSi_2 и композитов 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 и 30/70, обожженных при 1650°, 1700° и 1750°C

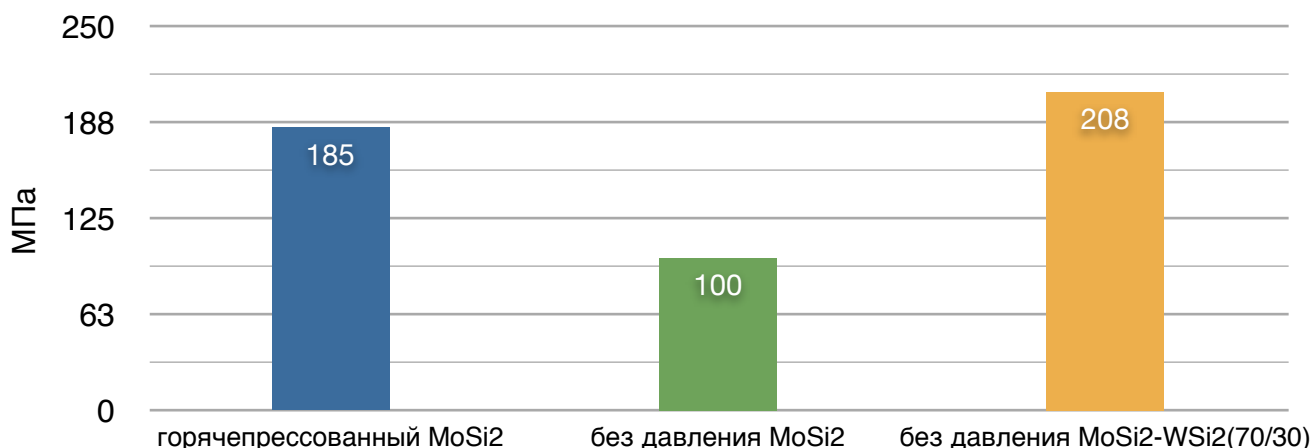


Рисунок 48. Значения прочности при изгибе чистого MoSi₂, полученного горячим прессованием и в печи без приложения давления, и композита 70/30, обожженного при 1700°C

3.2.3. Микроструктура

На Рис.49 разными цветами показано распределение элементов на поверхности шлифа образца Mo_{0,7}W_{0,3}Si₂ (красный – Mo, зеленый – W, синий - La), по которому можно судить о достаточно равномерном распределении элементов вольфрама и лантана,. Следует учесть, что зерна керамики достаточно крупные (10 мкм и более), и равномерное распределение элементов наблюдается также и в пределах каждого зерна.

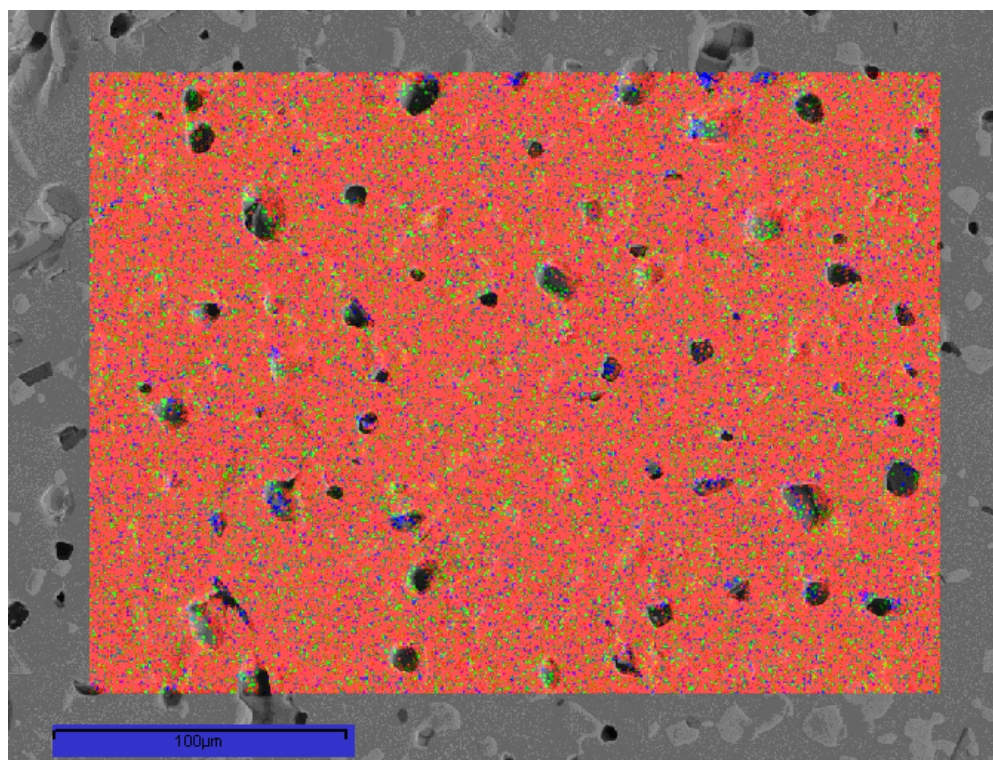
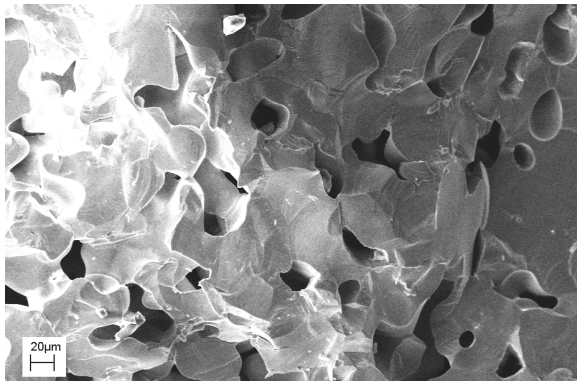


Рисунок 49. Микроструктура шлифованной поверхности образца 70/30+0,8 мас.% La с распределением элементов на выделенном участке (красный – Mo, зеленый – W, синий - La)

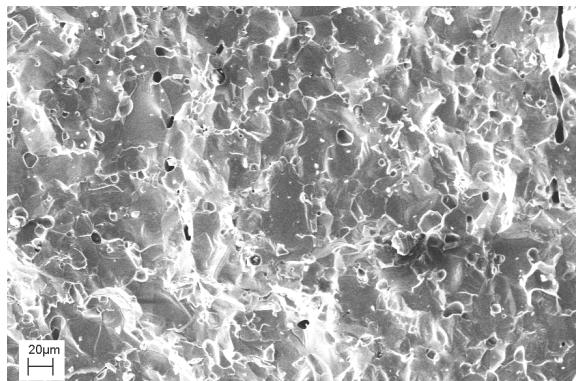
90/10

Открытая пористость = 23 %



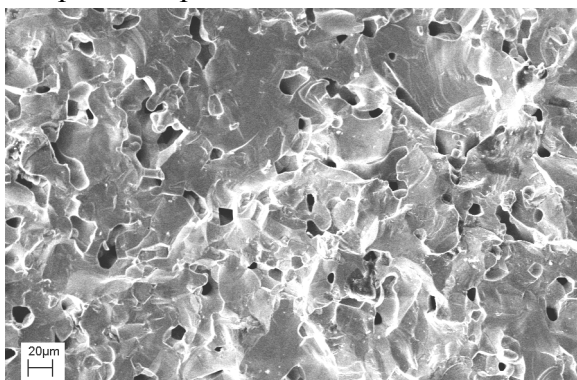
70/30

Открытая пористость = 7 %



50/50

Открытая пористость = 15 %



WSi2

Открытая пористость = 19 %

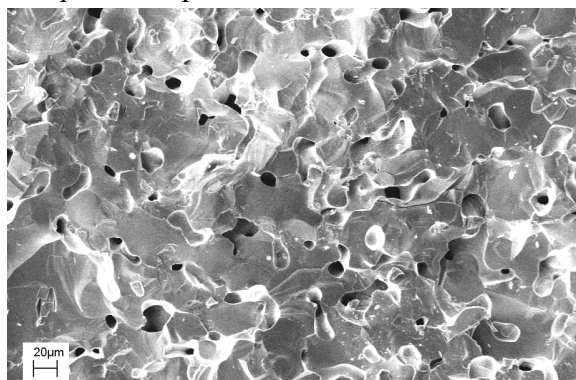


Рисунок 50. Микроструктура сколов керамики $Mo_xW_{1-x}Si_2$, обожженной при 1750°C

Микрофотографии, полученные со скола образцов, обожженных при 1750°C, обнаруживают закрытую пористость. Образец 70/30 содержит 7% закрытых пор, в то время как WSi_2 – 19%, а 90/10 – 23%. На Рис.50 приведены микрофотографии с соответствующими значениями открытой пористости.

3.2.4. Микротвердость

Микротвердость чистого дисилицида молибдена и вольфрама, полученных при температуре 1700°C, значительно отличается от микротвердости приведенной в литературных источниках [2] (см. табл.14), но в большей степени это связано со способом получения керамических образцов. В литературных источниках приведена микротвердость монокристалла $MoSi_2$ и WSi_2 , для керамических образцов это значение недостижимо. Поэтому реальное значение для керамических образцов на основе чистого дисилицида молибдена лежит в пределах 7,5-8 ГПа.

При добавлении дисилицида вольфрама в матрицу дисилицида молибдена микротвердость начинает увеличиваться при добавлении 30 и 50 мас.%, это связано с лучшей спекаемостью данных образцов и, следовательно, с низкой пористостью (табл.13)

Таблица 14. Значение микротвердости образцов чистого MoSi₂, WSi₂ и композитов 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70 (с указанием доверительных интервалов)

Образец	Микротвердость, ГПа	Микротвердость, Нв (по Виккерсу)	Табл. данные. Микротвердость при нагрузке 0,5 Н, ГПа [2]
MoSi ₂	7,03±0,44	703±44	11,8
90/10	7,14±0,37	714±37	
80/20	7,02±0,41	702±41	
70/30	8,02± 0,57	802±57	11,4
60/40	7,21±0,24	721±24	
50/50	7,90±0,28	790±28	11,2
40/60	6,99±0,32	699±32	
30/70	6,92±0,37	692±37	
WSi ₂	7,03±0,30	703±30	10,5

3.2.5. Электросопротивление

Сопротивление керамики из чистого MoSi₂ при комнатной температуре является довольно низким ($\rho_{\text{теор.}}(\text{MoSi}_2) = 21,6$ мкОм·см), что применительно к технике требует затрат на мощное оборудование. Сопротивление WSi₂ еще ниже ($\rho_{\text{теор.}}\text{WSi}_2 = 12,5$ мкОм·см), поэтому в системе Mo_xW_{1-x}Si₂, если добиться получения низкопористой керамики с малым содержанием дефектов, проблема низкого сопротивления останется. В данной работе получены высокие значения удельных сопротивлений, что связано в первую очередь с пористостью керамики и ее дефектностью. Эти значения в дальнейшем будут нужны для сравнения с керамикой, содержащей кроме WSi₂ также оксидные добавки.

Значения удельного сопротивления образцов (рис.51), обожженных при 1650°C, выше таковых значений для образцов, обожженных при 1700°C, кроме состава 90/10. Такое поведение можно связать со степенью спеченности образцов при этих температурах: чем лучше спечен образец, тем меньше в нем дефектов и пор, тем его сопротивление будет ближе к сопротивлению монокристалла. 90/10 лучше спекается при 1650°C, а остальные составы при 1700°C, чему соответствуют минимальная пористость и максимальная плотность образцов при температуре спекаемости (см. табл.13 и рис.46).

При 1750°C удельное сопротивление понижается в сторону увеличения количества WSi₂, что связано с увеличением количества фазы с меньшим удельным сопротивлением.

Образец 70/30 показывает достаточно малое удельное сопротивление 48 мкОм·см среди других составов, однако и оно в 2 раза больше табличных данных (табл.2), что связано с присутствием дефектов в керамике, в частности пор. В табл.2 приведены значения удельного сопротивления для монокристаллов, обладающих 100% плотностью.

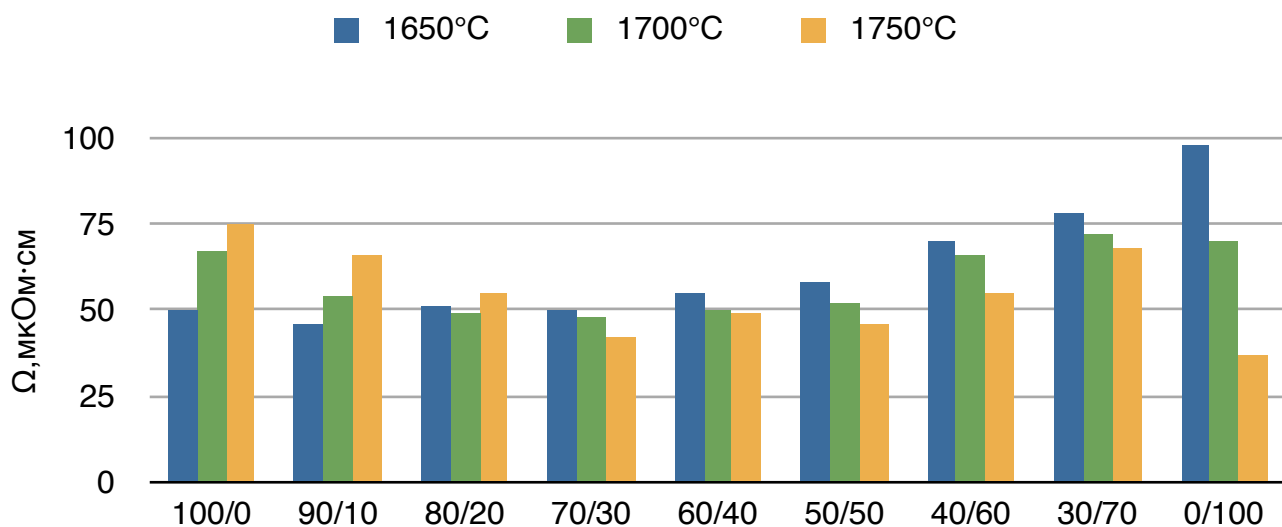
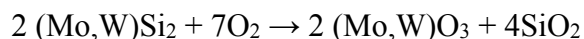


Рисунок 51. Зависимость удельного сопротивления от температуры обжига чистого MoSi₂, WSi₂ и композитов 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70

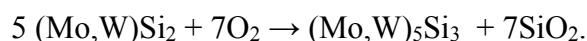
3.2.6. Низкотемпературное окисление чистого MoSi₂ и WSi₂

Ранее упоминалось в п. 1.4.3., что дисилицид молибдена является самым стойким к окислению среди всех дисилицидов, однако и он подвержен низкотемпературному окислению в интервале температур от 500°C до 800°C, это связано с тем, что защитная пленка на поверхности керамического образца ниже 1000°C не образуется и поверхность дисилицида молибдена мгновенно начинает «изъязвляться», покрываясь оксидной шубой, падает прочность и меняются электрофизические свойства.

Для композита 70/30 наблюдается прирост массы образца на 0,91%, начиная ≈ 500°C и заканчивая ≈ 800°C (рис.52). Этот эффект обусловлен началом окисления по реакции (см. п. 1.4.3):



При температурах ниже 750°C испарения оксидов (Mo,W)O₃, образующихся в системе, не происходит. В нашем случае скорость нагрева была достаточно высокой (10°/мин), поэтому система “запаздывала” с образованием оксидов и их улетучиванием. Мы наблюдали начало испарения оксидов только при 800°C, падение массы идет вплоть до 1200°C на 1,7%, что связано с летучестью MoO₃. Образование защитной пленки SiO₂ не происходило: образец после измерений был покрыт порошкообразным налетом. После 1200°C прирост массы скорее всего происходит за счет образования низшего силицида по реакции:



Значения изменения масс достаточно малы, так как нагревание образцов происходило со скоростью 10°/мин, и процессы, происходящие при этом, возможно протекали не до конца.

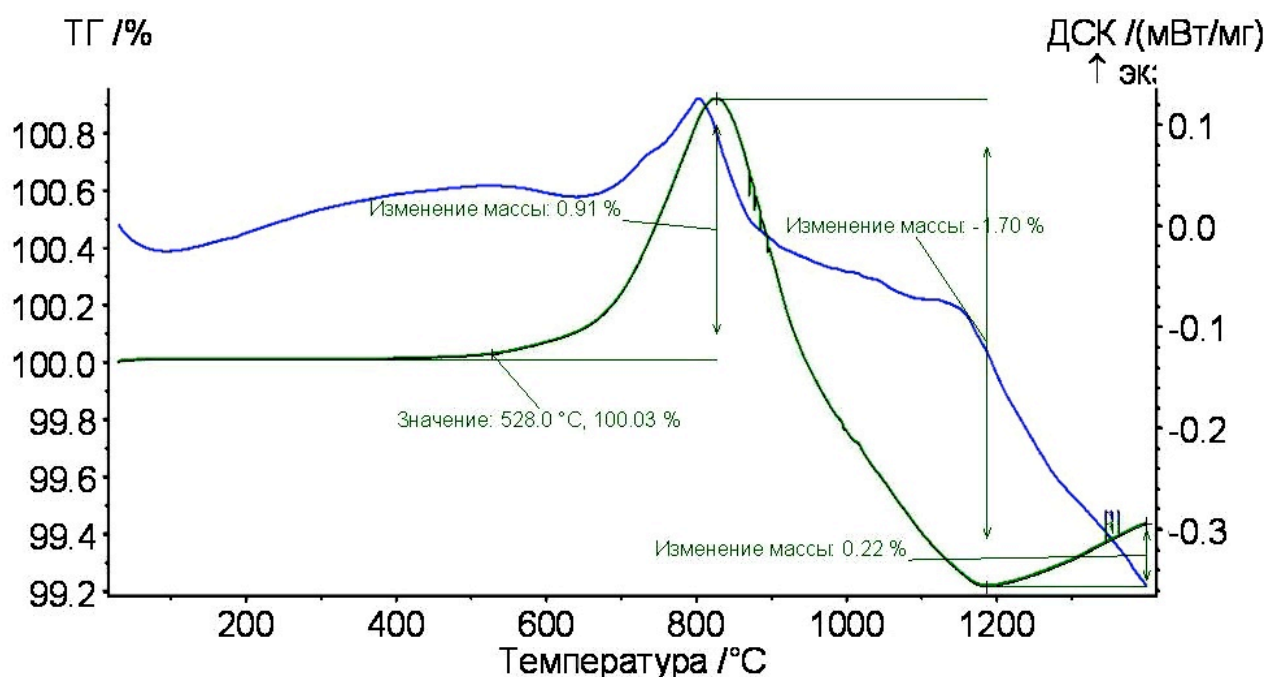


Рисунок 52. Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образца 70/30 без каолина, обожженного + MoSi₂

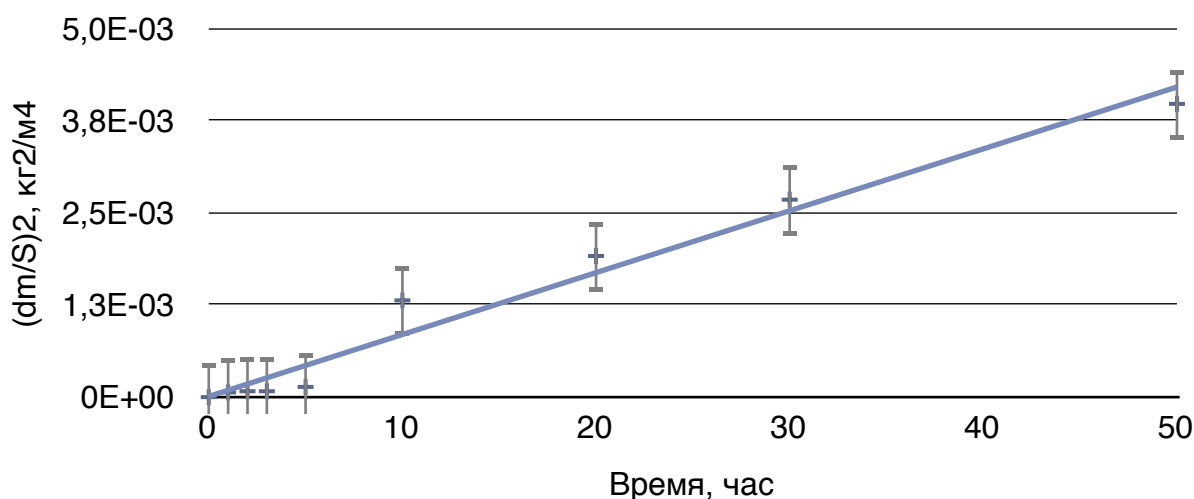


Рисунок 53. Кинетика окисления MoSi₂ на воздухе при 750°С

На начальном этапе, в течение первых пяти часов, изменение массы практически не происходит, затем диффундирование кислорода становится более активным за счет окисления поверхностного слоя и проникновения через поры внутрь керамической матрицы, скорость окисления возрастает и изменение массы становится более заметным, через 30 часов изменение составляет 1,5 %, через 100 часов оно оставляет >2%.

В отличие от дисилицида молибдена, дисилицид вольфрама подвержен окислению значительно больше, по шкале стойкости к окислению в интервале температур 500–1200°C среди силицидов дисилицид вольфрама находится по середине этой шкалы, он располагается между VSi_2 и CrSi_2 . Ниже приведена кинетическая кривая его окисления при 750°C (рис. 54, табл.15), для сравнения на этом же графике представлена кривая окисления дисилицида молибдена. Исследования кинетики окисления полностью соответствуют литературным данным, как видно кривая окисления дисилицида вольфрама имеет значительно больший угол наклона относительно кривой дисилицида молибдена. Через 30 часов окисления балочка из дисилицида вольфрама полностью превратилась в порошок, изменение массы составляет более 36 %. Параболическая константа окисления WSi_2 на 2-3 порядка выше константы MoSi_2 (табл.15).

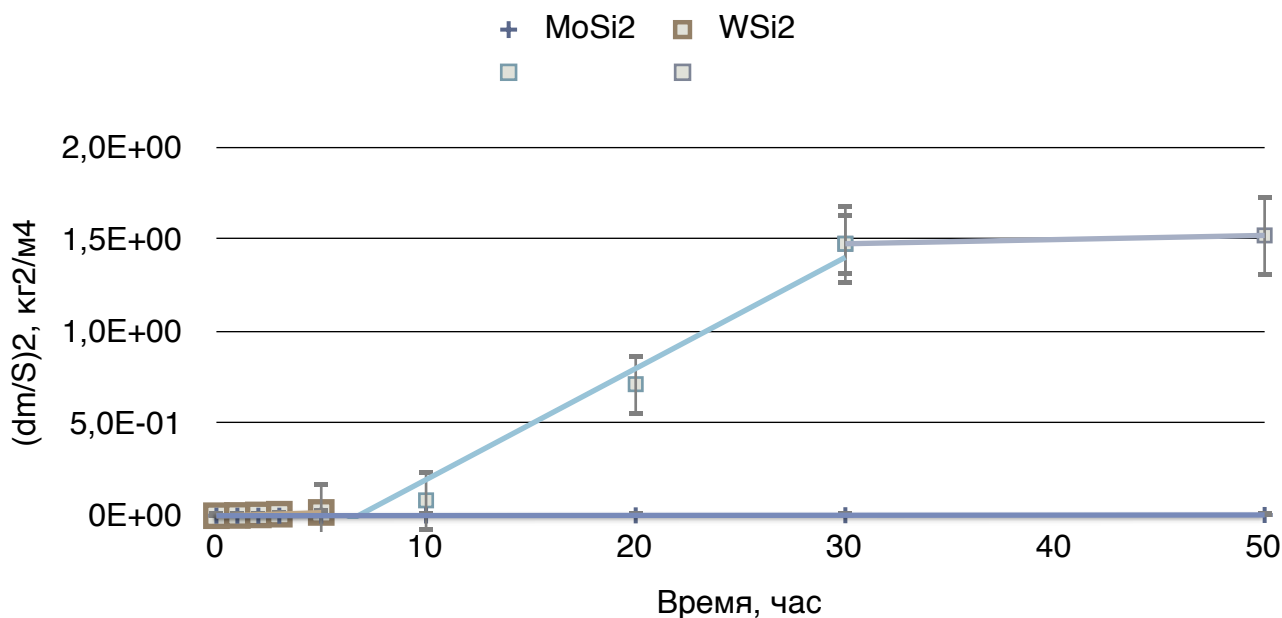


Рисунок 54. Кинетика окисления MoSi_2 и WSi_2 на воздухе при 750°C

Таблица 15. Константы параболической скорости окисления MoSi_2 и WSi_2

	MoSi_2	WSi_2
0-5 часов, К, кг²/(м⁴*с)	$7,7 \cdot 10^{-9}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$
5-50 часов, К, кг²/(м⁴*с)	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

3.2.7. Влияние графитовой засыпки на спекание керамики и ее дальнейшее окисление

Ряд экспериментов по спеканию образцов, проводимых в графитовой засыпке и без нее, показал, что засыпка влияет на фазовый состав поверхности конечной керамики. Керамика, полученная в графитовой засыпке, показывает завышенные значения

электрического сопротивления при комнатной температуре по сравнению с образцами, спеченными без засыпки. На основании этого было предположено, что на поверхности образуется SiC в результате взаимодействия графита с дисилицидом. Как известно, SiC обладает большим электрическим сопротивлением, чем MoSi₂.

Проведено сравнение процессов окисления керамических образцов, полученных в графитовой засыпке и без нее. Для этого образцы нагревали в высокотемпературной печи на воздухе от 30°C до 1400°C с выдержкой 4 часа (скорость нагрева 10°C/мин). Образцы, как содержащие каолин, так и не содержащие его, обожженные в графитовой засыпке, разлагались с образованием порошкообразного налета на поверхности (без каолина) (рис.55, а) или рыхлого серого порошка вокруг (образец с 5% каолина) (рис.55, г), РФА серого порошка обнаруживает в основном фазу кристобалита SiO₂ и фазу гексагонального SiC [29-1131], а также остатки (Mo,W)Si₂ и следы окиси молибдена (рис.56). По всей видимости, SiC, находящийся в поверхностном слое, препятствовал равномерному окислению керамики, поэтому образовавшийся SiO₂ имеет низкую адгезию с поверхностью, и отслаивался от нее, оставляя ее незащищенной и открытой дальнейшему окислению. При высоких температурах (выше 900°C) SiO₂ превратился в кристобалит. В основном вся окись молибдена выше 750°C улетучивается.

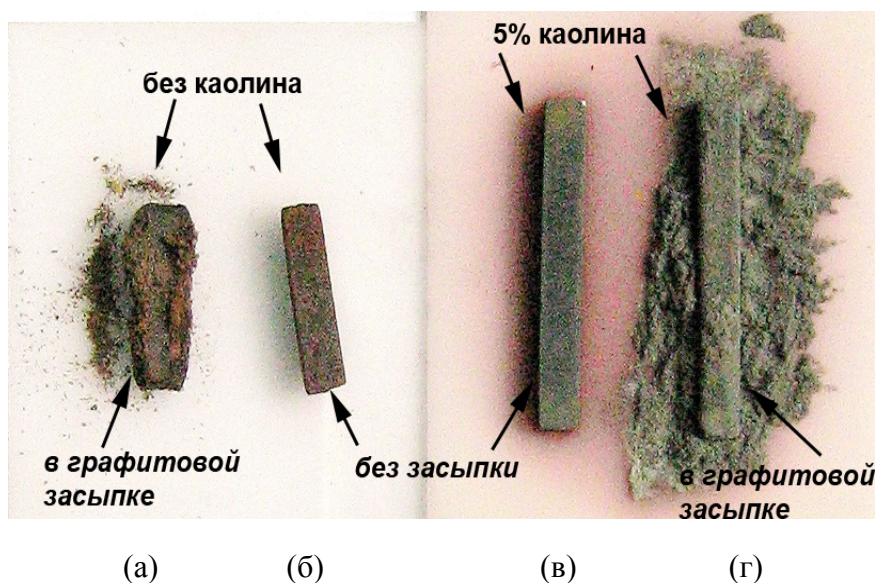


Рисунок 55. Фотографии балочек одинаковых составов Mo_{0.8}W_{0.2}Si₂, обожженных при 1700°C: (а) – без каолина, использовалась графитовая засыпка, (б) – без каолина, без засыпки, (в) – с 5% каолина, без засыпки, (г) - с 5% каолина, использовалась графитовая засыпка.

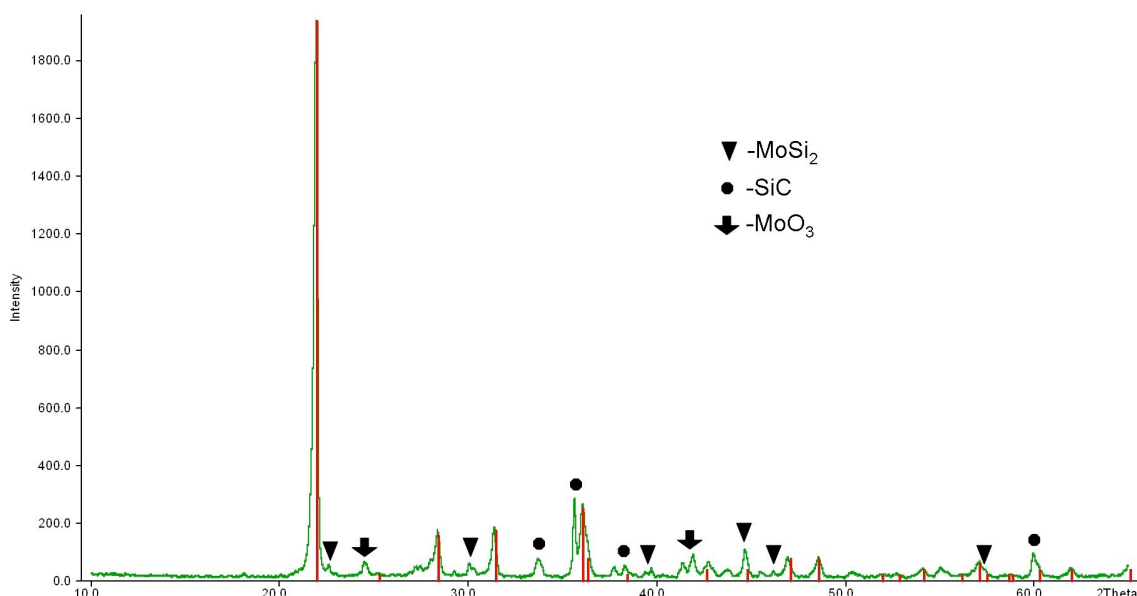


Рисунок 56. Рентгенограмма порошка, образовавшегося в результате окисления керамики 80/20 + 5% каолина (красными линиями показано положение пиков фазы кристобалита SiO_2 [39-1425])

3.2.8. Сравнение свойств композитов $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$, полученных из порошков твердых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ синтезированных СВС-методом и твердофазным синтезом из порошков MoSi_2 и WSi_2

Керамические образцы состава 70/30 и 50/50 из порошков твердых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ синтезированных СВС-методом, формовали и спекали в тех же условиях, что и композиты, полученные твердофазным синтезом из смесей порошков MoSi_2 и WSi_2 . Сравнительные результаты изменения предела прочности при изгибе для образцов состава 70/30, полученных из разных исходных порошков представлены на рис.57.

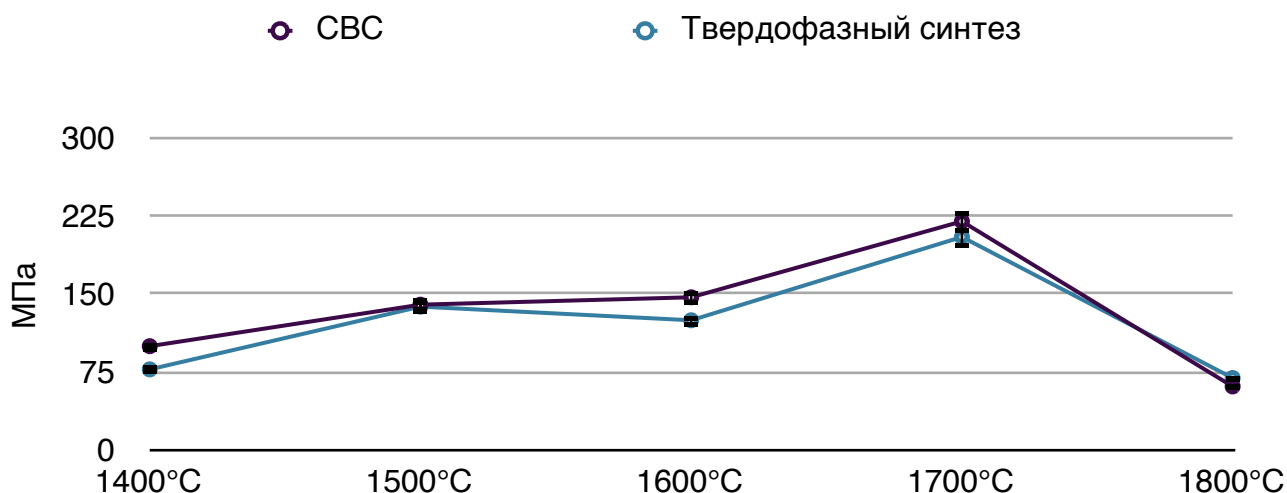


Рисунок 57. Зависимость предела прочности при изгибе от температуры спекания композитов 70/30, полученных из порошков твердых растворов $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Si}_2$ синтезированных СВС-методом и твердофазным синтезом из порошков MoSi_2 и WSi_2

Видно, что наблюдается прирост прочности до 15% для композитов, полученных из порошков твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$ синтезированных CBC, относительно «твердофазных». Очевидно, что на свойства композитов влияет характер распределения WSi_2 . Исследование микроструктуры композитов показывает (рис.58), что керамические материалы, полученные из CBC порошков, характеризуются равномерным распределением WSi_2 в зернах твердого раствора $Mo_{1-x}W_xSi_2$, имеют меньшую открытую пористость, и, как следствие, увеличение стойкости к окислению (рис.59, табл.16 и 17).

Композиты, спеченные из порошков $MoSi_2$ и WSi_2 , являются многофазными, содержат зерна не полностью провзаимодействовавших исходных компонентов $MoSi_2$ и WSi_2 , а также области твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$ между ними (рис.58).

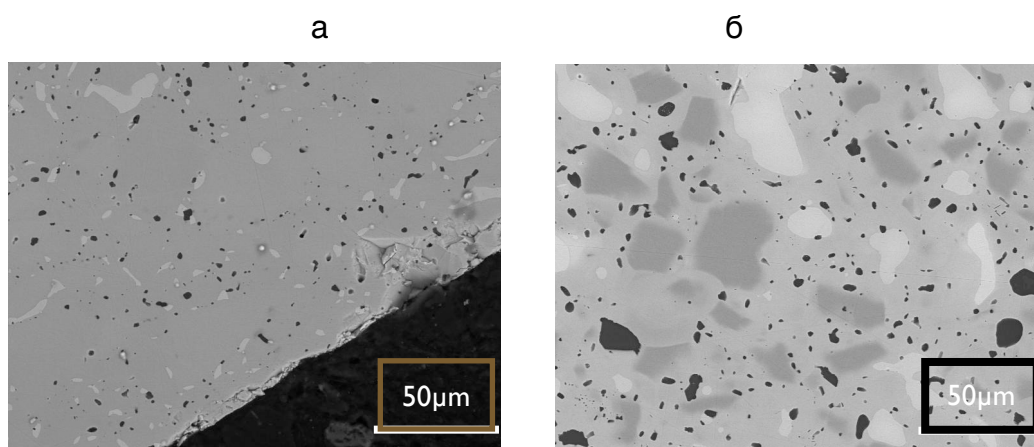


Рисунок 58. Микроструктура композитов 70/30, полученных (а) из порошков твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$ синтезированных CBC-методом и (б) твердофазным синтезом из порошков $MoSi_2$ и WSi_2

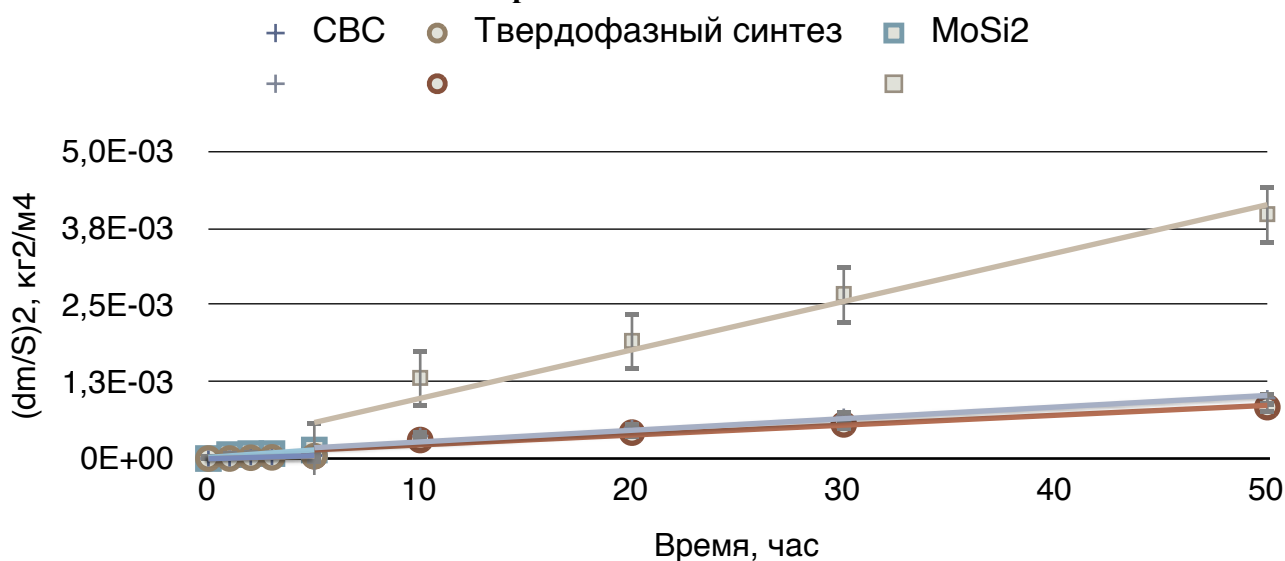


Рисунок 59. Кинетика окисления на воздухе при 750°C чистого $MoSi_2$ и композитов 70/30, полученных из порошков твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$ синтезированных CBC-методом и твердофазным синтезом из порошков $MoSi_2$ и WSi_2

Таблица 16. Константы параболической скорости окисления MoSi₂, 70/30 (СВС) и 70/30 (твердофазный синтез)

	MoSi ₂	70/30 Твердофаз	70/30 СВС
0-5 часов, К, кг ² /(м ⁴ *с)	7,7*10 ⁻⁹	2,2*10 ⁻⁹	2,7*10 ⁻⁹
5-50 часов, К, кг ² /(м ⁴ *с)	2,5*10 ⁻⁷	4,4*10 ⁻⁸	5,2*10 ⁻⁸

Таблица 17. Значение открытой пористости чистого MoSi₂, WSi₂ и композитов 70/30, полученных из порошков твердых растворов Mo_{1-x}W_xSi₂ синтезированных СВС-методом и твердофазным синтезом из порошков MoSi₂ и WSi₂

MoSi ₂	WSi ₂	70/30 твердофаз	70/30 СВС
23 %	19 %	7 %	3 %

На основании полученных зависимостей свойств от содержания WSi₂ выбраны композиты двух составов 70/30 и 50/50, которые использовали для изучения влияния оксидных добавок на стойкость керамики к низкотемпературному окислению.

3.3. Свойства композиционной керамики MoSi₂–WSi₂–каолин

Исходя из результатов предыдущей главы 3.2, лучшие значения относительной плотности, пористости, а также прочности были получены на образцах составов 70/30 и 50/50, поэтому именно в эти композиты вводилась вторая добавка (каолин), в количестве 1, 3, 5 мас.%. Небольшое содержание добавки каолина может изменить электрофизический свойства керамики в необходимом направлении, однако введение больших количеств может увеличить хрупкость MoSi₂, который сам по себе хрупок при высоких температурах.

3.3.1. Относительная плотность

Анализ относительной плотности композитов 70/30 + 1; 3 и 5 мас.% каолина показал, что керамические образцы имеют низкую плотность и высокую пористость (рис.60). Наблюдается тенденция снижения плотности образцов по мере увеличения содержания каолина. По-видимому, этому способствует значительное количество влаги, выделяющейся при разложении каолина:



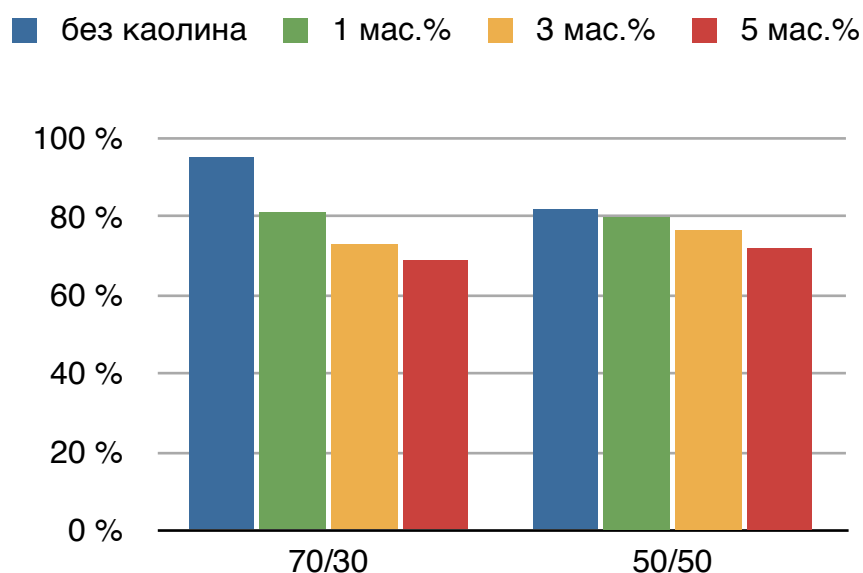


Рисунок 60. Значение относительной плотности композитов 70/30 + 1, 3 и 5 мас.% каолина и 50/50 + 1, 3 и 5 мас.% каолина, обожженных при 1700°C

3.3.2. Предел прочности при изгибе

Керамические образцы имеют высокую пористость, и, как следствие, наблюдается снижение предела прочности при изгибе с увеличением количества каолина (рис.61). С ростом содержания добавки, растет площадь поверхности межфазных границ, вдоль которых, вероятнее всего, происходит разрушение композита, и, следовательно, предел прочности при изгибе становится ниже с увеличением содержания каолина.

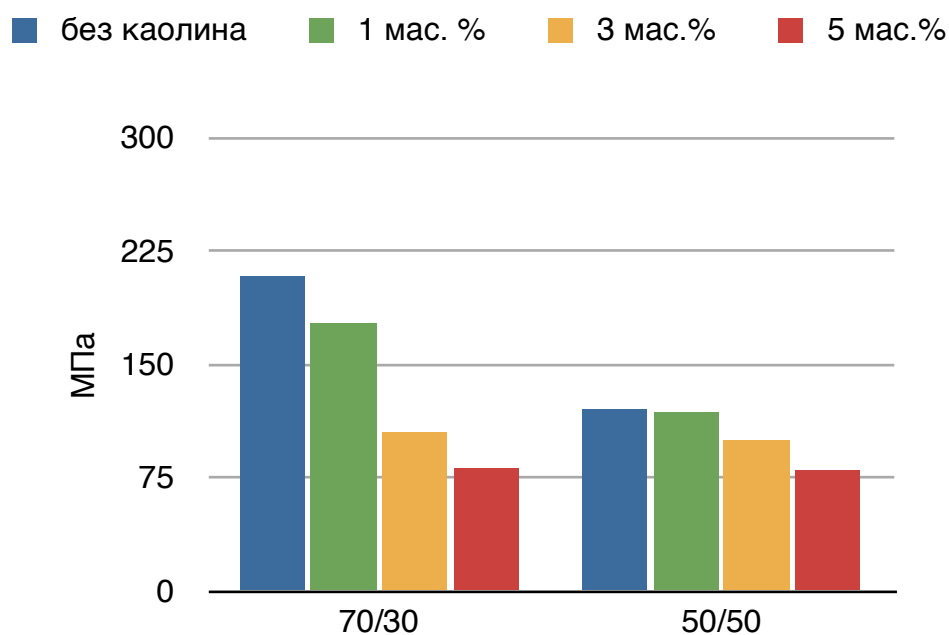


Рисунок 61. Значение предела прочности при изгибе композитов 70/30 + 1, 3 и 5 мас.% каолина и 50/50 + 1, 3 и 5 мас.% каолина, обожженных при 1700°C

Улучшение прочностных свойств возможно при увеличении дисперсности исходных порошков, которая зависит в свою очередь от времени помола и скорости вращения барабанов.

3.3.3. Микроструктура керамики

На рис. 62 представлены микрофотографии шлифов, полученных со скола образцов 70/30 и 50/50, содержащих по 3 мас.% каолина, обожженных при 1700°C. Образцы имеют значительную как открытую, так и закрытую пористость с большим разбросом по размерам пор. Видно, что образцы имеют довольно крупные зерна, в некоторых местах сросшиеся, в других – соседствующие с порами, включающие межфазные включения, что особенно хорошо видно в виде темных пятен на фотографиях с большим увеличением.

70/30 + 3 мас.% каолина
Открытая пористость = 21 %

70/30 + 3 мас.% каолина
Открытая пористость = 15 %

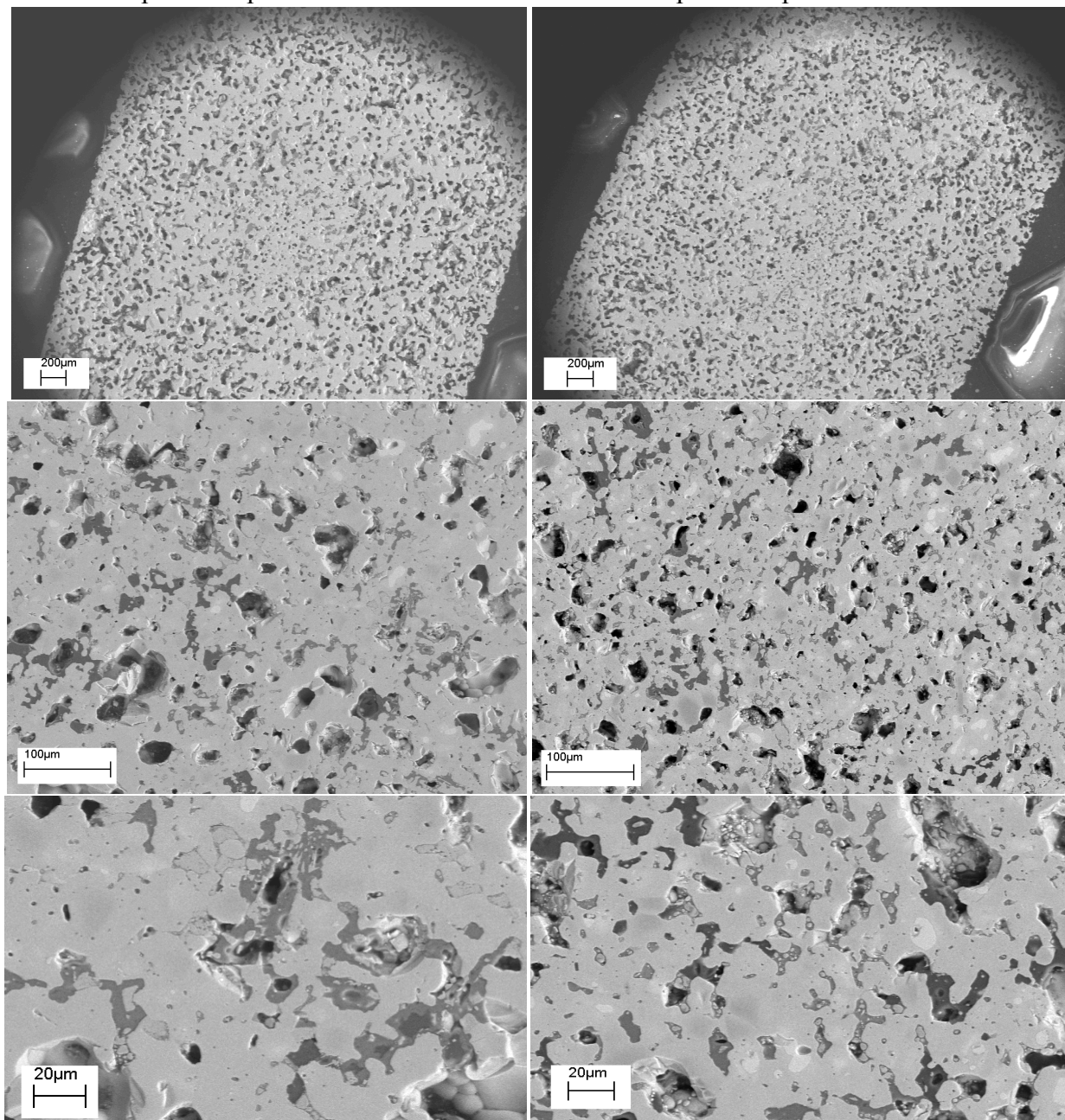


Рисунок 62. Микроструктура композитов 70/30 +3 мас.% каолина и 50/50 + 3 мас.% каолина, обожженных при 1700°C

ПЭМ анализ образца 50/50 с 3% каолина (рис.63, табл.18) обнаруживает, что темная фаза на микрофотографиях – это окись алюминия Al_2O_3 с небольшим содержанием SiO_2 (точка *Spectrum 4* на Рис.63), светлое пятно в области точки относится к оксиду лантана. В точке *Spectrum 1* находится фаза, относящаяся к SiC , так как этот образец спекался в графитовой засыпке. На фотографии видны остатки этой фазы на поверхности образца.

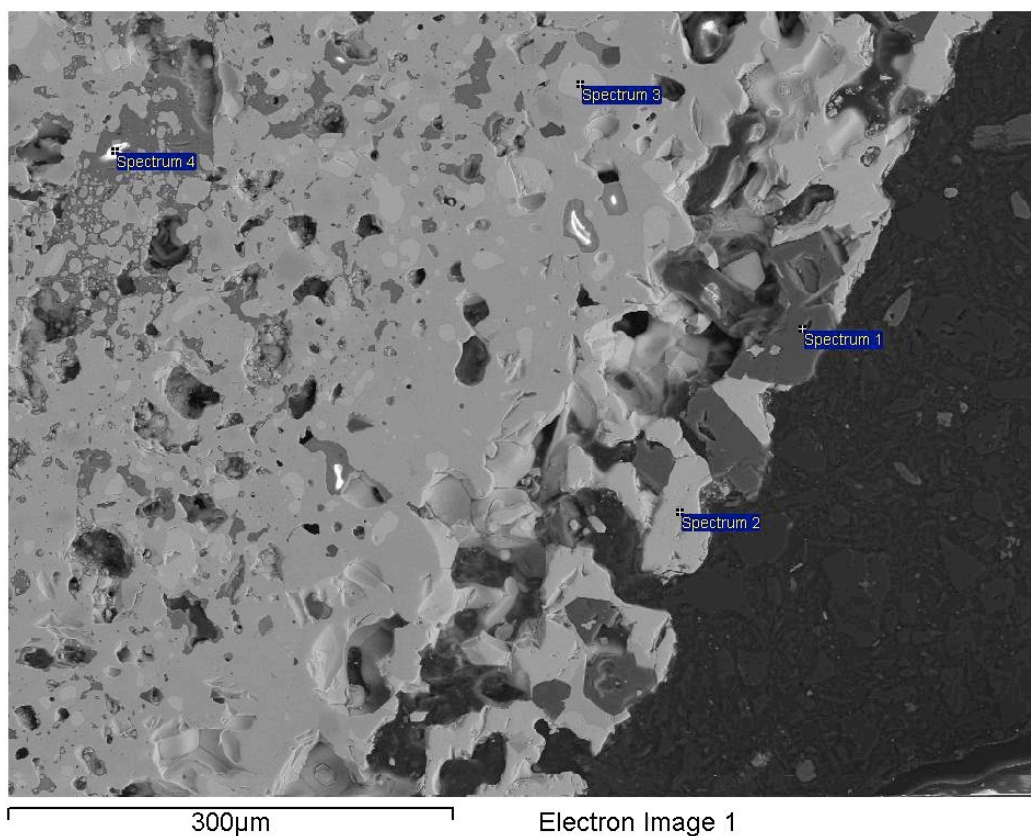


Рисунок 63. Микроструктура композита 50/50 + 3мас.% каолина, обожженного при 1700°C

Таблица 18. Атомное содержание элементов в выделенных точках, соответствующих микрофотографии на рис.65.

Spectrum	C	O	Al	Si	Mo	La	W	Состав
1	51	-	-	49	-	-	-	SiC
2	-	4	3	37	30	-	26	Mo,W) ₅ Si ₃ + алюмосиликат
3	-	10	2	35	25	-	28	Mo,W) ₅ Si ₃ + алюмосиликат
4	-	60	31	4	0	5	-	La ₂ O ₃ + алюмосиликат

3.3.4. Микротвердость

Анализ микротвердости показал, что наличие каолина несильно влияет на значение микротвердости керамики. Полученные значения трудно сравнивать с табличными (табл.3), так как соответствующие им эксперименты проводились при другой нагрузке, а также дисилициды молибдена и вольфрама получали другими методами.

Результаты измерений микротвердости при нагрузке 1,95 Н шлифованных поверхностей образцов представлены в табл.19. Типичный отпечаток на поверхности, оставляемый алмазной пирамидкой представлен на Рис.64.

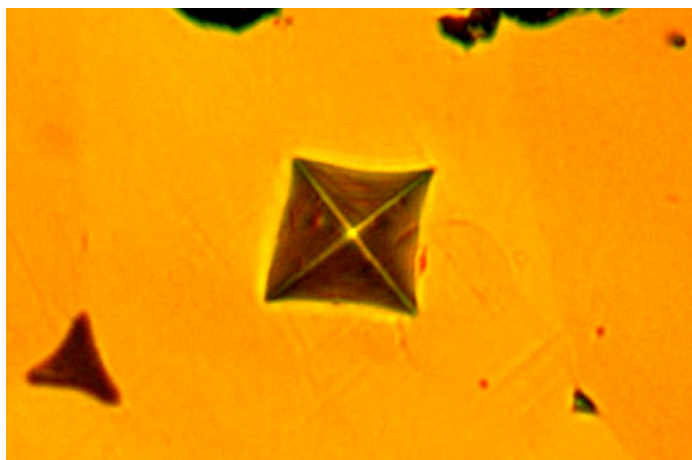


Рисунок 64. Оптическая микрофотография поверхности образца с отпечатком от алмазной пирамидки

Таблица 19. Значения микротвердостей композитов 70/30 + 0; 3 и 5 мас.% каолина и 50/50 + 0; 3 и 5 мас.% каолина (с указанием доверительных интервалов)

Образец	Микротвердость, ГПа	Микротвердость, Нv (по Виккерсу)	Табл. данные. Микротвердость при нагрузке 0,5 Н, ГПа [2]
70/30	8,02± 0,57	802±57	11,4
70/30 + 3 мас.%	6,07± 0,45	607±45	
70/30 + 5 мас.%	7,09± 0,41	709±41	
50/50	7,90± 0,28	790±28	11,2
50/50 + 3 мас.%	7,96± 0,35	790±28	
50/50 + 5 мас.%	7,92± 0,3	796±35	

3.3.5. Удельное электросопротивление

Значение удельного электросопротивления (Рис.65) позволяет говорить о закономерном влиянии каолина на проводящие свойства керамики. Каолин является диэлектриком, поэтому, чем больше его содержание в системе, тем большим сопротивлением она должна обладать. Композиты 70/30 и 50/50 с добавка 5 мас.% каолина показывают близкие по значению удельное сопротивление около 75 мкОм·см. Композиты без каолина – сопротивление 48-52 мкОм·см. Данные показатели в большей степени определяются наличием большого количества дефектов и высокой пористостью керамики.

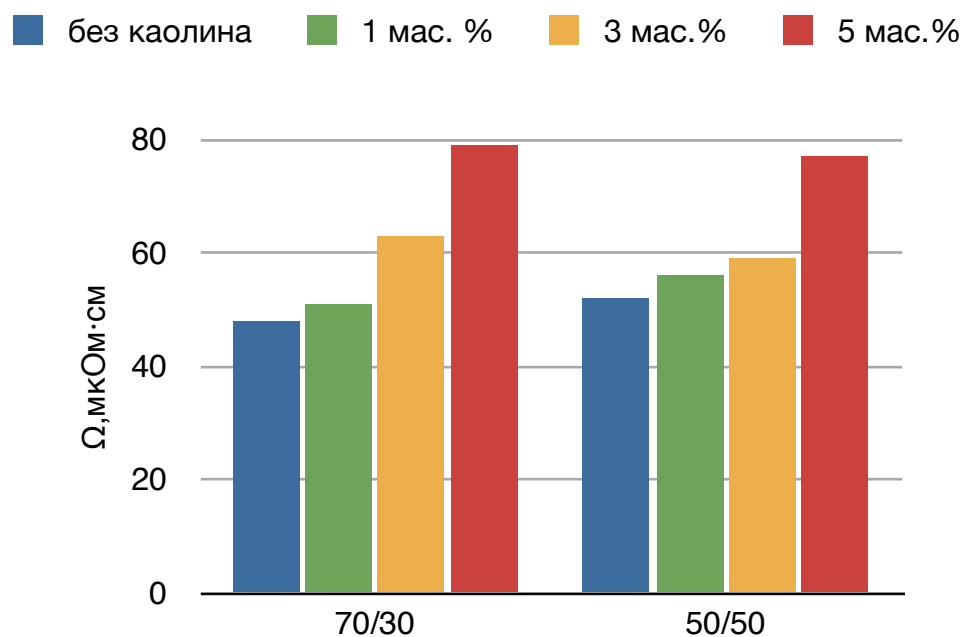


Рисунок 65. Значение удельного сопротивления композитов 70/30 + 1, 3 и 5 мас.% каолина и 50/50 + 1, 3 и 5 мас.% каолина, обожженных при 1700°C

Для 70/30 происходит более быстрое снижение плотности, чем для состава 50/50, так же как и электросопротивление для него растет быстрее с увеличением содержания каолина.

Для изучения влияния каолина на электропроводящие свойства керамики на основе MoSi_2 исследовали температурную зависимость сопротивления образцов 80/20, один из которых не содержал каолин, другой содержал 5% каолина. Так как исследование проводилось на воздухе, то в результате окисления образец 80/20 без каолина удалось измерить до 600°C, образец же с каолином - до 700°C.

На основании полученных зависимостей (рис.66) можно утверждать, что добавление каолина препятствует разложению образца при низкотемпературном окислении. Рост оксидного слоя SiO_2 на поверхности образца с каолином сопровождается ростом сопротивления, которое особенно проявляется после 600°C. SiO_2 , уже содержащийся в каолине, способен образовать на поверхности защитный слой.

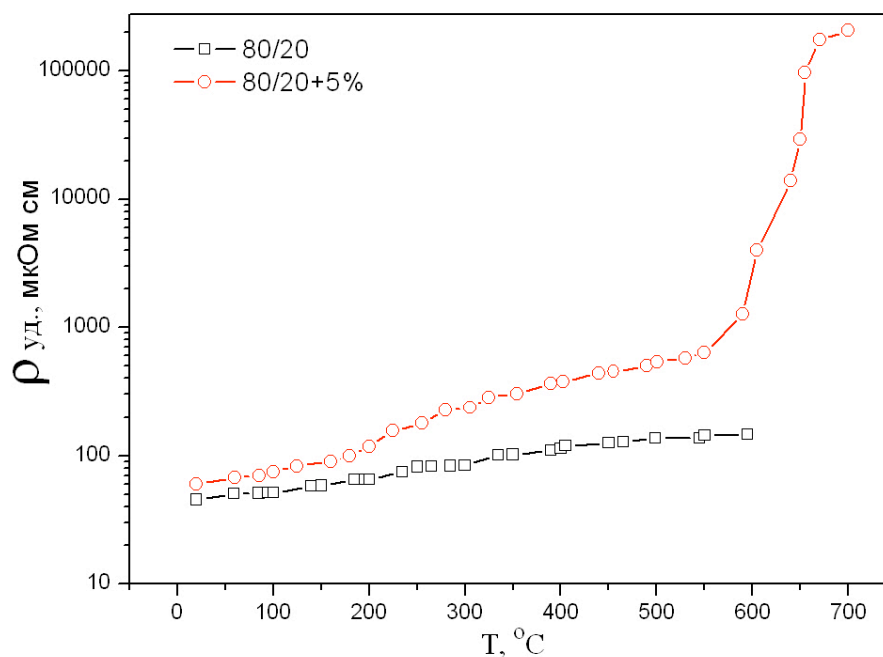


Рисунок 66. Зависимость электросопротивление от температуры композитов 80/20 без каолина и 80/20 + 5% каолина, обожженных при 1700°C

Таким образом, добавление каолина в керамику на основе MoSi_2 позволит управлять не только скоростью низкотемпературного окисления, но также, регулировать начальное сопротивление.

3.3.6. Стойкость к низкотемпературному окислению

Образец 80/20 + 5 мас.% каолина был подвергнут термообработке на воздухе до 1400°C, после чего не наблюдались видимые изменения поверхности образца: цвет остался прежним, порошкообразного налета не было. РФА поверхности образца показал фазу кристобалита; фазы $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$, $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$, а также $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$.

Термогравиметрический анализ, проведенный для керамики 70/30 + 5 мас.% каолина, показал, что рост массы начинается при $\approx 550^\circ\text{C}$ и заканчивается $\approx 1270^\circ\text{C}$ (Рис.67). Экзотермический пик, с максимумом при $\approx 780^\circ\text{C}$, говорит об образовании оксидов молибдена и вольфрама, которые затем улетучиваются, но падения массы не происходит, что связано с наложением эффекта прироста массы вследствие интенсивного окисления на поверхности с образованием слоя SiO_2 . При этом образование фазы $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$ на поверхности $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ термодинамически выгодно, если есть защитное покрытие из SiO_2 , и рост фазы $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$ происходит за счет диффузии кислорода через слой SiO_2 . В данном

случае фаза $(Mo,W)_5Si_3$ появляется раньше, чем при окислении керамики $Mo_{0,7}W_{0,3}Si_2$ без каолина.

При 880°C на кривой ДСК (рис.67) присутствует экзотермический пик, который относится к началу кристаллизации SiO_2 в кристобалит, рост которого происходит вплоть до 1300°C.

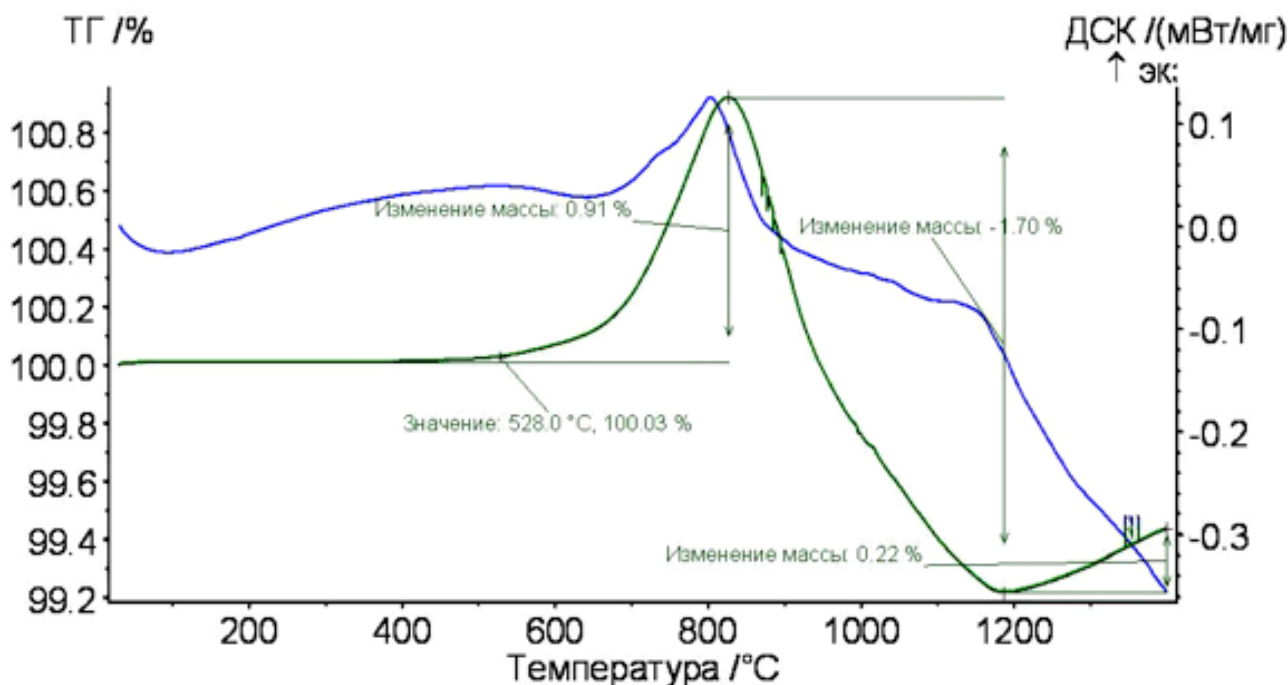


Рисунок 67. Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) композита 70/30 + 5% каолина

Для построения изотерм окисления были исследованы керамические образцы, полученные при 1700°C спеканием в вакуумной печи без графитовой засыпки при 1700°C в течение 30 минут: 70/30 без каолина, 70/30 + 3% каолина и 70/30 + 5% каолина.

Исследование образцов с каолином на стойкость к низкотемпературному окислению показало снижение стойкости к окислению (рис.68-70) и увеличение параболической константы скорости окисления при росте содержания добавки (табл.20). При этом наблюдается увеличение скорости окисления при увеличении температуры от 500° до 750°C. Окисление при более высоких температурах не проводили, так как выше 800°C возрастает скорость испарения оксида молибдена и гравиметрические исследования становятся не корректными.

При 500°C рост массы для образцов с каолином происходит практически с одинаковой скоростью, изменение массы составляет ≈2,3% после 100 часа окисления. Окисление образца без каолина происходит медленнее, после 100 часов окисления изменение массы составляет ≈1%. При 600°C образец 70/30 без каолина продолжает

окисляться, но с более медленной скоростью (прирост массы $\approx 2\%$ за 100 часов), а образцы 70/30 с 3 и 5 % каолина начинают более быстро набирать вес, связанный с образованием SiO_2 и оксида $(\text{Mo,W})\text{O}_3$.

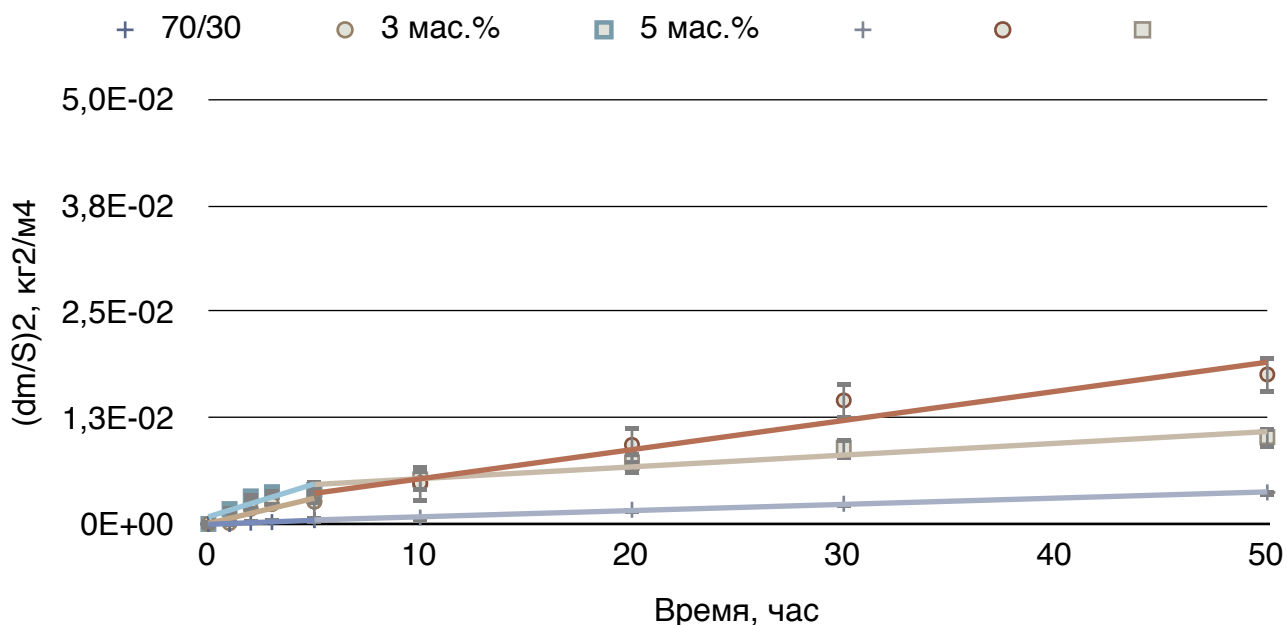


Рисунок 68. Кинетика окисления композитов 70/30 и 70/30 + 3 и 5 мас.% каолина на воздухе при 500°C

После 100 часов окисления при 600°C 70/30 без каолина превратился в порошок, по всей видимости, при такой температуре образовавшиеся окислы $(\text{Mo,W})\text{O}_3$ еще не успевают испаряться, поэтому уменьшение массы незаметно (рис.69).

Оба образца, содержащих каолин, остались целыми после окисления на воздухе при 600°C. Поверхность образцов слегка покрылась порошкообразным налетом. Дальнейшее окисление проводили при 750°C в течение 100 часов (рис.70). Для них наблюдался прирост массы, причем образец 70/30 + 5 мас.% каолина набирал вес в 1,5 раза быстрее (прирост $\approx 4,8\%$), чем 70/30 + 3 мас.% каолина (прирост $\approx 3,2\%$). Уменьшение массы не происходит, так как летучесть оксида $(\text{Mo,W})\text{O}_3$ начинается выше 750°C. Образцы с каолином после окисления на воздухе при 750°C оставались целыми, но порошкообразного налета было больше на образце, содержащем 3 мас.% каолина. Образец с 5 мас.% каолина практически не изменился (табл.20).

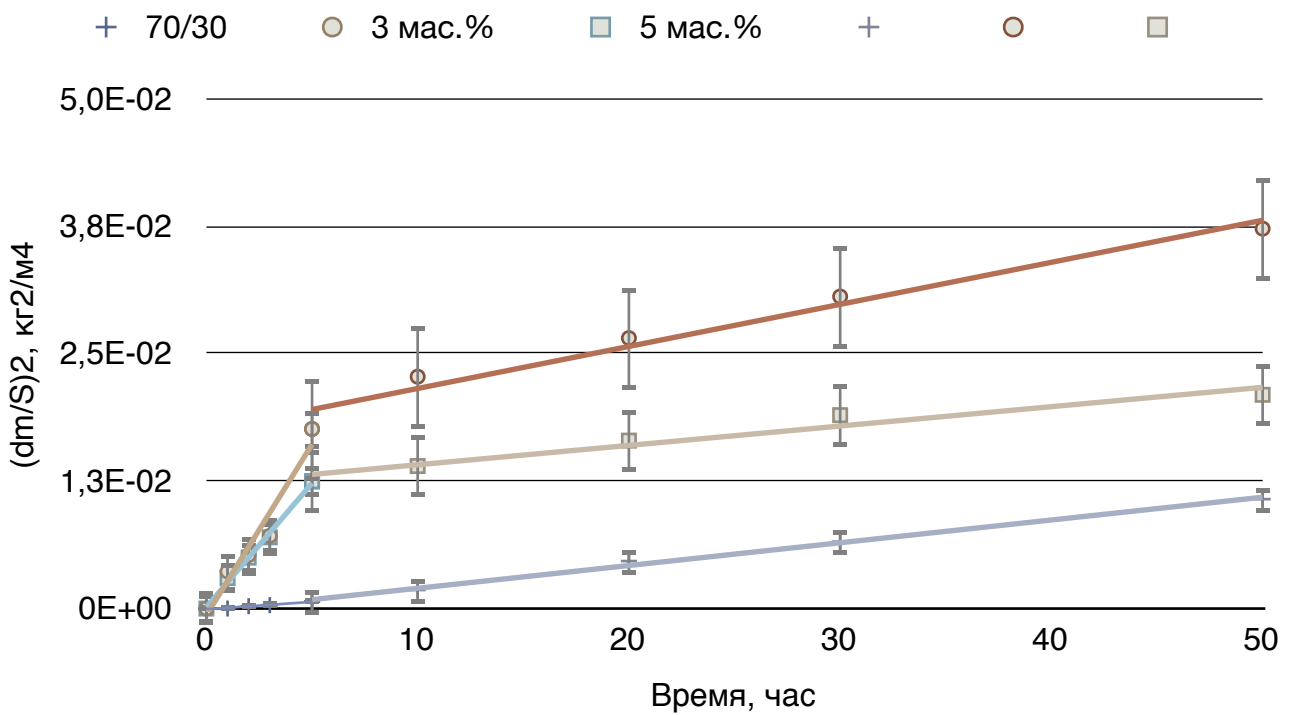


Рисунок 69. Кинетика окисления композитов 70/30 и 70/30 + 3 и 5 мас.% каолина на воздухе при 600°C

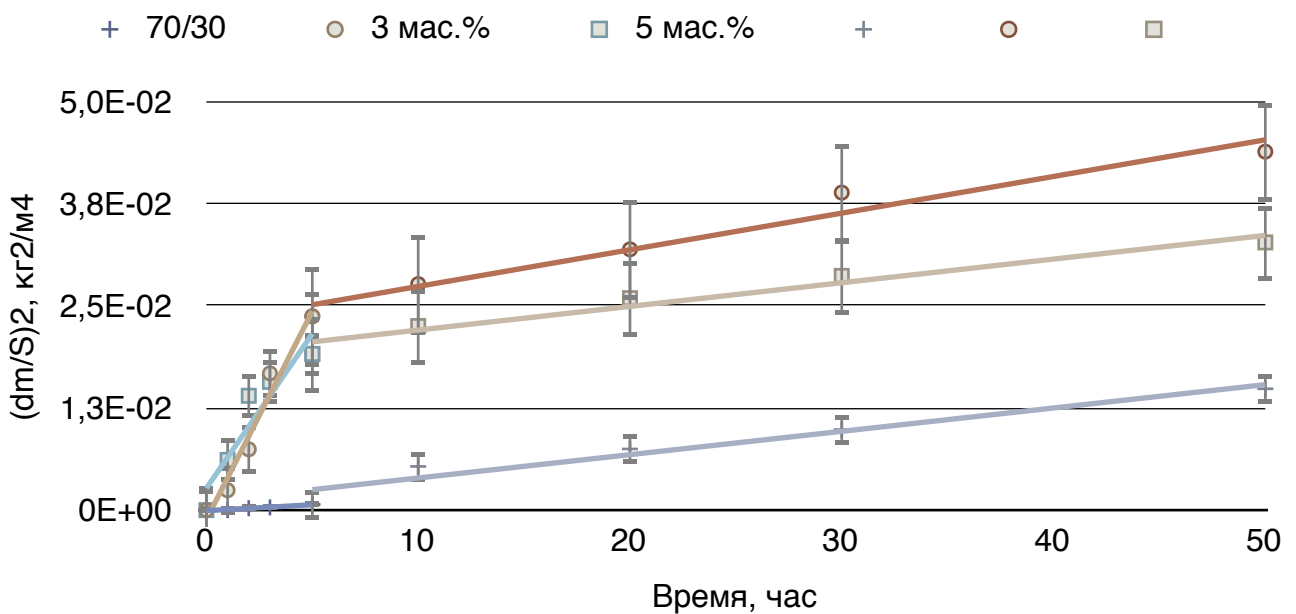


Рисунок 70. Кинетика окисления композитов 70/30 и 70/30 + 3 и 5 мас.% каолина на воздухе при 750°C

Таблица 20. Параболические константы скорости окисления композитов 70/30 и 70/30 + 3 и 5 мас.% каолина

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

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

На основании полученных изотерм окисления и данных по ДТА можно сделать вывод, что каолин выступает как добавка, предотвращающая разложение керамики на основе MoSi₂ при низкотемпературном окислении и способствующая более быстрому образованию защитного слоя SiO₂ при относительно низких температурах.

3.4. Свойства композиционной керамики MoSi₂—WSi₂—алюмосиликаты магния

Несмотря на хорошие показатели по повышению стойкости к низкотемпературному окислению каолина, как было показано в предыдущей главе, введение этой добавки в матрицу композита MoSi₂/WSi₂ приводит к снижению предела прочности и увеличению пористости, поэтому поиски альтернативной добавки для повышения стойкости к окислению были продолжены. Керамика из оксида магния имеет наибольший коэффициент термического расширения среди оксидных соединений Si и Al, составляющий величину около 14*10⁻⁶ для температурного интервала 20–1000°C. Сочетание такого большого коэффициента термического расширения со сравнительно небольшим коэффициентом теплопроводности (29 - 5 ккал/м*час*°C в интервале температур 100–1000°C) обуславливает низкую термическую устойчивость керамики из чистой окиси магния. Введение в периклазовую керамику добавки окиси алюминия, вызывающей энергичную кристаллизацию шпинели, значительно увеличивает ее термическую стойкость. Здесь, так же как и для других видах керамики из чистых оксидов, одновременная кристаллизация другой фазы с иным коэффициентом термического расширения (для шпинели 8,6*10⁻⁶) способствует повышению термической стойкости изделия, вероятно, вследствие возникновения микротрещин на границе двух различных фаз. Поэтому в данной работе было решено применить алюмосиликаты магния в качестве оксидной добавки для повышения стойкости к окислению и прочности керамического композита на основе MoSi₂–WSi₂. На рисунке 71 представлена диаграмма состояния MgO–Al₂O₃–SiO₂. Для введения в матрицу (Mo,W)Si₂ было выбрано два состава (здесь и далее они будут обозначаться «Состав №1» и «Состав

№2»). Составу №1 соответствует область кристаллизации кордиерита ($MgO = 20,85$ мол.%, $SiO_2 = 59,82$ мол.%, $Al_2O_3 = 19,33$ мол.%) и состав №2 ($MgO = 20,21$ мол.%, $SiO_2 = 76,96$ мол.%, $Al_2O_3 = 2,82$ мол.%) выбран в области кристаллизации кристобалита.

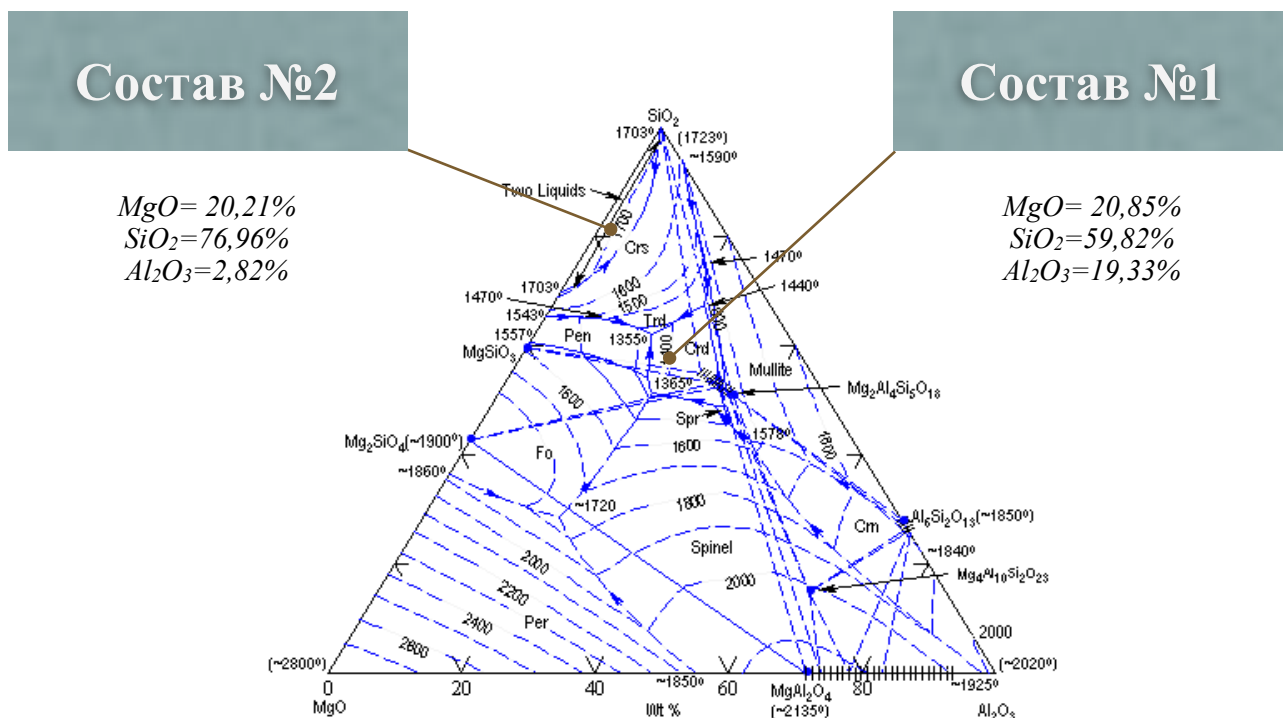


Рисунок 71. Диаграмма состояния $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [00712]

Фазы алюмосиликатов магния состава №1 и состава №2 выбраны по определенным критериям: если посмотреть на ход кривой усадки дисилицида молибдена (рис.42), то видно, что процесс усадки растянут по температуре, начинается $\approx 1400^\circ C$ и заканчивается $\approx 1620^\circ C$, в связи с этим, мы выбрали Состав №1, у которого температура плавления равна температуре начала усадки дисилицида молибдена. Выдвинута гипотеза, что добавки в расплавленном состоянии будут способствовать лучшему уплотнению матрицы дисилицида молибдена, за счет смачивания зерен и повышения подвижности зерен $MoSi_2$ и WSi_2 , распределяясь по их границам. Схематично распределение оксидной добавки в межзеренном пространстве представлено на рис. 25. Второй причиной выбора этой фазы является более высокий коэффициент термического расширения, чем у SiO_2 .

Кордиерит ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) при спекании образуется в виде α - формы, имеет короткие псевдогексагональные призмы размером 0,05 мм. Ниже $925^\circ C$ при кристаллизации стекла, заполняющего промежутки между кристаллами кордиерита, может выделиться β -

кордиерит в виде волокнистых кристаллов. Эта фаза имеет коэффициент термического расширения выше, чем у α - формы.

Состав №2 выбран, так как температура плавления данного оксида $\approx 1700^\circ\text{C}$, по своему химическому составу ближе к оксидному покрытию, которое образуется на дисилициде молибдена, однако введение 20 мас.% MgO увеличивает коэффициент расширения, что должно благотворно сказаться на прочностных характеристиках композита при термоциклировании (КТР $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Напомним, что КТР SiO_2 и MoSi_2 сильно различаются, соответственно $0,54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

На рисунке 72 представлен ход двух кривых непрерывной усадки композита MoSi_2 – WSi_2 состава 70/30 + 10 мас.% состава №1 и 70/30 + 10 мас.% состава №2. Композит с оксидной добавкой №1 характеризуется началом усадки на 100°C ниже, чем с добавкой №2 (соответственно, 1095°C и 1197°C). На кривой №1 наблюдали второй перегиб в области температуры 1420°C , который свидетельствует о начале плавления оксидной добавки №1. Максимальная скорость усадки образца №1 наблюдается при температуре 1655°C , при той же температуре, что и усадка чистого дисилицида молибдена. Таким образом, введение оксидной добавки, не влияет на фундаментальное изменение процессов спекания дисилицида молибдена и его композитов.

Кривая усадки композита с оксидной добавкой №2 имеет несколько другой профиль. С начала кривая уходит в положительную зону, соответствующую увеличению линейных размеров образца. Это связано с большим коэффициентом расширения алюмосиликатов магния добавки №2. Начало усадки происходит при температуре 1197°C , далее кривая усадки практически без изменений идет вниз. Однако скорость усадки меняется в интервале от 1200 до 1700°C . Первый перегиб происходит за счет плавления алюмосиликатов магния в области кордиерита при температуре 1300°C , второй за счет спекания дисилицида молибдена при температуре 1655°C .

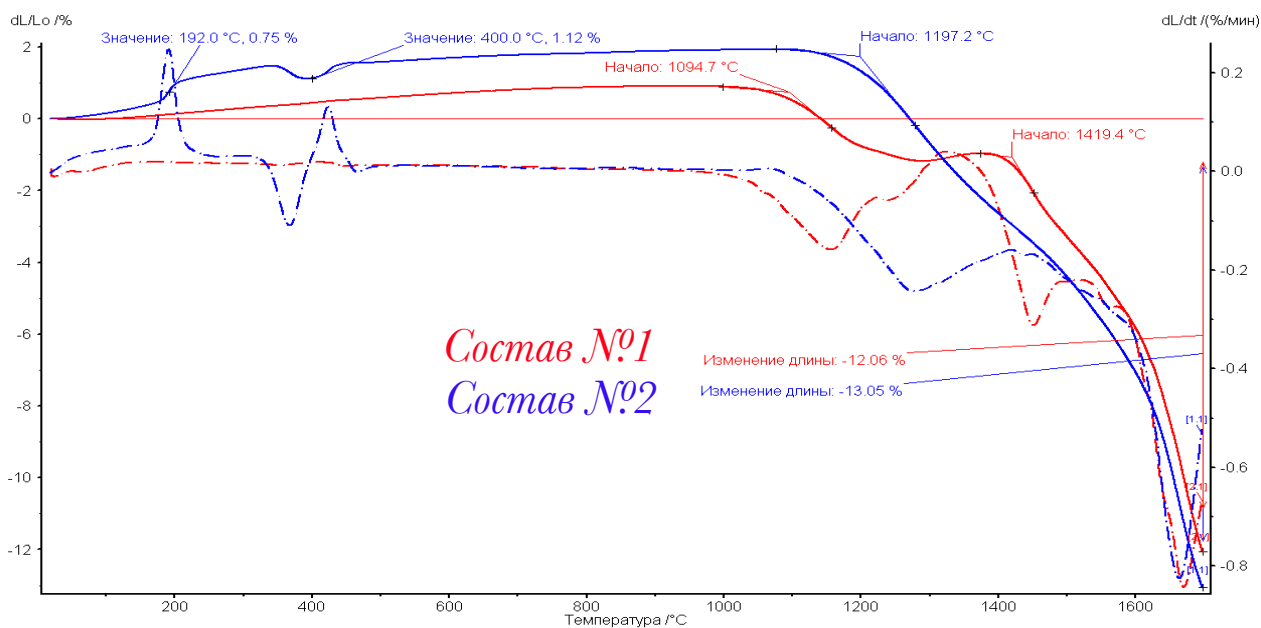


Рисунок 72. Кривые непрерывной усадки композитов 70/30 + 10 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1) и 70/30 + 10 мас.% алюмосиликатов магния (состав №2)

3.4.1. Относительная плотность

Относительная плотность меняется неравномерно с увеличением количества добавки алюмосиликатов магния, при 20 мас.% добавки №1 приводит к максимальному значению плотности образцов, которая составляет 93% для состава матрицы 70/30 и 90% для состава 50/50 (рис.73).

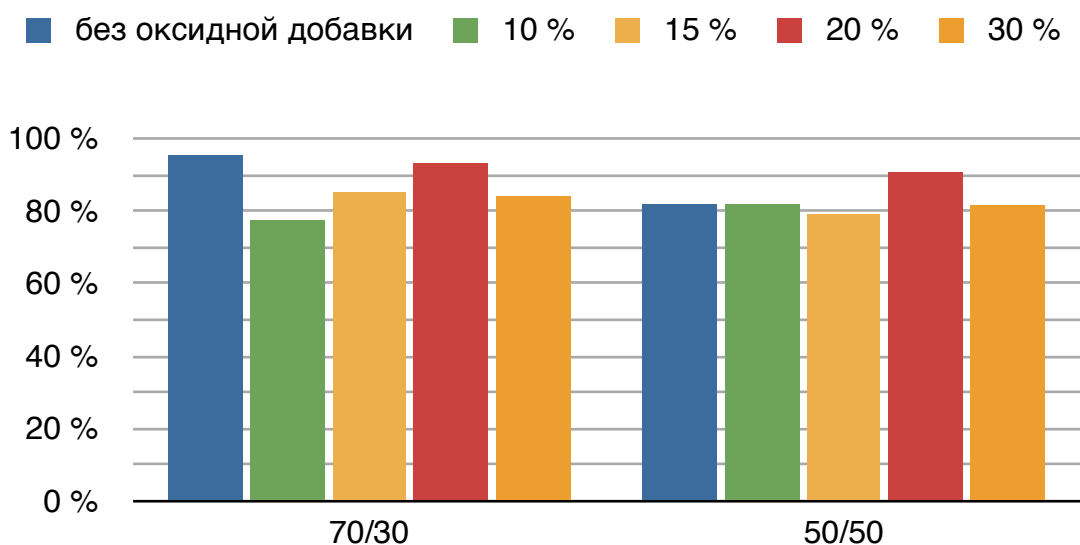


Рисунок 73. Значение удельного сопротивления композитов 70/30 + 0; 10; 15; 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1), обожженных при 1700°C

3.4.2. Предел прочности при изгибе

Введение алюмосиликатов магния в матрицу $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ приводит к снижению предела прочности керамических образцов на 25% для матрицы 70/30 и увеличению предела прочности для матрицы 50/50 примерно на то же значение. На графике (рис.74) видно, что независимо от матрицы предел прочности при изгибе колеблется в районе 150 МПа, по-видимому, это связано с тем, что предел прочности определяется прочностью оксидной добавки, распределившейся по межзерненным границам, где в первую очередь происходит зарождение трещин.

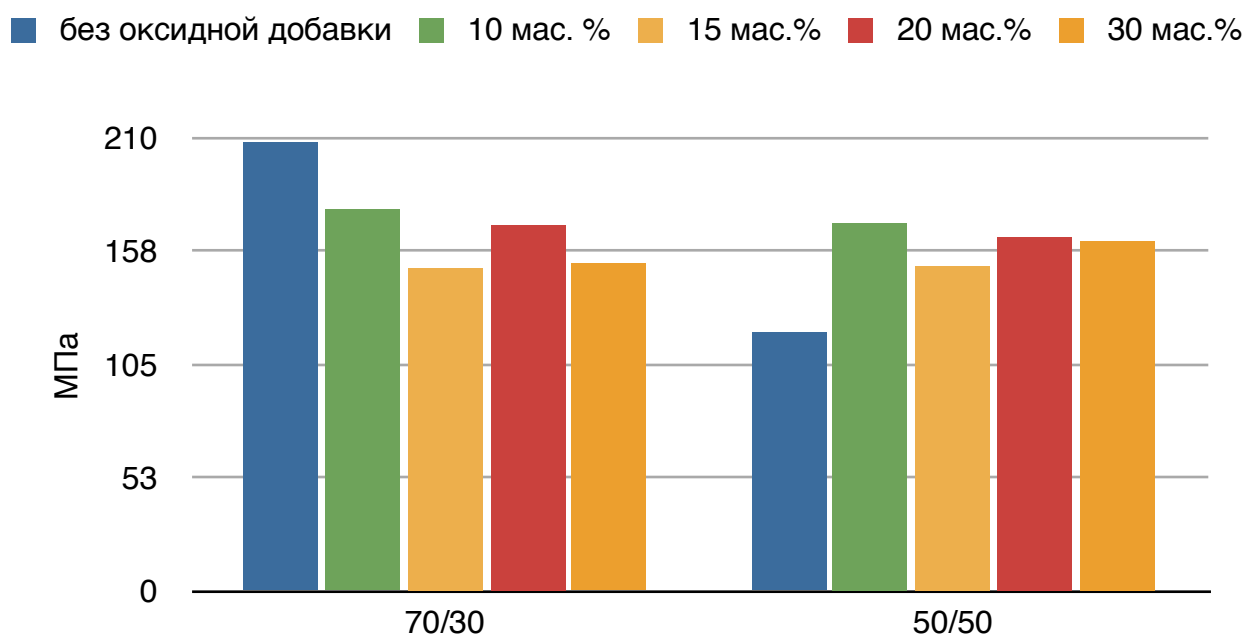


Рисунок 74. Значение предела прочности при изгибе композитов 70/30 + 0; 10; 15; 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1), обожженных при 1700°C

3.4.3. Микроструктура

Состав №1 имеет температуру плавления близкую к температуре спекания дисилицида молибдена ($\approx 1400^\circ\text{C}$), в этом случае спекания идет по жидкофазному механизму. Рассмотрим как процесс спекания влияет на микроструктуру композита (рис.75). Добавка алюмосиликатов магния концентрируется островами в матрице дисилицида, заполняя крупные поры. При этом не нарушается непрерывная структура дисилицида молибдена.

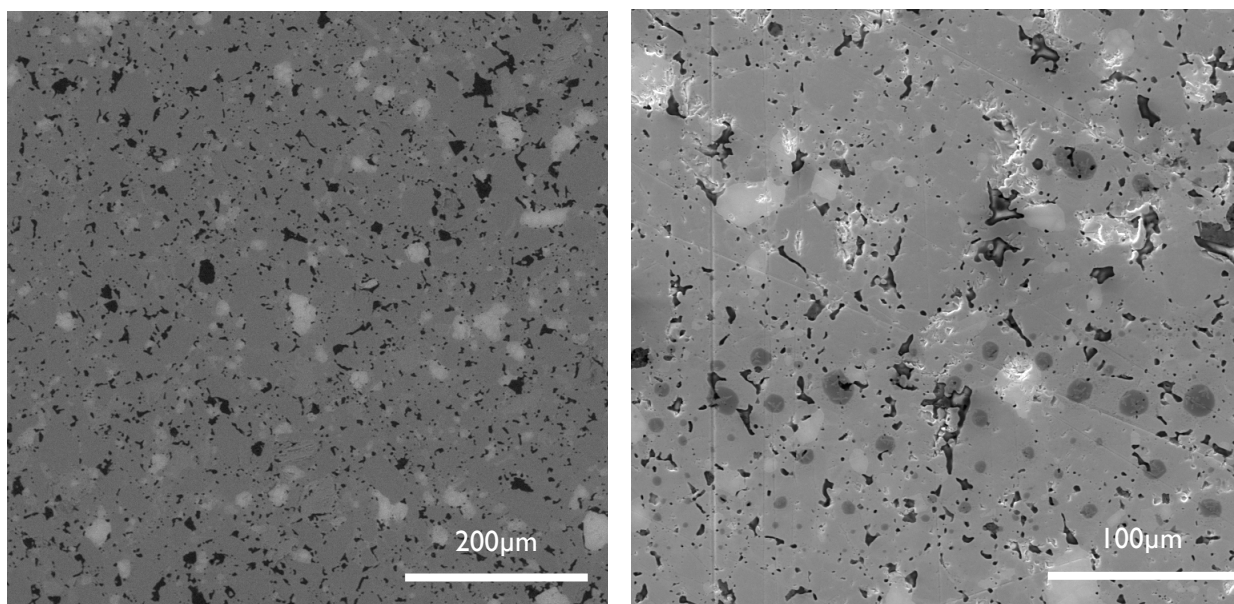


Рисунок 75. Микроструктура композита 90/10 + 10 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1), полученного горячим прессованием

При сильном увеличении видно, что не все поры заполнены оксидной добавкой (рис. 76). По-видимому, при достижении спеченного состояния ($\approx 1750^{\circ}\text{C}$), движение прекращается и начинается рост кристаллов. В этом случае оксидная добавка имеет островное распределение.

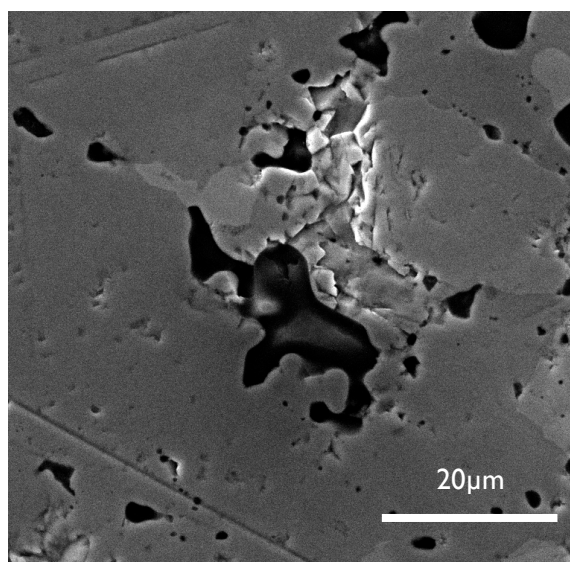


Рисунок 76. Микроструктура композита 90/10 + 10 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1), полученного горячим прессованием при 1600°C

3.4.4. Микротвердость

В табл.21 приведены данные микротвердости для двух композитов 70/30 и 50/50 $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ с добавками алюмосиликата магния от 10 до 30 мас.%. Измерение микротвердости показало, что твердость возрастает при введении 20 мас.% оксида для обоих

составов MoSi₂–WSi₂, но в абсолютных значениях для состава 70/30 твердость выше, чем 50/50. Дальнейшее увеличение оксидной фазы в дисилициде приводит к снижению микротвердости.

Таблица 21. Микротвердость композитов 70/30 + 10, 15, 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1) и 50/50 + 10, 15, 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1)

Образец	Микротвердость, ГПа	Микротвердость, Нv (по Виккерсу)	Табл. данные. Микротвердость при нагрузке 0,5 Н, ГПа [2]
70/30	8,02± 0,57	802±57	11,4
70/30 + 10 мас.%	7,10±0,54	710±54	
70/30 + 15 мас.%	8,15±0,43	815±43	
70/30 + 20 мас.%	9,11±0,32	911±32	
70/30 + 30 мас.%	7,87±0,33	787±33	
50/50	7,90± 0,28	790±28	11,2
50/50 + 10 мас.%	7,55±0,48	755±48	
50/50 + 15 мас.%	7,95±0,53	795±53	
50/50 + 20 мас.%	8,93±0,38	893±38	
50/50 + 30 мас.%	8,02± 0,57	802±57	

3.4.5. Удельное электросопротивление

Удельное электросопротивление для образцов с добавлением алюмосиликатов магния лежит в интервале от 35 до 50 мкОм·см, причем при 20 мас.% удельное электросопротивление минимально (рис.77), так как плотность данного образца максимальна и в нем содержится меньшее количество дефектов. Затем сопротивление возрастает: во-первых, за счет увеличения диэлектрической фазы, во-вторых, за счет большей пористости и, в-третьих, за счет образования непрерывной оксидной сетки, которая нарушает контакт между зернами MoSi₂–WSi₂.

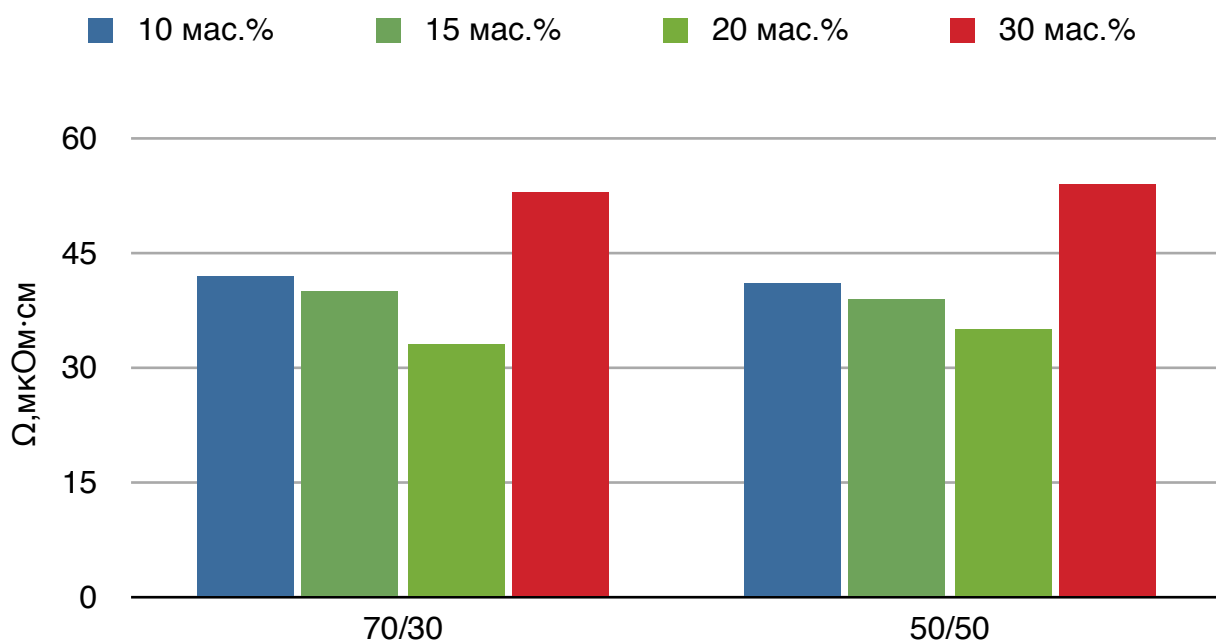


Рисунок 77. Значение удельного сопротивления композитов 70/30 + 10; 15; 20 и 30 мас.% (состав №1) и 50/50 + 10; 15; 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1), обожженные при 1700°C

3.4.6. Стойкость к низкотемпературному окислению

Анализируя влияние оксидной добавки на чистый MoSi_2 , были исследованы образцы с содержанием 10, 15, 20 и 30 мас.% добавки №1. При введении 20 мас.% никакие внешние изменения матрицы MoSi_2 не наблюдаются, изменения массы так же минимальны (рис.78). Остальные образцы покрылись порошкообразным налетом, характерным для Mo_5O_3 . После 100 часов окисления при температуре 750°C образец с добавлением 30 мас.% показал худшую стойкость к окислению, его масса изменилась на 1,5 %. Наиболее стойкими оказались образцы с добавлением 10 и 15 мас.%, их изменение массы составляет менее 0,5 %. Окисление чистого дисилицида молибдена в тех же условиях привело к увеличению массы на 0,9 %.

Состав №2 показала схожие результаты по стойкости к окислению композита MoSi_2 + алюмосиликаты магния, но изменение массы составляет для всех образцов менее 1 %. Лучше других оказались образцы с 15 и 20 мас.% (рис.79, табл.22).

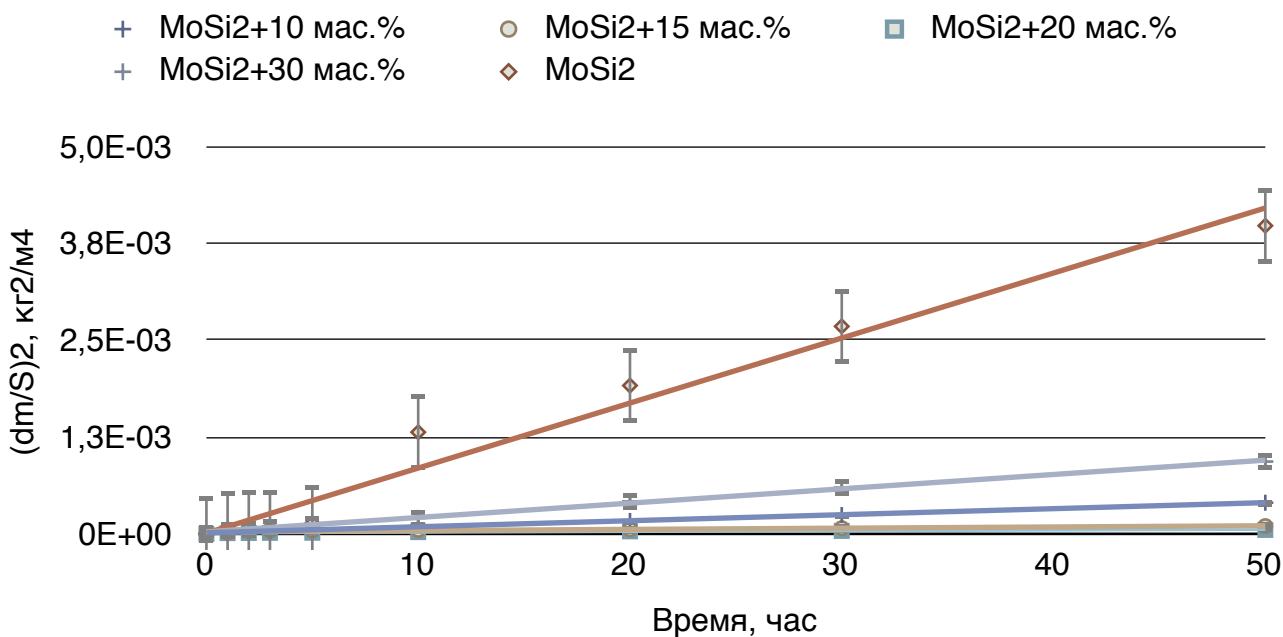


Рисунок 78. Кинетика окисления MoSi₂+10; 15; 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1) на воздухе при 750°C

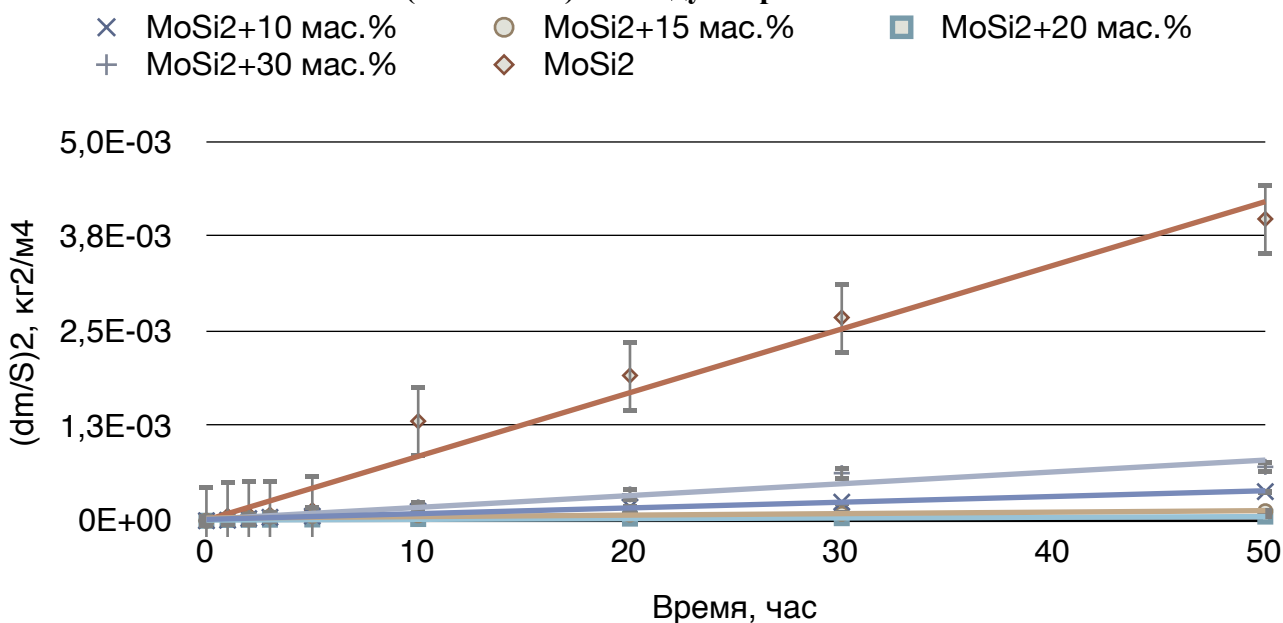


Рисунок 79. Кинетика окисления композитов MoSi₂+10; 15; 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №2) на воздухе при 750°C

Таблица №22. Параболические константы скорости окисления композитов MoSi₂ + 10, 15, 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1 и состав №2)

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

Затем те же смеси алюмосиликатов магния были введены в композиционный порошок $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ (50/50) путем смешения порошков в планетарной мельнице. На рисунке 80 видно, что, несмотря на большое содержания WSi_2 в композите, образцы стали устойчивее к окислению и изменение массы не превышает 3%. Так же стоит отметить, что большое количество оксида не способствует повышению стойкости к окислению, а напротив ее понижает. По-видимому, это связано с нарушением непрерывной матричной структуры дисилицидов и образованием островной структуры, где отдельные зерна больше подвержены окислению. В литературе [128] показано, что постепенное увеличение фазы муллита в матрице дисилицида молибдена приводит к постепенному переходу матрицы дисилицида молибдена от непрерывной структуры к островной. В статье отмечается, что лучшим составом по стойкости к окислению являются образцы с непрерывной структурой дисилицида молибдена и оксидом, распределенным таким образом, что между островными его частями образуются связи. Такие керамические образцы показывают лучшую плотность, прочность и стойкость к окислению. В нашем случае подобная структура наблюдается при введении 20 мас.% оксида. Образец такого состава даже после 30 часов не меняет своих характеристик (табл.23).

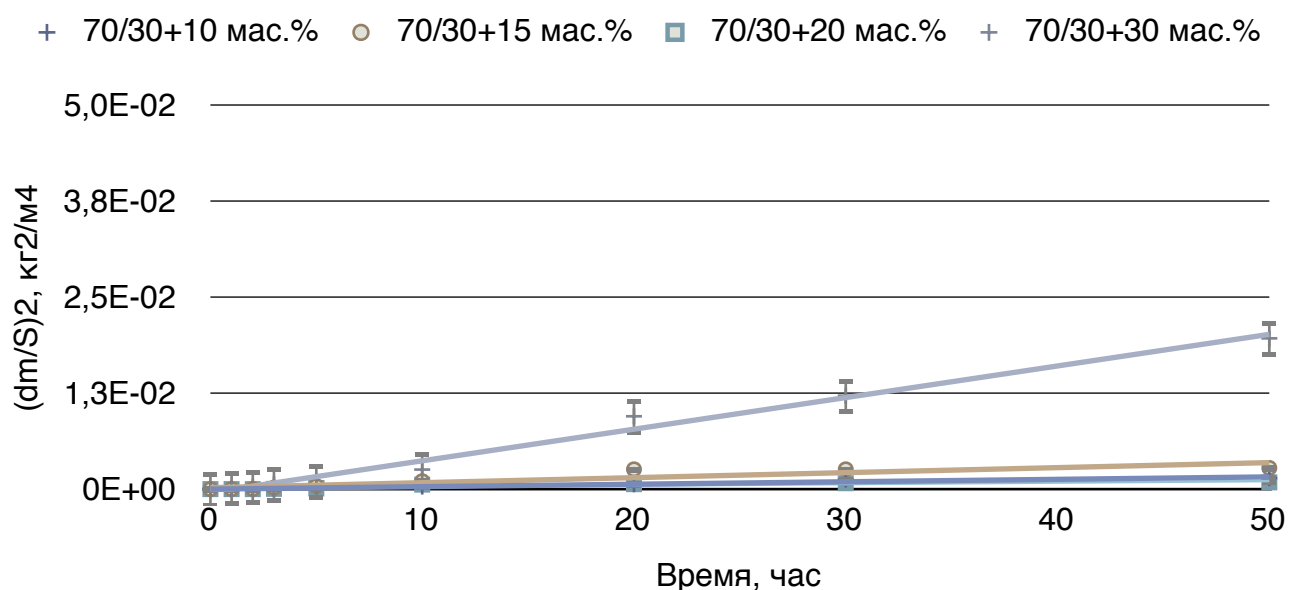


Рисунок 80. Кинетика окисления 70 мас.% MoSi_2 + 30 мас.% WSi_2 (70/30) +10; 15; 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1) на воздухе при 750°C

Таблица №23. Константы параболической скорости окисления $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ (70/30) + 10, 15, 20 и 30 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1)

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

На следующем рисунке представлены два графика, где варьируется соотношение $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ при постоянном количестве добавки №1 и №2 (рис.81 и 82). Кривая изменения массы образца 30/70 ($\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$) значительно превышает остальные, по-видимому, введением даже 30 мас.% оксидной добавки не удастся предотвратить низкотемпературное окисление дисилицида вольфрама и композитов с большим его содержанием, так как WSi_2 сильнее MoSi_2 подвержен окислению. Однако остальные образцы с добавкой №1 практически не имеют изменений в массе (рис.81). При введении добавки №2 окислению подверглись 2 композита: 90/10 + и 30/70. Окисление образца 30/70, по-видимому, происходит аналогично добавке №1, а низкую стойкость к окислению образца 90/10 можно объяснить плохой «спеченностью». В главе 3.3. упоминалось, что при температуре обжига 1700°C происходит пережег образца чистого дисилицида молибдена и композита $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ (90/10). В связи с этим открытая пористость образца 90/10 находится на уровне 15-20 % и кислород беспрепятственно проникает в глубь образца, окисляя его. Для этих композитов подходит температура обжига 1650°C , тогда их пористость снижается, и значит стойкость к окислению возрастет (табл.24).

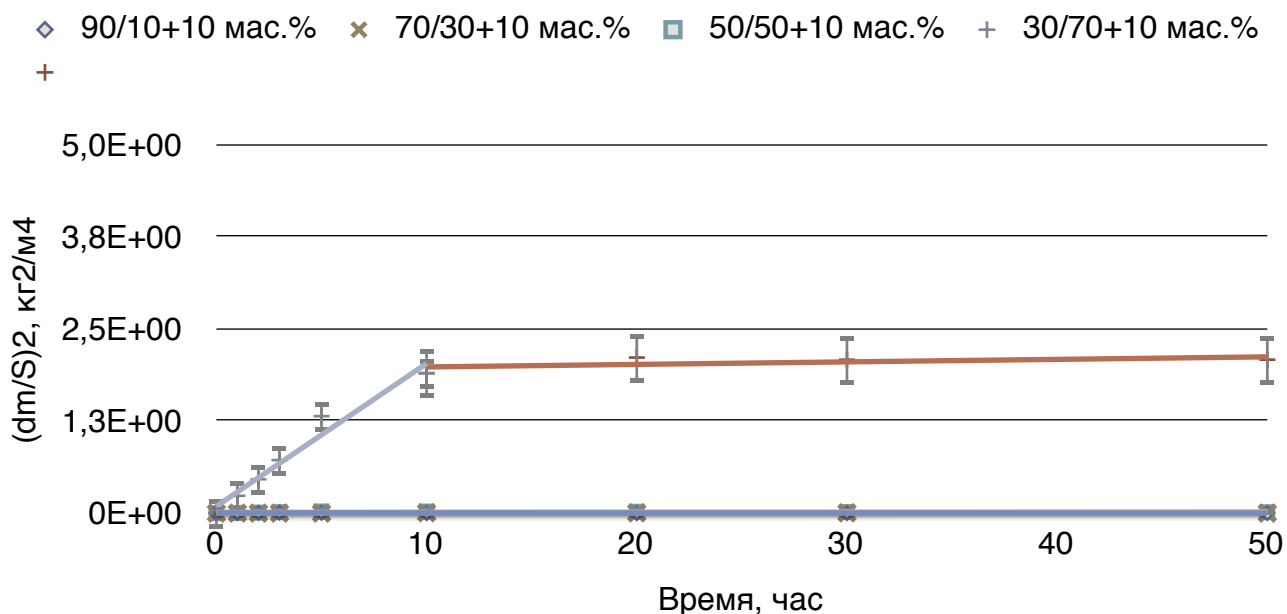


Рисунок 81. Кинетика окисления композитов 90/10 + 10 мас.%; 70/30 +10 мас.%; 50/50 +10 мас.% и 30/70 + 10 мас.% алюмосиликатов магния (состав №1) на воздухе при 750°C

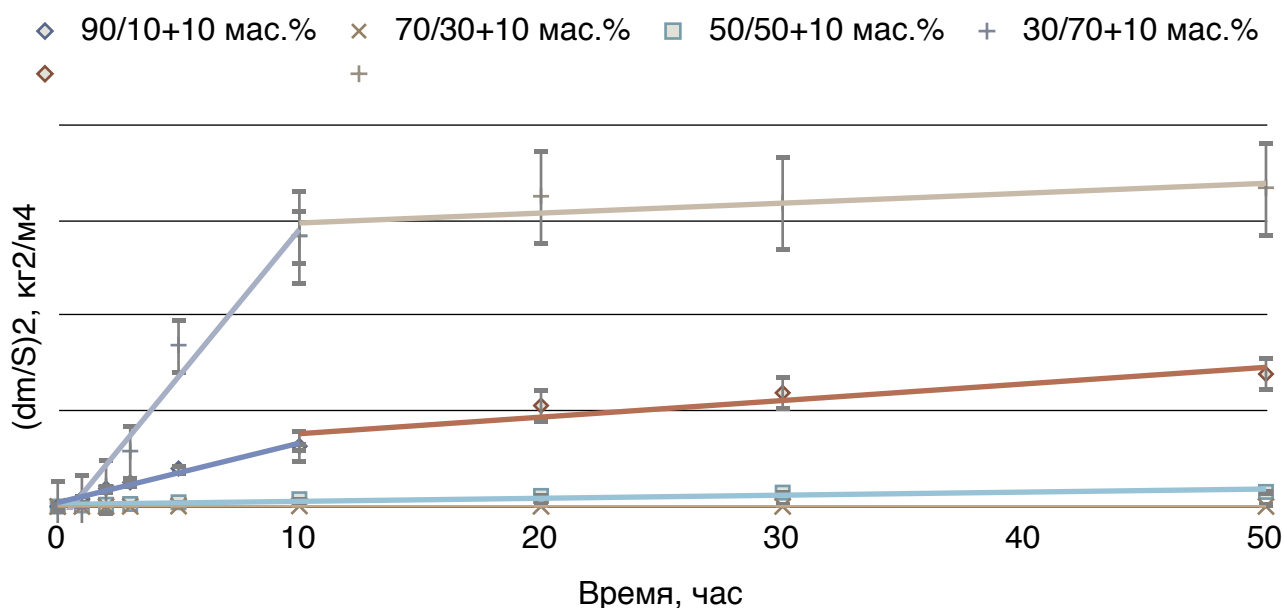


Рисунок 82. Кинетика окисления композитов 90/10 + 10 мас.%; 70/30 + 10 мас.%; 50/50 + 10 мас.% и 30/70 + 10 мас.% алюмосиликатов магния (состав №2) на воздухе при 750°С

Таблица 24. Константы параболической скорости окисления ($\text{MoSi}_2 + 10, 30, 50$ и 70 мас.% WSi_2) + 10 мас.% алюмосиликатов магния (добавка 1 и добавка 2)

		90/10+10 мас.%	70/30+10 мас.%	50/50+10 мас.%	30/70+10 мас.%
Добавка 1	$K, \text{кг}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
Добавка 2	$K, \text{кг}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

3.5. Свойства композиционной керамики MoSi_2 — WSi_2 —поликарбосилан, поликарбосилан + HfO_2

Исследование влияния армирующих добавок поликарбосилана и поликарбосилана с добавлением оксида гафния (далее ПКС и ПКС + HfO_2) было впервые проведено в данной работе. Эти добавки интересны тем, что в зависимости от термообработки может образоваться SiC или SiO_2 , а сочетание SiO_2 с HfO_2 позволит повысить не только низкотемпературную стойкость к окислению, но также высокотемпературную, о чем свидетельствуют данные работы [110].

3.5.1. Относительная плотность

Измерение плотности и пористости композитов с добавлением ПКС показало, что образцы обладают высокой пористостью и низкой относительной плотностью, в среднем не более 80%.

Ниже приведена таблица со всеми характеристиками для каждого из образцов (табл. 25). Для сравнения в таблице приведена плотность образца, который был отпрессован из порошка, который не проходил предварительную термообработку для выжигания органической составляющей. После спекания в аргоне при 1700°C образец имел множество трещин и был очень хрупким. Образцы, прошедшие предварительную термообработку при 750°C в Ar, имели большую плотность, введение небольшого количества оксида гафния не повлияло на свойства керамических образцов.

Таблица 25. Относительная плотность, пористость и водопоглощение композитов с SiC

Состав	Относительная плотность, %	Пористость, %	Водопоглощение, %
70/30+10%SiC (органика не выжигалась)	55,0 %	38,0 %	7,8 %
70/30+5%SiC (органика выжигал при 750°C в Ar)	77,0 %	21,3 %	3,0 %
70/30+5%(SiC+10% HfO₂) (органика выжигалась в Ar при 750°C)	78,80 %	21,7 %	3,1 %
50/50+5%SiC (органика выжигалась в Ar при 750°C)	79,0 %	25,4 %	3,6 %

3.5.2. Предел прочности при изгибе

Образцы с добавками SiC показали низкую прочность, которая связана с высокой пористостью, диаграмма с полученными значениями предела прочности приведена ниже (рис.83).

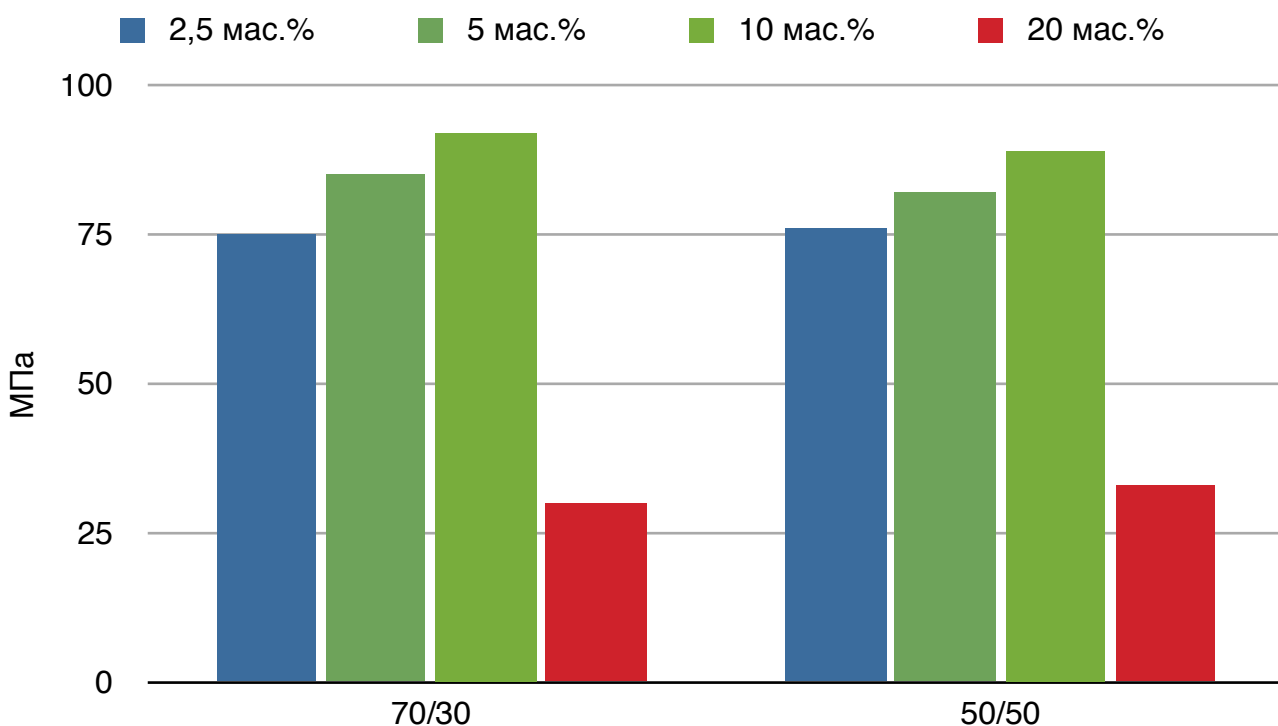


Рисунок 83. Значение предела прочности при изгибе композитов 70/30 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% SiC и 50/50 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% SiC, обожженных при 1700°C

Образцы с добавлением карбида кремния (ПКС) показывают схожую тенденцию с другими добавками: изменение предела прочности при изгибе в зависимости от количества добавки проходит через экстремум. С увеличением количества добавки прочность возрастает, максимальный предел прочности имеет композит с 10 мас.% (92 МПа). При дальнейшем увеличении добавки SiC предел прочности снижается вдвое и не превышает 30 МПа.

3.5.3. Микроструктура

Анализируя микроструктуру композита состава 70 мас.% – 30 мас.% WSi₂ с 5 мас.% SiC, обращает на себя высокая пористость. Размер зерна от 5 мкм до 30 мкм (рис. 84). Образование столь высокой пористости объясняется термическим разрушением органической составляющей и образованием газовой фазы в керамическом образце. Второй причиной высокой пористости является плохая спекаемость дисилицидов и карбида кремния. На фотографиях видны крупные частицы сплавов MoSi₂–WSi₂ и мелкие частицы порядка 1-5 мкм карбида кремния, размещающиеся в порах, взаимодействия между ними не наблюдается.

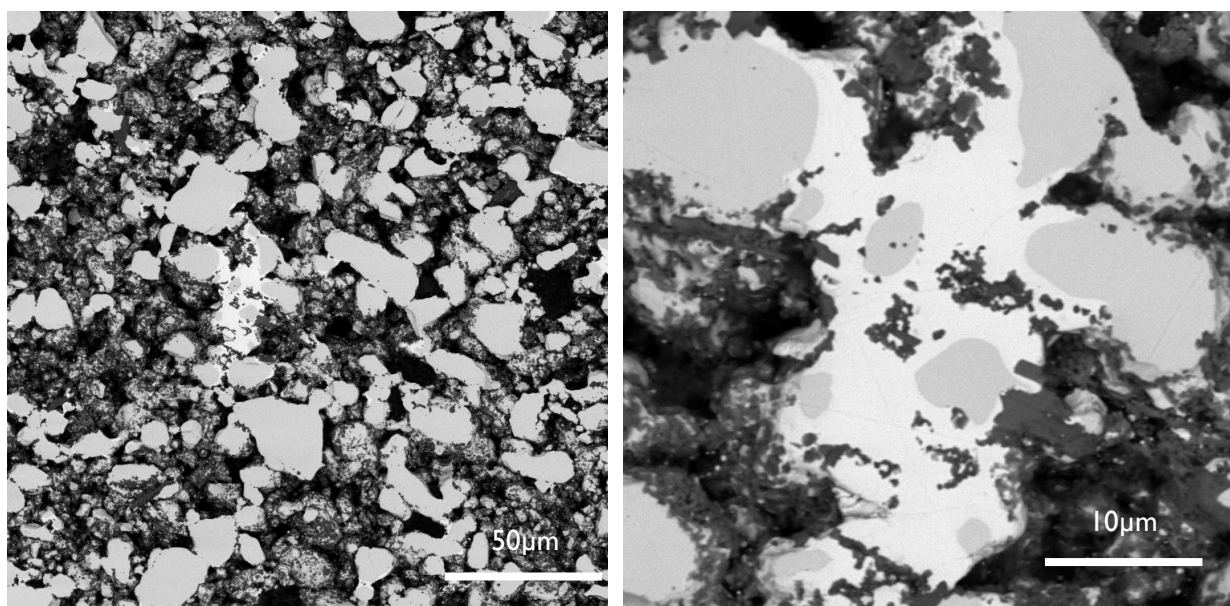


Рисунок 84. Микроструктура композита 70/30 + 5 мас.% SiC (ПКС), обожженного при температуре 1700°C

3.5.4. Микротвердость

Образцы с добавлением ПКС обладают высокой пористостью, поэтому определить микротвердость подобных образцов довольно сложно. Микротвердость варьируется от 300 до 550 Hv (табл.26).

Таблица 26. Микротвердость композитов 70/30 + 2,5; 5 и 10 мас.% SiC (ПКС) и 50/50 + 2,5; 5 и 10 мас.% SiC (ПКС)

Образец	Микротвердость, ГПа	Микротвердость, Hv (по Виккерсу)	Табл. данные. Микротвердость при нагрузке 0,5 Н, ГПа [2]
70/30	8,02± 0,57	802±57	11,4
70/30 + 2,5 мас.%	2,66±0,37	266±37	
70/30 + 5 мас.%	2,71±0,54	271±54	
70/30 + 10 мас.%	4,11±0,52	411±52	
50/50	7,90± 0,28	790±28	11,2
50/50 + 2,5 мас.%	2,52±0,50	250±50	
50/50 + 5 мас.%	3,10±0,48	310±48	
50/50 + 10 мас.%	4,10±0,47	410±47	

3.5.5. Удельное электросопротивление

Удельное электросопротивление выше для образцов с добавкой SiC, чем с оксидными добавками, среднее значение лежит в пределах 70-100 мкОм·см (рис.85). В первую очередь это связано с высокой пористостью образцов, о которой говорилось в *главах* 3.6.1. и 3.6.3., это, в частности, подтверждает удельное электросопротивление для образца 70/30 с 5 мас.% SiC, который обладает самой большой плотностью среди образцов с карбидом кремния и самым низким удельным электросопротивлением 63 мкОм·см.

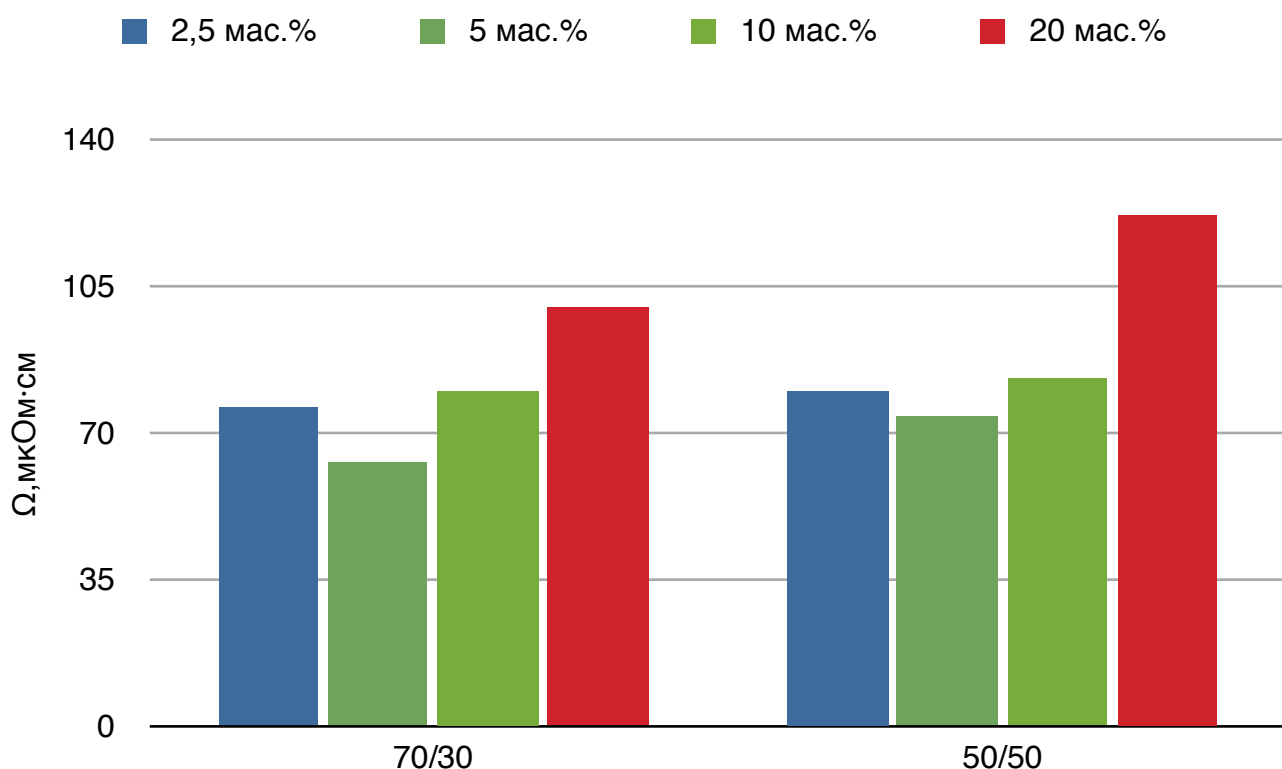


Рисунок 85. Значение удельного сопротивления композитов 70/30 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% SiC (ПКС) и 50/50+ 2,5; 5; 10 и 20 мас.% SiC (ПКС), обожженных при 1700°C

3.5.6. Стойкость к низкотемпературному окислению

Низкотемпературное окисление композитов с карбидом кремния происходит значительно интенсивнее, чем окисление чистого дисилицида молибдена. Как было показано в предыдущих главах, на скорость окисления влияет открытая пористость. Открытая пористость для данного образца составляет 21 %, а для чистого дисилицида молибдена 7 %. В связи с этим уже через 1 час окисления при температуре 750°C изменение массы составляет 3 %, образец начинает частично разрушаться, на поверхности появляется рыжая «шуба» из оксида молибдена. Через 20 часов образец полностью разрушается, далее его масса меняется только за счет испарения оксида молибдена с поверхности (рис.86, табл.27).

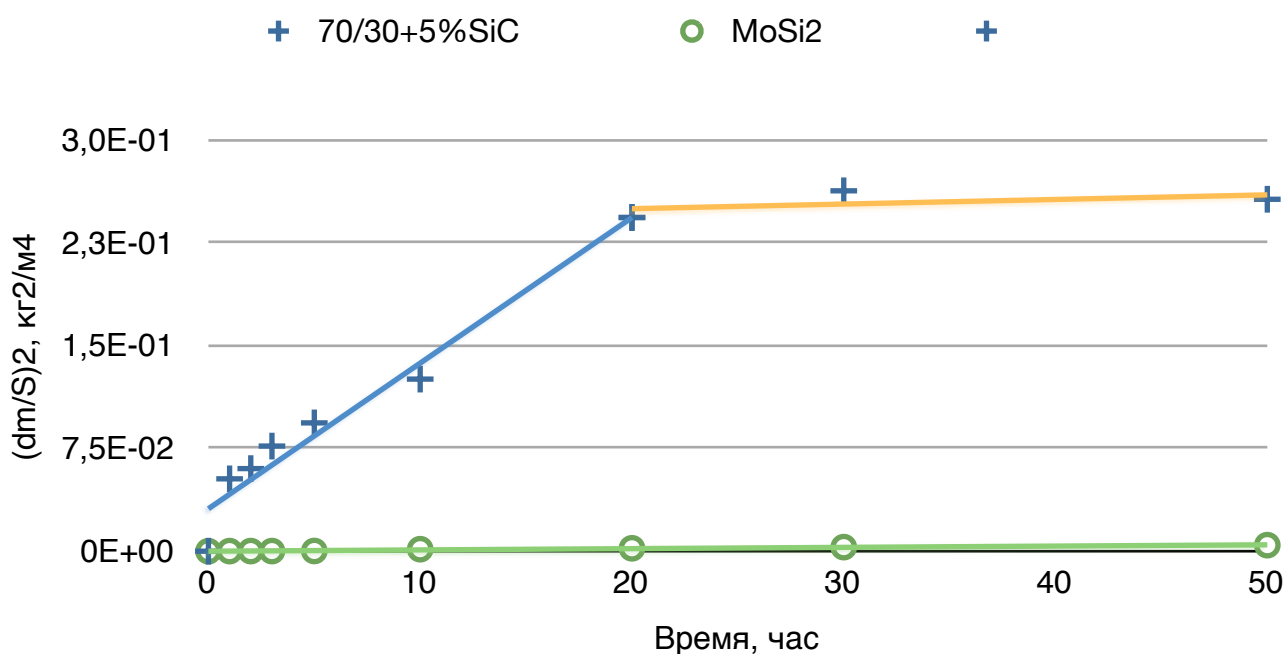


Рисунок 86. Кривые окисления чистого MoSi₂ и композита 70/30 + 5 мас.% SiC (ПКС) на воздухе при 750°C

Таблица 27. Константы параболической скорости окисления композитов 70/30 + 5 мас.% SiC

	70/30+5%SiC
0-20 часов K , кг²/(м⁴*с)	2,79E-06
20-50 часов K , кг²/(м⁴*с)	1,23E-07

3.6. Свойства композиционной керамики MoSi₂—WSi₂—«Алюмоксан»

Получение керамики на основе дисилицида молибдена и дисилицида вольфрама с добавлением оксида алюминия не является чем-то новым в области исследования свойств композита MoSi₂–Al₂O₃, есть ряд работ [110, 128], посвященных данной теме, однако во всех случаях оксид алюминия добавлялся в виде порошка, авторы варьировали его содержание, чистоту и способ спекания, но в итоге это все равно оставался, по сути, стандартный метод внесения готовой добавки в матрицу путем перемешивания в планетарной мельнице. При таком смешении сложно достичь хорошего распределения добавки.

В данной работе была разработана совершенно новая методика введения оксида алюминия в матрицу MoSi₂–WSi₂. Мы использовали металлоорганические реактивы, полученные в лаборатории ГНЦ РФ ФГУП ГНИИХТЭОС, «Алюмоксан». Об этом и других органических реагентах говорилось в главе 2.7.3. Применение данного реактива позволило получить равномерное распределение Al₂O₃ в матрице, причем получены наноразмерные частицы оксида алюминия. Это позволило повысить не только стойкость к низкотемпературному окислению, но так же увеличить предел прочности при изгибе.

Использование впервые данной методики накладывает обязательства изучить процесс пробоподготовки и исследовать различные его варианты для получения композита с высокими показателями: плотности, прочности и стойкости к окислению. Таким образом, композит получали двумя способами, которые подробно описаны в *главе 2.3*.

3.6.1. Относительная плотность

На рисунке 87 представлена гистограмма с относительной плотностью образцов MoSi₂-WSi₂ состава 70/30 и 50/50, обращает на себя внимание то, что для получения образца с высокой плотностью требуется меньшее количество добавки Al₂O₃ (при добавлении 5 мас. % добавки плотность близка к 95%), чем добавки алюмосиликатов магния, по методу, описанному в *главе 3.5*. По-видимому, это связано с лучшим распределением добавки в матрице и ее наноразмерностью.

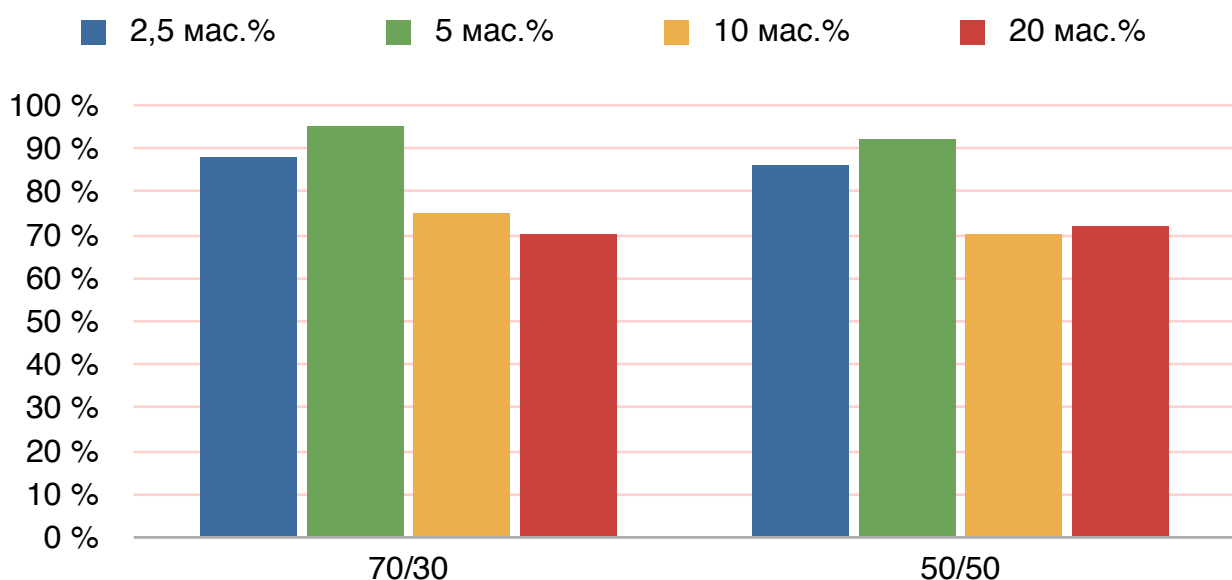


Рисунок 87. Значение относительной плотности композитов 70/30 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Al₂O₃ («Алюмоксана») и 50/50 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Al₂O₃ («Алюмоксана»), обожженный при 1700°C

3.6.2. Предел прочности при изгибе

Проведенные исследования предела прочности при изгибе продемонстрировали правильность выбора добавки для повышения предела прочности при изгибе. Значение предела прочности при изгибе для состава 70/30 + 5 мас.% Al₂O₃ равно 240 МПа (рис.88). Это значение максимально для подобных композитов полученных обычным спеканием и превосходит значения предела прочности для чистого дисилицида молибдена, полученного горячим прессованием.

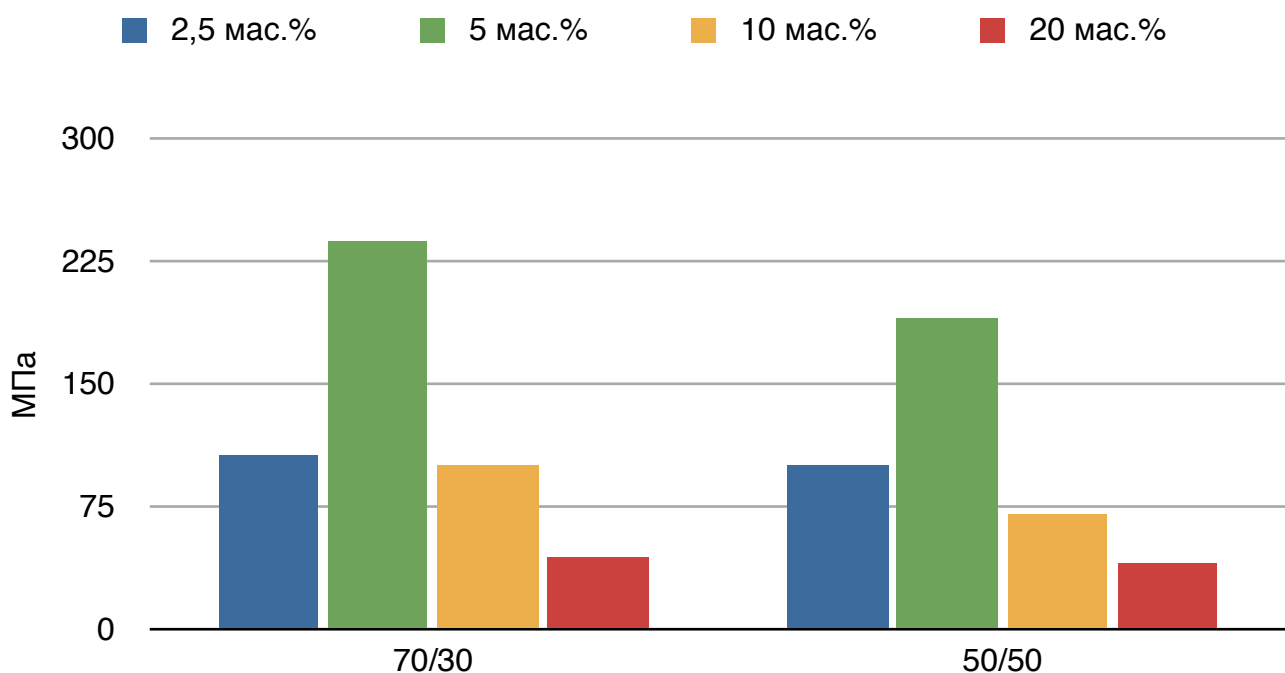


Рисунок 88. Значение предела прочности при изгибе композитов 70/30 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана»), полученных при 1700°C

Мы измерили изменение предела прочности в зависимости от времени окисления при температуре 750°C. Выяснено, что после 100 часов окисления предел прочности падает на 10-15% для образцов с 2,5 и 5 мас.% «Алюмоксан», соответственно, и на 75% для образца с 10 мас.%, образец с 20 мас.% окислился полностью (рис.89).

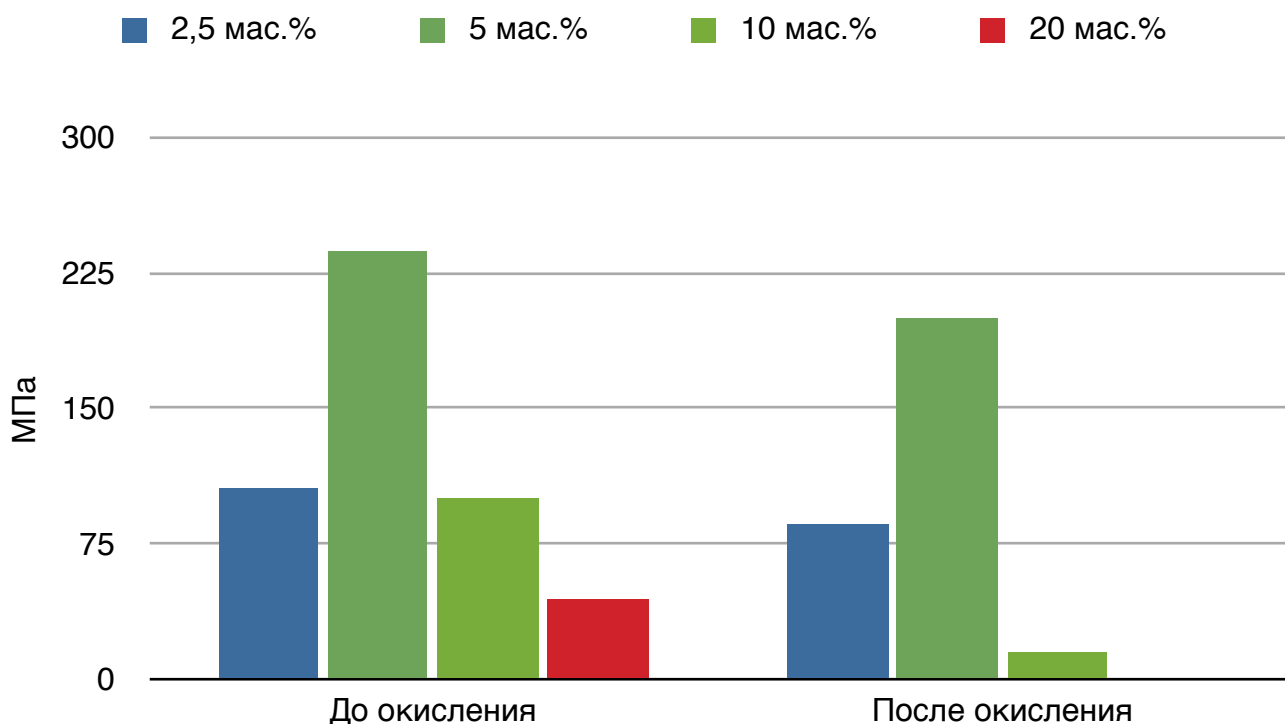


Рисунок 89. Зависимость предела прочности при изгибе композитов 70/30 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана») до и после 100 часов окисления при 750°C

Подобное снижение предела прочности объясняется различием в плотности образцов, а, следовательно, наличием открытой пористости, которая возрастает с увеличением органической добавки. По-видимому, когда во время спекания происходит удаление органической составляющей «Алюмоксана», выделяющиеся газы приводят к образованию в керамических образцах каналов и пустот, которые при окислении способствуют быстрой диффузии кислорода и последующему разрушению композита. В табл. 28 приведена зависимость открытой пористости от количества добавки.

Таблица 28. Значение открытой пористости для композитов 70/30 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана») и 50/50 + 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана»)

Количество добавки	2,5 мас. %	5 мас. %	10 мас. %	20 мас. %
70/30 $MoSi_2-WSi_2$	4,6 %	0,7 %	20,6 %	28,4 %
50/50 $MoSi_2-WSi_2$	5,0 %	1,1 %	21,1 %	27,3 %

3.6.3. Микроструктура

На рисунке 90 представлена структура шлифованного образца состава $MoSi_2-WSi_2$ (70/30) с 5 мас.% Al_2O_3 обожженного в среде аргона при 1700°C. На фотографии видно, что межзеренные границы довольно равномерно заполнены оксидной фазой, образующей сетчатую структуру. Такое распределение оксида позволяет уменьшить пористость и повысить прочность образца, о чем свидетельствуют испытания на прочность в главе 3.7.2.

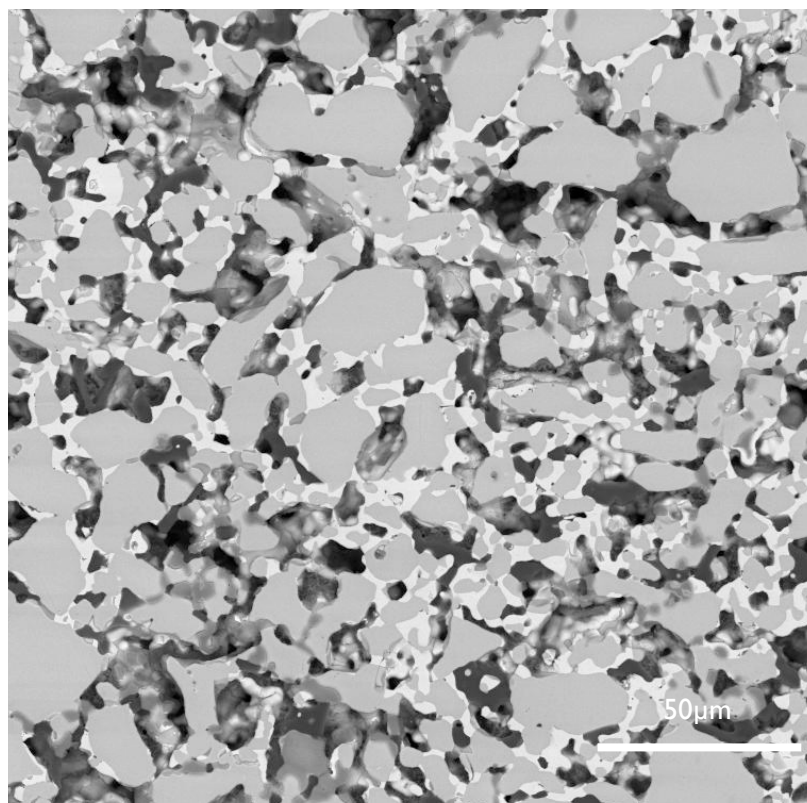


Рисунок 90. Микроструктура композита 70/30 + 5 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана»), обожженного при температуре 1700°C

Исходя из микроструктуры, можно сделать вывод, что использование «Алюмоксана» позволяет равномерно распределить оксид алюминия по межзеренным границам дисилицида молибдена и вольфрама.

3.6.4. Микротвердость

Измерение микротвердости показало, что наличие «Алюмоксана» не сильно влияет на значение микротвердости керамики. Полученные значения трудно сравнивать с табличными (табл.2), так как соответствующие им эксперименты проводились при другой нагрузке, а также дисилициды молибдена и вольфрама получались другими методами.

Результаты измерений микротвердости при нагрузке 1,95 Н шлифованных образцов представлены в табл.29. Образец состава 70 мас.% MoSi_2 – 30 мас.% WSi_2 с добавлением 5 мас.% «Алюмоксана» имеет микротвердость близкую к твердости горячепрессованного образца MoSi_2 .

Таблица 29. Микротвердость композитов $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2 + 2,5; 5; 10$ и 20 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана»)

Образец	Микротвердость, ГПа	Микротвердость, Нv (по Виккерсу)	Табл. данные. Микротвердость при нагрузке 0,5 Н, ГПа [2]
70/30	$8,02 \pm 0,57$	802 ± 57	11,4
70/30 + 2,5 мас.%	$8,22 \pm 0,33$	822 ± 33	
70/30 + 5 мас.%	$10,99 \pm 0,73$	1099 ± 73	
70/30 + 10 мас.%	$9,29 \pm 0,32$	929 ± 32	
50/50	$7,90 \pm 0,28$	790 ± 28	11,2
50/50 + 2,5 мас.%	$6,64 \pm 0,95$	664 ± 95	
50/50 + 5 мас.%	$8,02 \pm 0,57$	802 ± 57	
50/50 + 10 мас.%	$7,53 \pm 0,28$	753 ± 28	

3.6.5. Удельное электросопротивление

Значение удельного сопротивления для композита $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ с Al_2O_3 отличается низким значением близким к чистому дисилициду молибдена. Данный факт хорошо коррелируется с малыми количествами фазы диэлектрика и высокой плотностью (рис.91).

Таким образом, применение «Алюмоксана» в небольших количествах до 5 мас.% Al_2O_3 дает возможность повысить предел прочности при изгибе керамического композита, при этом удельное сопротивление остается практически как у чистого MoSi_2 .

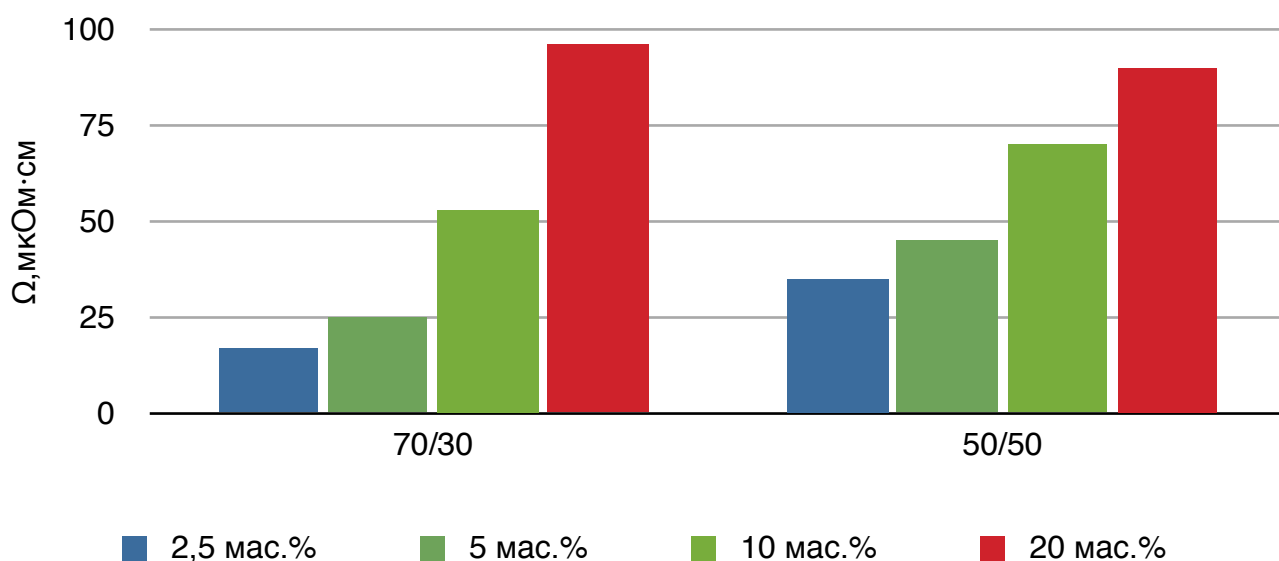


Рисунок 91. Значение удельного сопротивления композитов $70/30 + 2,5; 5; 10$ и 20 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана») и $50/50 + 2,5; 5; 10$ и 20 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана»)

3.6.6. Стойкость к низкотемпературному окислению

Кинетические кривые окисления керамических образцов MoSi_2 (1), $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ (70/30) (2), $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ (70/30) + 5 мас.% Al_2O_3 (3) приведены на рис.92. Сравнение этих кривых показывает, что в отличие от образцов MoSi_2 (1) и $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ (70/30) (2) (на поверхности которых образовывался рыжий налет оксидов MoO_3 и WO_3), у композита с добавкой «Алюмоксана» 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 тоже 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_2 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.30).

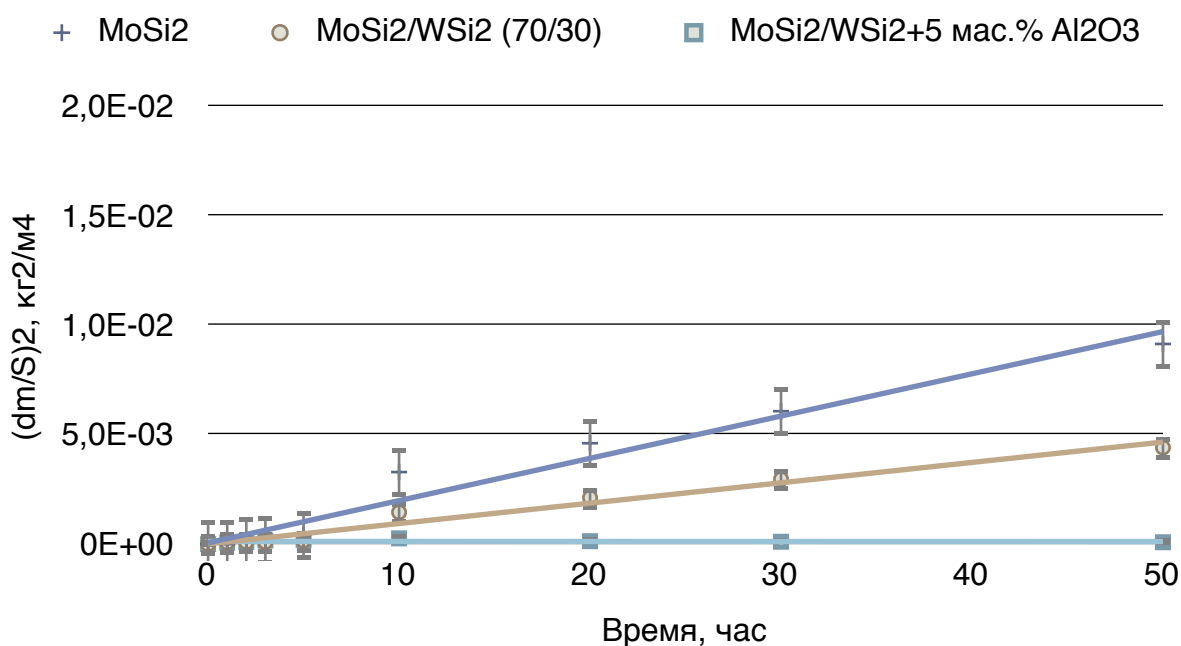


Рисунок 92. Кинетика окисления чистого MoSi_2 ; 70/30 и композита 70/30 + 5 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана») на воздухе при 750°C

Таблица 30. Параболические константы скорости окисления MoSi_2 , WSi_2 , 70/30 и композита 70/30 + 5 мас.% Al_2O_3 («Алюмоксана»)

	MoSi_2	WSi_2	$\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ (70/30)	$\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$ (70/30) + 5 мас.% Al_2O_3
0-50 часов, К, $\text{кг}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$

3.7. Свойства композиционной керамики $\text{MoSi}_2\text{—Si}_3\text{N}_4$

Нитрид кремния в сочетании с дисилицидом молибдена позволяет улучшить ряд свойств этих материалов: конструкционная керамика является диэлектриком, а электропроводящая керамика слишком хрупкая и не способна выдерживать окисление при температурах $\leq 1000^\circ\text{C}$. Одним из возможных решений является интеграция в состав конструкционной керамики добавки электропроводящей керамики, для использования достоинств обоих компонентов. Хорошим примером такого подхода является $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ композит [152].

Этот композит имеет огромный потенциал в области высокотемпературной керамики. Однако, в литературе доступны только ограниченные данные по электропроводности композитов $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ в зависимости от размера зерен проводящей фазы [153]. Частично отмечена высокая трещиностойкость композита, это было ключевым свойством, представляющим интерес для применения в двигателях. Вопросы обработки также рассматривались в целях снижения затрат и улучшения возможности формирования изделий. Результаты показывают, что этот состав остается конкурирующим с другой керамикой в качестве потенциальной замены для суперсплавов [154].

В данной работе исследовались композиты состава $\text{MoSi}_2+\text{Si}_3\text{N}_4$ с добавлением порошков нитрида кремния, изготовленных разными методами, и сравнивались свойства этих материалов. Также получили композит $\text{MoSi}_2+\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и провели комплексный анализ композитов.

Для получения композитов $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ в работе использовали два вида Si_3N_4 (содержание $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \geq 95\%$): кристаллические порошки с изометричными зёрнами и с волокнистой структурой. Композиты на основе дисилицида молибдена получали горячим прессованием, при $T = 1650^\circ\text{C}$, времени = 1 час, давлении прессования = 30 МПа.

3.7.1. Относительная плотность

Рассмотрим образцы с добавкой $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (изометр.). Измеренные плотности образцов составляют примерно 90 % от теоретической, рассчитанной с помощью правила смесей (рис. 93). Это достаточно высокое значение, но для достижения более высокой плотности, вероятно, требуется более тщательный подбор режима для горячего прессования, а также использование спекающих добавок.

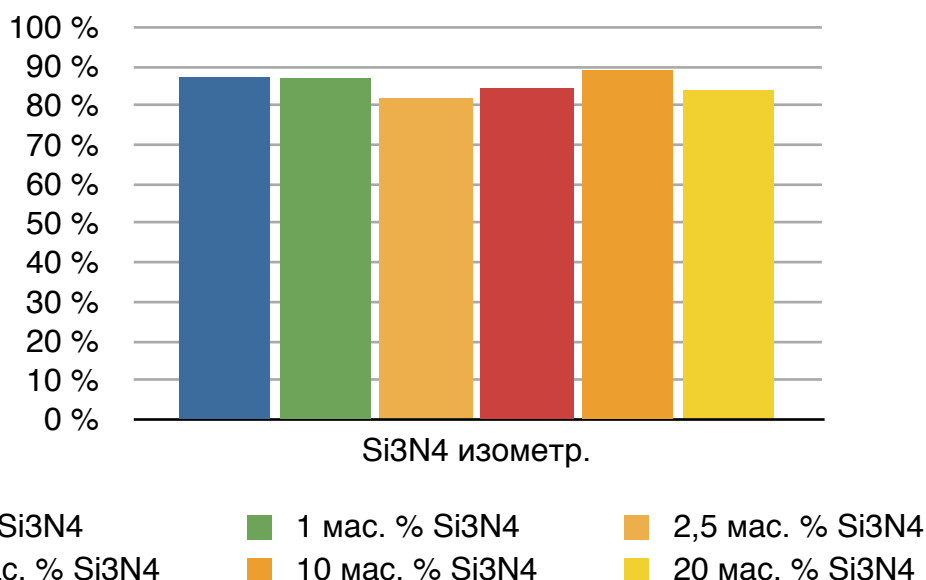


Рисунок 93. Значение относительной плотности чистого MoSi₂ и композитов MoSi₂ + 1; 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Si₃N₄(изометр), полученных горячим прессованием при 1650°C

Наименьшее значение плотности получилось у материала состава MoSi₂ + 2,5% Si₃N₄ – всего 82 %. Так как он имеет самое высокое значение открытой пористости – 5,17 % (табл. 31). Интересно то, что этот материал имеет самую высокую прочность среди составов с α-Si₃N₄.

Таблица 31 - Открытая пористость композитов MoSi₂ + Si₃N₄ (изометр)

Состав	Открытая пористость, %
MoSi ₂	1,24
MoSi ₂ + 1 мас.% Si ₃ N ₄	0,95
MoSi ₂ + 2,5 мас.% Si ₃ N ₄	5,17
MoSi ₂ + 5 мас.% Si ₃ N ₄	2,96
MoSi ₂ + 10 мас.% Si ₃ N ₄	1,49
MoSi ₂ + 20 мас.% Si ₃ N ₄	3,61

Содержание 1 мас.% Si₃N₄ приводит к уменьшению открытой пористости, по сравнению с чистым дисилицидом молибдена. Относительная плотность практически не изменяется. Наибольшую относительную плотность (90 %) имеет композит MoSi₂ + 10 мас.% Si₃N₄. Также он характеризуется довольно низкой открытой пористостью, равной 1,5 %.

Во второй серии образцов наблюдается несколько более высокая относительная плотность (табл.32), открытая пористость – во всех образцах была < 1 % (рис.94).

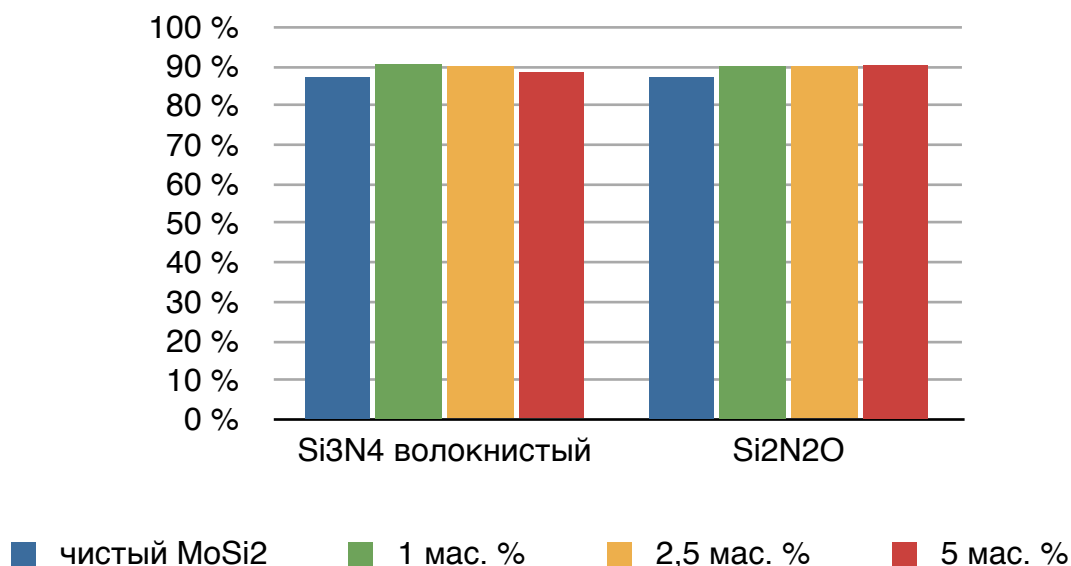


Рисунок 94. Значение относительной плотности MoSi₂ и композитов MoSi₂ + 1; 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Si₃N₄, полученных горячим прессованием при 1650°C

Таблица 32. Относительная плотность и открытая пористость композитов MoSi₂ + Si₃N₄ (волокон) и MoSi₂ + Si₂N₂O

Состав	Относительная плотность, %	Открытая пористость, %
MoSi ₂ +1 мас.%Si ₃ N ₄ (волокон.)	90,65	0,41
MoSi ₂ +2,5 мас.%Si ₂ N ₂ O	90,01	0,39
MoSi ₂ +5 мас.%Si ₂ N ₂ O	88,45	0,30
MoSi ₂ +75 мас.%Si ₃ N ₄ (волокон) +доб	90,25	0,26

3.7.2. Предел прочности при изгибе

Анализ результатов механической прочности показал, что добавление 1 % Si₃N₄ дает резкое увеличение прочности с 90 МПа для чистого дисилицида до 155 МПа. Максимальной прочностью обладает композит состава: MoSi₂ + 2,5% Si₃N₄ (рис. 95).

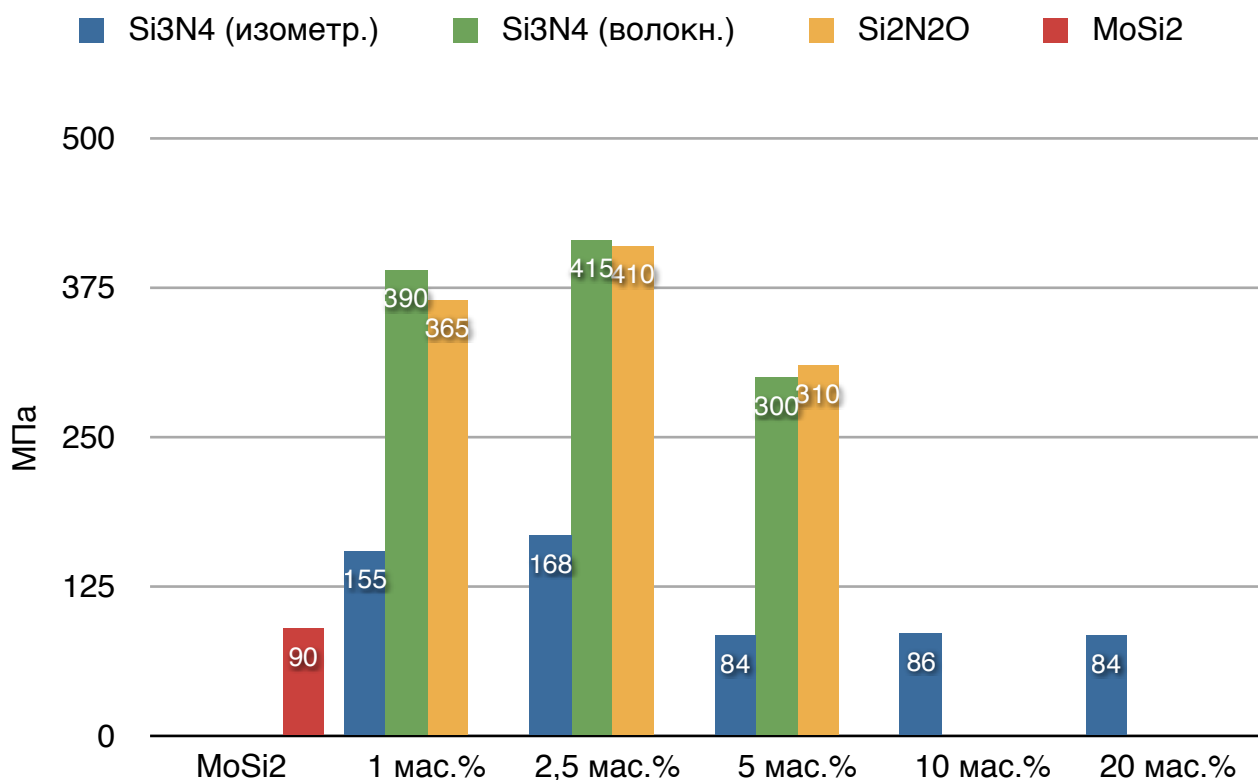


Рисунок 95. Значение предела прочности при изгибе чистого MoSi₂ и композитов MoSi₂ + 1; 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Si₃N₄, полученных горячим прессованием при 1650°C

Несмотря на то, что образец с добавлением 10 мас.% нитрида кремния показал самую высокую относительную плотность, механические показатели этого состава оказались довольно низкими 86 МПа. Как видно из рисунка 95, после резкого увеличения прочности при 1 и 2,5 мас.% Si₃N₄, она фактически возвращается к исходному значению, как для чистого дисилицида. Из этого можно сделать вывод, что дальнейшее увеличение количества добавки Si₃N₄ не приводит к изменению предела прочности, что свидетельствует о достижении предела прочности композитов, которое определяется значением прочности зерна MoSi₂. С увеличением количества нитрида кремния механизм изменяется, и разрушение идет уже по границе раздела нитрид кремния - дисилицид молибдена. А эта связь значительно слабее чем MoSi₂-MoSi₂ или Si₃N₄-Si₃N₄. В целом показатели предела прочности при изгибе для композитов с кристаллическим Si₃N₄ оказались ниже относительно чистого нитрида кремния.

Применение нитрида кремния волокнистой структуры и оксинитрида кремния позволило повысить механическую прочность при изгибе до 400 МПа. В этом случае армирующие волокна прочно связывают зерна дисилицида молибдена и препятствуют продвижению трещин. Однако и для Si₃N₄ (волок) и для Si₂N₂O наблюдается параболическое изменение предела прочности от количества добавки. При введении 2,5 мас.% Si₃N₄ (волок)

(или $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) предел прочности при изгибе достигает максимального значения более 410 МПа. При дальнейшем увеличении количества добавки предел прочности снижается, по-видимому, подчиняясь тем же законам как при использовании нитрида кремния кристаллической структуры.

Далее рассмотрим изменение предела прочности при изгибе образцов после 100 часов окисления на воздухе при 750°C . На рисунке 96 приведены пределы прочности для композита MoSi_2 с добавлением кристаллического нитрида кремния. Чистый горячепрессованный дисилицид молибдена после 100 часов окисления потерял только 7 % прочности. Композит с 1 мас.% Si_3N_4 после окисления увеличил предел прочности на 18 % до 183 МПа, остальные композиты показали такую же тенденцию, после окисления их значения предела прочности при изгибе возросли, вероятнее всего это связано с образованием оксинитрида кремния по следующей реакции:

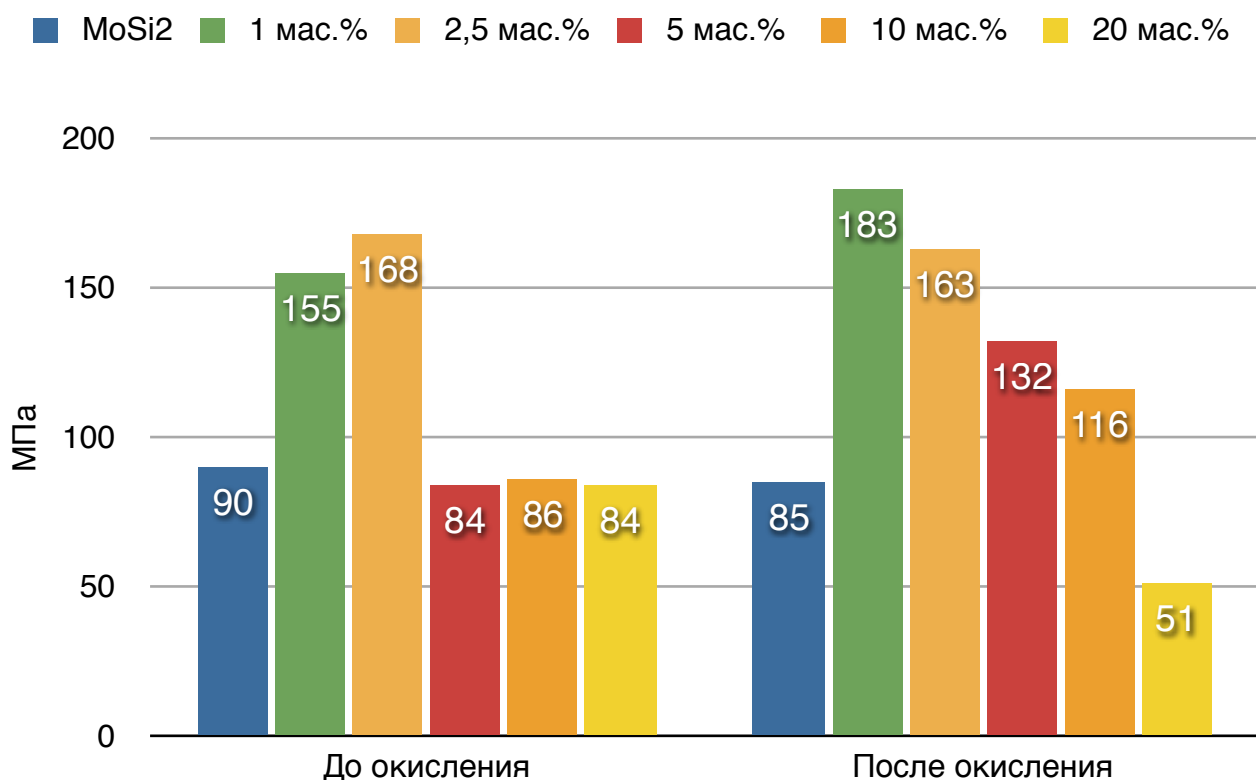
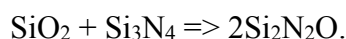


Рисунок 96. Зависимость предела прочности при изгибе чистого MoSi_2 и композитов $\text{MoSi}_2 + 1; 2,5; 5; 10$ и 20 мас.% Si_3N_4 (изометр), полученных горячим прессованием при 1650°C , до и после 100 часов окисления при 750°C

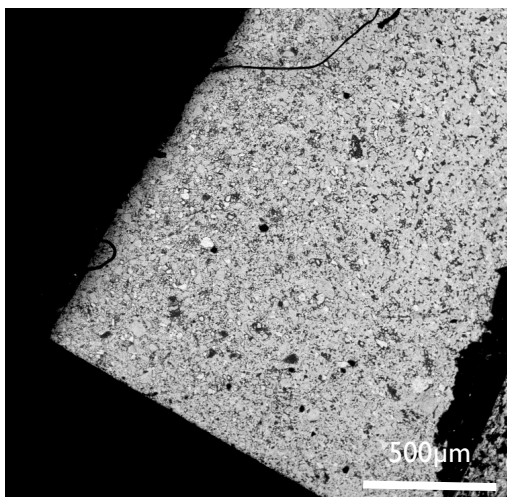
3.7.3. Микроструктура

СЭМ анализ всех образцов показывает аналогичные микроструктуры. Из рисунков 97 видна двухфазная система, где светлые участки – это MoSi_2 , а темные - Si_3N_4 . Видно, что дисилицид молибдена является полидисперсным: в основном представлен мелкими частицами до 5 мкм, но встречаются частицы до 50 мкм.

При введении 2,5 мас.% нитрида кремния в композит видно, что на срезе дисилицид молибдена представляет собой непрерывную сетку, ячейки которой заполнены нитридом. С увеличением количества добавки непрерывная сетка из MoSi_2 переходит в островные участки MoSi_2 , при этом происходит потеря электропроводности материала, и он становится диэлектриком.

Так же на рисунке 97 наблюдается увеличение числа пор для композита с 20 мас.% Si_3N_4 .

MoSi₂ + 2,5 мас.% Si₃N₄



MoSi₂ + 20 мас.% Si₃N₄

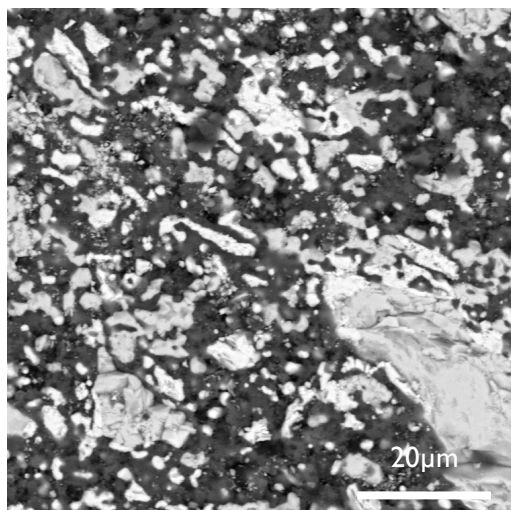
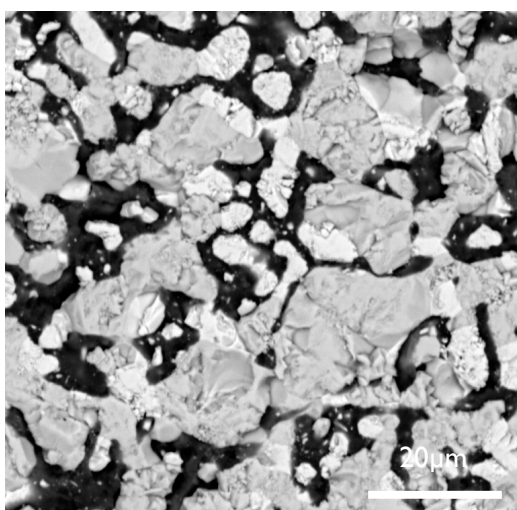
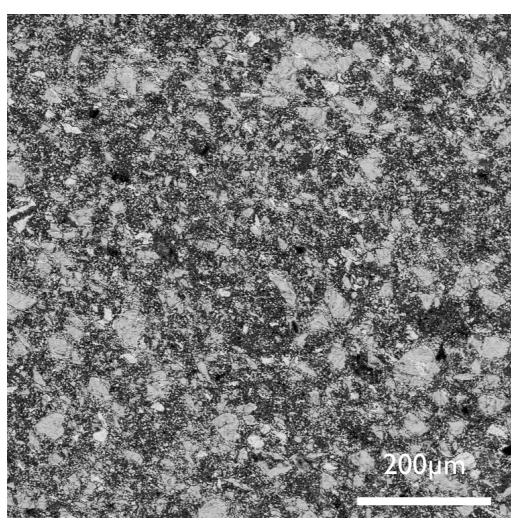
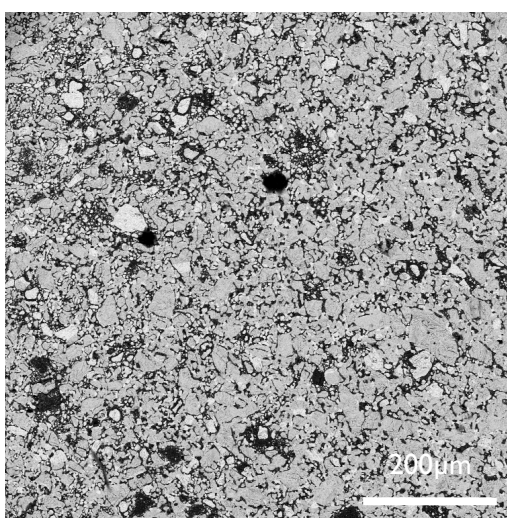
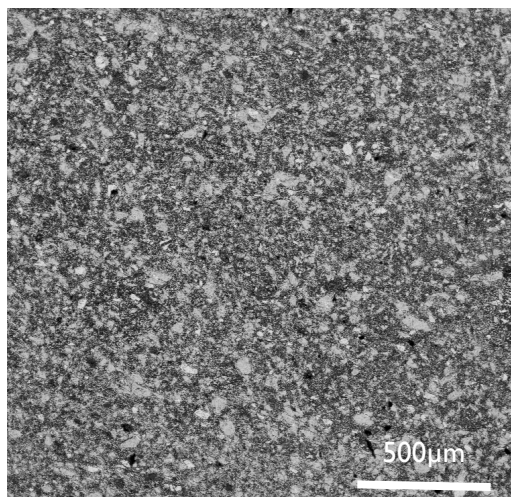


Рисунок 97. Микроструктура композитов MoSi₂ + 2,5 и 20 мас.% Si₃N₄ (кrist) при разном увеличении

3.7.4. Микротвердость

В таблице 33 приведены данные микротвердости чистого горячепрессованного дисилицида молибдена (754 Нv) и композитов с двумя видами нитрида кремния и оксинитрида. Рассмотрим, как изменяется микротвердость композита с увеличением количества кристаллического нитрида кремния. Введение 1 мас.% Si₃N₄ (изометр.) повышает микротвердость до 798 Нv, однако дальнейшее увеличение добавки нитрида снижает микротвердость. Минимальное значение имеет композит с 20 мас.% Si₃N₄ (изометр.).

Образцы с добавлением висконов нитрида кремния ведут себя по-другому: 1 мас.% незначительно повышает прочность, увеличение до 2,5 мас.% нитрида приводит к значениям около 1100 Нv, увеличивая твердость композита. Композит с 5 мас.% имеет еще большую твердость до 1200 Нv.

Добавка оксинитрида кремния ведет себя схожим образом: 1 мас.% повышает микротвердость до 815 Нv, 2,5 мас.% дают явный вклад в увеличение твердости до 1120 Нv, затем идет снижение твердости при 5 мас.%, это связано с повышением пористости композита.

Таблица 33. Микротвердость композитов MoSi₂ + 1; 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Si₃N₄ и MoSi₂ + 1; 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Si₂N₂O

Образец	Si ₃ N ₄ (изометр.)		Si ₃ N ₄ (волок.)		Si ₂ N ₂ O	
	Микротвердость, ГПа	Микротвердость, Нv (по Виккерсу)	Микротвердость, ГПа	Микротвердость, Нv (по Виккерсу)	Микротвердость, ГПа	Микротвердость, Нv (по Виккерсу)
MoSi ₂	7,54± 0,73	754±73	–	–	–	–
MoSi ₂ + 1 мас.%	7,98± 0,86	798±86	7,70± 0,47	770± 47	8,15± 0,81	815± 81
MoSi ₂ + 2,5 мас.%	6,71± 0,68	671±68	10,93±0,79	1093± 79	11,18±0,86	1118± 86
MoSi ₂ + 5 мас.%	7,70± 0,96	770±96	11,83±0,79	1183± 79	7,82± 0,47	782± 47
MoSi ₂ + 10 мас.%	7,47± 0,90	747±90	–	–	–	–
MoSi ₂ + 20 мас.%	5,64± 0,96	564±96	–	–	–	–

3.7.5. Стойкость к низкотемпературному окислению

Исследование кинетики окисления подтверждает, что окисляется только поверхностный слой, так как масса резко увеличивается только на начальном этапе, затем она не изменяется, что свидетельствует об образовании защитного слоя, замедляющего диффузию кислорода в объем образца (рис.98 и 99). Независимо от вида нитрида кремния композиты показывают высокую стойкость к окислению, при этом параболические константы окисления на 2-3 порядка ниже параболических констант чистого дисилицида молибдена. Значения констант окисления для всех образцов приведены в табл.7. Композиты, содержащие армирующую добавку оксинитрида, показывают схожие значения скорости окисления. Наибольшую стойкость показывает композит с добавлением 2,5 мас.% $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ его параболическая константа скорости окисления равна $1,8 \cdot 10^{-12} \text{ кг}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$, на 4 порядка ниже чистого дисилицида молибдена (рис.100).

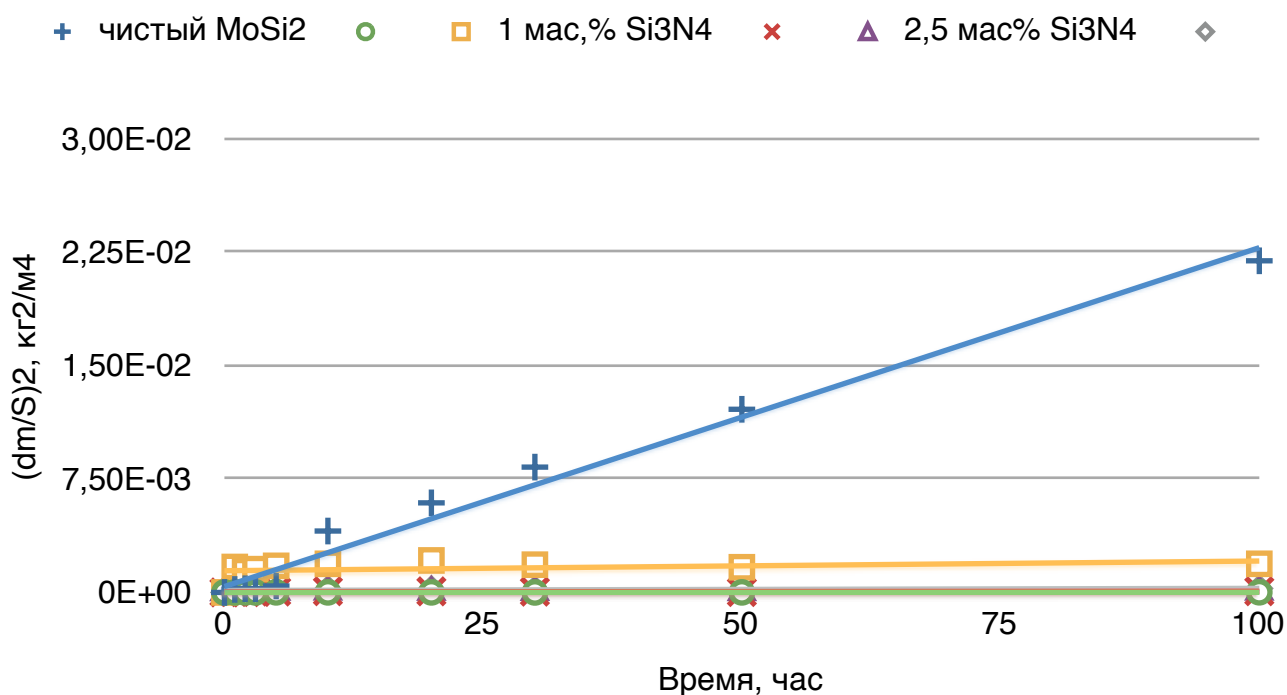


Рисунок 98. Кривые окисления композитов MoSi₂ + 1; 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Si₃N₄ (изомет.) и чистого MoSi₂ на воздухе при 750°C

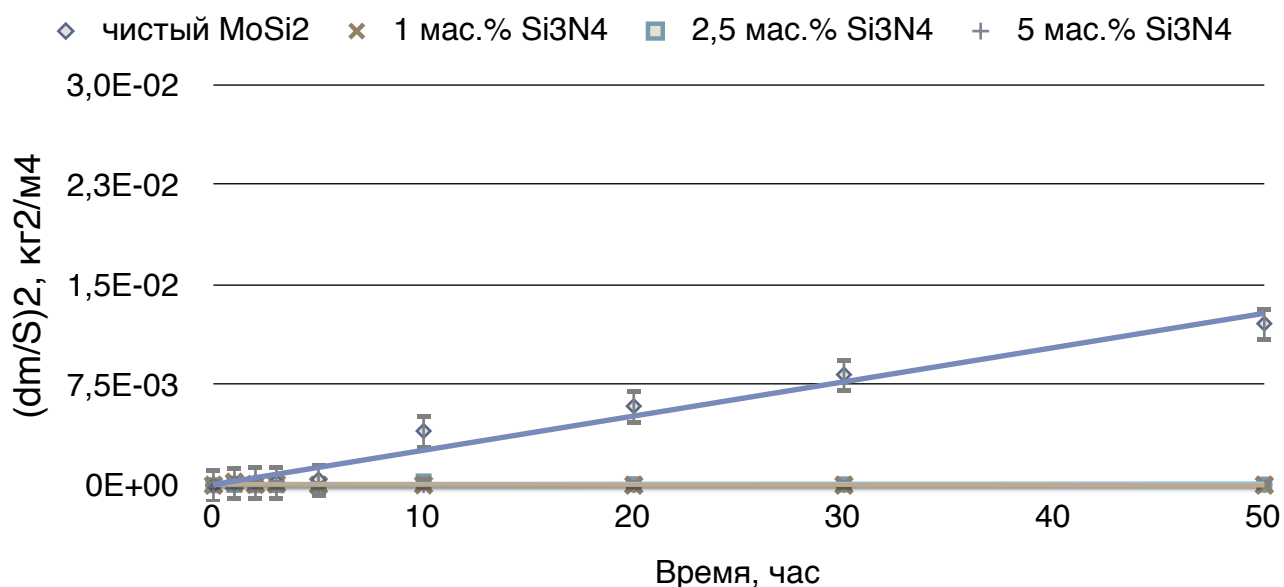


Рисунок 99. Кривые окисления композитов MoSi₂ + 1; 2,5; 5; 10 и 20 мас.% Si₃N₄ (волок.) и чистого MoSi₂ на воздухе при 750°C

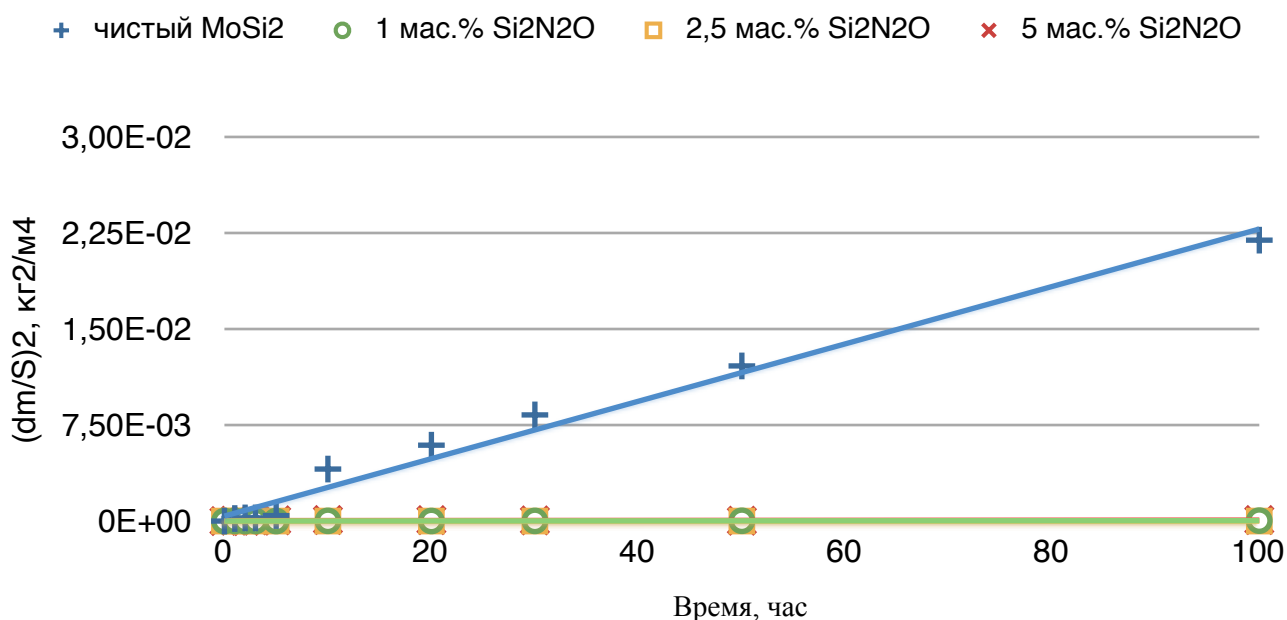


Рисунок 100. Кривые окисления композитов MoSi₂ + 1; 2,5 и 5 мас.% Si₂N₂O и чистого MoSi₂ на воздухе при 750°C

Таблица 34. Параболические константы скорости окисления композитов MoSi₂-Si₃N₄ и MoSi₂-Si₂N₂O

	MoSi ₂	1 мас.% Si ₃ N ₄	2,5 мас.% Si ₃ N ₄	5 мас.% Si ₃ N ₄
Si ₃ N ₄ (изометр.), К, кг ² /(м ⁴ *с)	6,1*10 ⁻⁸	3,1*10 ⁻¹¹	5,9*10 ⁻¹⁰	1,5*10 ⁻¹⁰
Si ₃ N ₄ (волок.) К, кг ² /(м ⁴ *с)	6,1*10 ⁻⁸	6,3*10 ⁻¹⁰	3,2*10 ⁻¹¹	2,9*10 ⁻¹¹
Si ₂ N ₂ O К, кг ² /(м ⁴ *с)	6,1*10 ⁻⁸	7,6*10 ⁻¹¹	1,8*10 ⁻¹²	1,5*10 ⁻¹⁰

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние WSi_2 в интервале от 10 до 70 мас.% на свойства композитов $MoSi_2-WSi_2$, полученных в интервале температур от 1400° до $1800^\circ C$. Установлена экстремальная зависимость предела прочности при изгибе от концентрации WSi_2 . Максимальный предел прочности наблюдается при содержании в композите 30 мас.% WSi_2 . Показано, что характер распределения WSi_2 влияет на свойства композитов. Наблюдается прирост предела прочности до 15% для композитов, полученных из порошков твердых растворов $Mo_{1-x}W_xSi_2$ синтезированных СВС-методом из Mo , W и Si , относительно композитов полученных твердофазным синтезом $MoSi_2$ и WSi_2 .

2. Установлено, что использование Al-органического связующего для получения керамики $MoSi_2$ и $MoSi_2-WSi_2$ приводит к увеличению предела прочности при изгибе до 245 МПа и повышению стойкости к низкотемпературному окислению в интервале температур от 500° до $750^\circ C$, благодаря уменьшению пористости и увеличению относительной плотности композита. Определены параболические константы окисления композитов, K [$кг^2/м^4*с$]: $Mo_{0,7}W_{0,3}Si_2 + 5 \text{ мас.}\% Al_2O_3 = 8,9E-9$.

3. Изучено влияние морфологии зерен порошков нитрида кремния на свойства композитов горячего $MoSi_2-Si_3N_4$, получены композиты с содержанием от 1 до 20 мас.% Si_3N_4 . Изучены прочность и низкотемпературное окисление образцов на воздухе при $750^\circ C$. Определены параболические константы окисления композитов, K [$кг^2/м^4*с$]: чистый $MoSi_2 = 6,1E-08$; 1 мас.% $Si_3N_4 = 3,09E-11$; 2,5 мас.% $Si_3N_4 = 1,49E-10$; 10 мас.% $Si_3N_4 = 5,81E-11$; 20 мас.% $Si_3N_4 = 4,06E-10$. Установлено, что применение нитрида кремния волокнистой структуры приводит к повышению предела прочности композита $MoSi_2-Si_3N_4$ до 400 МПа, прочность образцов при использовании равноосных кристаллитов Si_3N_4 составляет не более 170 МПа.

Список литературы

- 1) Geasin Savin, Rao R.R., Ramasesha S.K. «Fabrication of molybdenum disilicide components by slip casting» // *Materials letters*, (2002), V57, P. 43-47
- 2) Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М., «Силициды» // М., Металлургия, (1979) стр. 188-196.
- 3) Meschter P.J., «Low Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide» // *Metall.Trans. A*, (1992), V.23A, № 6, P. 1763–1772.
- 4) McKamey C.G., Totorelli P.F., DeVan J.H., Carmichael C.A., «A Study of Pest Oxidation in Polycrystalline MoSi₂» // *J. Mater. Res.*, 1992, V.7, № 10, P. 2747–2755.
- 5) Gokhale A.B., Abbaschian G.J. «The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) system» // *J. Phase Equilibria*, (1991), V. 12, № 4, P. 493- 498.
- 6) Г.В. Самсонов «Силициды и их применение в технике» // Киев, Изд-во Акад. Наук УССР, (1959), стр. 433.
- 7) S. Melsheimer «Oxidationsverhalten der Disilizide TiSi₂ und MoSi₂ als struktur und beschichtungswerkstoffe bei hohen temperaturen», (1996) Doctoral Dissertation
- 8) A.W. Searcy, A.G. Thorp, «Thermodynamic modeling and first-principles calculations of the Mo–O system» // *J.Phys.Chem.*, (1960), V.4, №10, P. 1539-1545.
- 9) Кочержинский Ю.А., Кулик О.Г., Шишкин Е.А. и др., «Высокотемпературные фазовые равновесия в системе молибден — вольфрам — углерод» // *ДАН СССР*, (1973), т. 212, №3, стр.642-643.
- 10) Максимов В.А., Шамрай Ф.И., «Диаграмма состояния системы молибден — вольфрам — бор» // «Изв. АН СССР. Неорг.матер.», (1969), т.5, №6, стр.1136-1141.
- 11) Kieffer R., Schob O., Nowotny H., Benesovsky F., «Untersuchungen in den Dreistoffen: Cr-W-Si und Mo-W-Si» // *Monatsh.Chem.*, (1962), V.93, №2, P. 517-521.
- 12) Верхоглядова Т.С., Вивчар О.И., Гладышевский Е.И. «Диаграммы состояния систем рутения с различными элементами» // *Ж. Порошковая металлургия*, (1966), №4, стр. 69-73.
- 13) B.K. Yen, T. Aitawa, J. Kihara, N. Sakakibara «Reaction synthesis of refractory disilicides by mechanical alloying and shock reactive synthesis techniques» // *Mater. Sci. Eng. A* 239-240 (1997) 515–521.
- 14) B.K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara «Synthesis and formation mechanisms of molybdenum silicides by mechanical alloying» // *Mater. Sci. Eng. A* 220 (1996) P. 8–14.
- 15) D.M. Shah, D.L. Anton, in: R. Darolia, et al. (Eds.) «Structural Intermetallics» // TMS, Warrendale, PA, (1993), P. 755–764.
- 16) J. Short, J. Kajuch, J.J. Lewandowski, In: J.A. Graves, R.R. Bowman, J.J. Lewandowski, (Eds.), «Intermetallic Matrix Composites III» // *MRS Symp. Proc. 350*, MRS, Pittsburgh, PA (1994) P. 285 – 289.
- 17) T.C. Lu, Y.G. Deng, C.G. Levi, R. Mehrabian, In: M.N. Gungor, E.J. Lavernia, S.G. Fishman, (Eds.) «Advanced Metal Composites for Elevated Temperatures» // *ASM*, (1991) P. 11–19.
- 18) F. Ye, R.J. Lederich, W.O. Soboyejo, in: W.O. Soboyejo, T.S. Srivatsan, H.L. Fraser (Eds.), «Deformation and Fracture of Ordered Intermetallic Alloys III» // TMS, Warrendale, PA, (1996), P. 457–472.
- 19) D.E. Alman, N.S. Stoloff «The elevated temperature compressive behavior of a MoSi₂20v% Nb aligned fibrous composite» // *Scripta Metallurgica et Materialia*, (1994), V. 30, 2, P. 203-208.
- 20) S. Augustin, M. Broglio, P. Lipetzky, N.S. Stoloff, M. Nazmy, «Proc. 21st Annual Conf. On Composites» // *Advanced Ceramics, Materials and Structures*, Cocoa Beach, FL, Jan. (1997).
- 21) L.-C. Chen, N. Bahtishi, R. Lederich, W. Soboyejo, In: J.A. Graves, R.R. Bowman, J.J. Lewandowski, (Eds.) // *Intermetallic Composites III*, MRS Symp. Proc. 350, MRS, Pittsburgh, PA, (1994), P. 183–188.

- 22) D.E. Alman, N.S. Stoloff, In: D.B. Miracle, D.L. Anton, J.A. Graves, (Eds.), «Intermetallic Matrix Composites II» // MRS. Symp. Proc. 273, MRS, Pittsburgh, PA, (1992), P. 247 – 252.
- 23) K. Badrinarayanan, A.L. McKelvey, K.T. Venkateswara Rao, R.O Ritchie «Fracture and fatigue-crack growth behavior in ductile-phase toughened molybdenum disilicide: effects of niobium wire vs. particulate reinforcements» // Metall. Trans. A 27A (1996) P. 3781 – 3792.
- 24) D.E. Alman, J.A. Hawk, A.V. Petty, Jr., In: J.A. Graves, R.R. Bowman, J.J. Lewandowski, (Eds.) «Intermetallic Matrix Composites III» // MRS Symp. Proc. 350, MRS, Pittsburgh, PA, (1994) P. 195 – 200.
- 25) H.E. Deve, C.A. Weber, M. Maloney «On the toughness and creep behavior of fiber reinforced MoSi₂ intermetallics» // Mater. Sci. Eng. A153 (1992) P. 668–675.
- 26) M.G. Hebsur, In: J.A. Graves, R.B. Bowman, J.J. Lewandowski, (Eds.), «Intermetallic Matrix Composites III» // MRS Sym. Proc. 350, MRS, Pittsburgh, PA, (1994), P. 177–182.
- 27) R.G. Castro, J.R. Hellmann, A.E. Segall, D.L. Shellman, In: C.L. Briant et al., (Eds.) «High Temperature Silicides and Refractory Metal Alloys» // MRS Symp. Proc. 322, MRS, Pittsburgh, PA (1994) P. 81–86.
- 28) Robert W. Kowalik, Mohan G. Hebsur «Cyclic oxidation study of MoSi₂–Si₃N₄ base composites» // Mater. Sci. Eng. A, V 261 (1999) P. 300-303.
- 29) A.C. Lilly, S.C. Deevi, Z.P. Gibbs, «Electrical properties of iron aluminides» // Mater. Sci. Eng. A, V 258 (1998) P. 42-49.
- 30) Г.В. Самсонов «Тугоплавкие бориды и силициды» // Киев, «Наукова думка», (1977), стр. 164.
- 31) Т.Я. Коновалова «Силициды» // М. Metallургия, (1986) стр. 254
- 32) S.V. Raj, R.D. Noebe, «Low temperature creep of hot-extruded near-stoichiometric NiTi shape memory alloy part II: Effect of thermal cycling» // Mater. Sci. Eng. A (2013), V. 581, P. 154-163.
- 33) J.H. Schneibel, C.T. Liu, L. Heatherly, M.J. Kramer «Assessment of Processing Routes and Strength of a 3-Phase Molybdenum Boron Silicide (Mo₅Si₃-Mo₅Si₂-Mo₃Si)» // Scripta Mater. (1998), V. 38, Iss. 7, P. 1169–1176.
- 34) A. J. Thom, E. Summers, M. Akinc, «Oxidation behavior of extruded Mo₅Si₃B_x–MoSi₂–MoB intermetallics from 600–1600°C» // Intermetallics, (2002), V. 10, Iss. 6 P. 555-570.
- 35) H. Nowotny, E. Dimakopoulou, H. Kudielk, Mh., «Effect of Nb and W substitutions on the stability of the A15 Mo₃Si phase» // Chem. 88 (1957) P. 180-188
- 36) J. Pan, «Fabrication and characterization of SiC/MoSi₂ composites» // Mater. Sci. Eng. A, (1992) V. 244, Iss. 2, P. 191–198.
- 37) J.P.A. Lo'fvander, J.Y. Yang, C.G. Levi, R. Mehrabian, in: M.N. Gungor, E.J. Lavernia, S.G. Fishman (Eds.) «Advanced Metal Composites for Elevated Temperatures» // ASM, Materials Park, OH, 1991, P. 1–10.
- 38) K. Niihara, Y. Suzuki, «High Temperature Structural Silicides Conf.» V 54 (2002) P. 123-127.
- 39) G. Agarwal, W. Lin, R.F. Speyer, In: C.L. Briant et al., (Eds.) «High Temperature Silicides and Refractory Alloys» // MRS Symp. Proc. 322, MRS, Pittsburgh, PA, (1994) P. 297–302.
- 40) S.M.L. Sastry, R. Suryanarayanan, K.L. Jerina, «Consolidation and mechanical properties of MoSi₂-based materials» // Mater. Sci. Eng. A, (1995), V. 192-193, Part 2, P. 881–890.
- 41) H.F. Fischmeister, E. Arzt «Densification of powders by particle deformation» // Powder Metall. 26 (1983) P. 82–88.
- 42) M.F. Ashby The deformation of plastically non-homogeneous materials» // Philosophical Magazine, V. 21 (1970) P. 399–424.
- 43) Christophe Gras, Eric Gaffet, Fre'de'ric Bernard, «Combustion wave structure during the MoSi₂ synthesis by Mechanically-Activated Self-propagating High-temperature Synthesis (MASHS): In situ time-resolved investigations» // Intermetallics, (2006), V.14, P. 521–529.

- 44) Gao Jian-Ying, Jiang Wan, Wang Gang, «Self-propagating high-temperature synthesis of MoSi₂» // *Kexue Yu Gongyi, Kailua*, (2005), V.13, № 6, P. 669-672.
- 45) B.K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara, N. Sakakibara, «Reaction synthesis of refractory disilicides by mechanical alloying and shock reactive synthesis techniques» // *Mater. Sci. Eng.*, (1997), A239-240, P. 515–521.
- 46) Radhakrishnan R., Bhaduri S., Henager C.H. «Synthesis of Ti₃SiC₂SiC and TiSi₂SiC composites using displacement reactions in the Ti_xSi_yC system»// *Scripta Materialia*, (1996), V. 34, Iss. 12, P. 1809-1814.
- 47) S.C. Deevi, N.N. Thadhani «Reaction synthesis of high-temperature silicides» // *Mater. Sci. Eng.* A192/193 (1995) P. 604 – 611.
- 48) M.A. Meyers, Li-Hsing Yu, K.S. Vecchio «Shock synthesis of silicides—II. Thermodynamics and kinetics» // *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) P. 715 – 720.
- 49) R.V. Raman, S.V. Rele, M.J. Paskovitz «Growth of cubic and hexagonal CdTe thin films by pulsed laser deposition»// *J. Met.* 456 (1993) P. 54–55.
- 50) N.S. Stoloff, M. Broglie, «The effect of order on hydrogen embrittlement of Ni₃Fe» // *Scripta Mater.* 37 (1997) P. 329–334.
- 51) K. Monroe, S. Govindarajan, J.J. Moore, B. Mishra, D.L. Olson, J. Disain, In: C.C. Briant et al., (Eds.), «High Temperature Silicides and Refractory Alloys» // *MRS Symp. Proc.*, 322, MRS, Pittsburgh, PA, (1994) P. 113–118.
- 52) C.H. Henager Jr., J.L. Brimhall, J.P., «Synthesis of a MoSi₂SiC composite in situ using a solid state displacement reaction between Mo₂C and Si» // *Hirth, Scripta Metall.* 26 (1992) P. 585–589.
- 53) C.H. Henager Jr., J.L. Brimhall, J.P., «Synthesis of a MoSi₂–SiC composite in situ using a solid state displacement reaction» // *Hirth, Mater. Sci. Eng.* A155 (1992) P. 109 – 114.
- 54) C.H. Henager Jr., J.L. Brimhall, L.N., «Tailoring structure and properties of composites synthesized in situ using displacement reactions» // *Brush, Mater. Sci. Eng.* A195 (1995) P. 65–74.
- 55) C.H. Henager Jr., J.L. Brimhall, in: M. Singh, D. Lewis (Eds.), «In-Situ Composites Science and Technology, TMS, Warrendale» // PA, 1994, P. 61 – 80.
- 56) C.H. Henager, J.L. Brimhall, J.P. Hirth, in: R. Darolia, et al. (Eds.), «Structural Intermetallics» // TMS, Warrendale, PA, (1993), P. 799–808.
- 57) S. Jayashankar, E.N. Ross, P.D. Eason, M.J. Kaufman «Processing of MoSi₂-based intermetallics» // *Mater. Sci. Eng.* A239-240 (1997) P. 485–492.
- 58) D.E. Alman, N.S. Stoloff, «Preparation of MoSi₂SiC composites from elemental powders by reactive co-synthesis» // *Scripta Metall* 28 (1993) P. 1525–1530.
- 59) H. Doty, M. Somerday, R. Abbaschian, In: C.L. Briant, et al., (Eds.) «High Temperature Silicides and Refractory Alloys» // *MRS Symp. Proc.* 322, MRS, Pittsburgh, PA, (1994) P. 87–105.
- 60) C.H. Henager, J.L. Brimhall, J.P. Hirth, in: R. Darolia, et al. (Eds.) «Structural Intermetallics» // TMS, Warrendale, PA, 1993, P. 799–808.
- 61) F.H. (Sam)Froes, C. Suryanarayana, K. Russell, C.-G. Li, «Synthesis of intermetallics by mechanical alloying» // *Mater. Sci. Eng.* A192/193 (1995) P. 612 – 623.
- 62) D.A. Hardwick, P.L. Martin, S.N. Patanker, J.J. Lewandowski, in: R. Darolia, et al. (Eds.) «Structural Intermetallics» TMS, Warrendale, PA, 1993, P. 665–674.
- 63) R.B. Schwarz, S.R. Srinivasan, J.J. Petrovic, C.J. Maggiore, «Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying» // *Mater. Sci. Eng.* A155 (1992) P.75 – 83.
- 64) Y.S. Kim, M.R. Johnson, R. Abbaschian, M.J. Kautman, in: L.A. Johnson, D.P. Pope, J.O. Stiegler (Eds.) «High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV» // MRS, Pittsburgh, PA, 1991, P. 839 – 845.

- 65) M.T. Kush, J.W. Holmes, R. Gibala, In: J.A. Graves, R. Bm. Bowman, J.J. Lewandowski, (Eds.) «Intermetallic Composites III» // MRS Symp. Proc. 350, MRS, Pittsburgh, PA, (1994) P. 189–194.
- 66) Stuart A. Maloy, John J. Lewandowski, Arthur H. Heuer, John J. Petrovic «Effects of carbon additions on the high temperature mechanical properties of molybdenum disilicide» // Materials Science and Engineering: A, (1993), V. 155, P. 159-163.
- 67) S. Zhang, Z.A. Munir // J. Mater. Sci. 26 (1991) P. 3685-3690.
- 68) R.M. Aikin, in: R. Darolia, et al. (Eds.) «Structural Intermetallics» // TMS, Warrendale, PA, 1993, P. 791–797.
- 69) R.M. Aiken «Strengthening of discontinuously reinforced MoSi₂ composites at high temperatures» // Mater Sci. Eng. A, (1992), V.155 P. 121–133.
- 70) S. Sampath, H. Herman, In: C.L. Briant et al., (Eds.), «High Temperature Silicides and Refractory Alloys» // MRS Symp. Proc. 322, MRS, Pittsburgh, PA, (1994) P. 71–79.
- 71) R.G. Castro, J.R. Hellmann, A.E. Segall, D.L. Shellman, In: C.L. Briant et al., (Eds.), «High Temperature Silicides and Refractory Metal Alloys» // MRS Symp. Proc. 322, MRS, Pittsburgh, PA (1994) P. 81–86.
- 72) D.E. Lawrynovicz, J. Wolfenstine, E.J. Lavernia, S.R. Nutt, D.E. Bailey, A. Sickinger, A.M. Hirt, In: J.A. Horton et al. (Eds.), «High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI MRS» // Symp. Proc., 364 (2), MRS. Pittsburgh, (1995), P. 923–930.
- 73) S. Van Dyck, L. Delaey, L. Froyen, L. «Buekenhout» // Intermetallics 5 (1997) P. 137–145.
- 74) D.A. Hardwick, In: J.A. Graves, R.B. Bowman, J.J. Leandowski, (Eds.) «Intermetallic Matrix Composites III» // MRS Symp. Proc. 350, MRS, Pittsburgh, PA, (1994) P. 165–176.
- 75) U. Ramamurty, S. Suresh, J.J. Petrovich, «Effect of carbon addition on elevated temperature
- 76) crack growth resistance in (Mo,W) Si₂ SiCp composite» // J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) P. 2681–2688.
- 77) R. G. Castro, R. W. Smith, A. D. Rollett and P. W. Stanek, «Ductile Phase Toughening of Molybdenum Disilicide by Low Pressure Plasma Spraying» // Mat. Sci.Eng., A, (1992), V. 155, P. 101-108.
- 78) B.P. Bewlay, M.R. Jackson, H.A. Lipsitt, in: N.S. Stoloff, R.H. Jones (Eds.) «Processing and Design Issues in High Temperature Materials» // TMS, Warrendale, PA, (1996), P. 247–262.
- 79) M.J. Strum, G.A. Henshall, B.P. Bewlay, J.A. Sutliff, M.R. Jackson, In: C.L. Briant et al., (Eds.) «High Temperature Silicides and Refractory Alloys» // MRS Symp. Proc. 322, MRS, Pittsburgh, PA (1994) P. 511 – 516.
- 80) B.P. Bewlay, H.A. Lipsitt, M.R. Jackson, W.J. Reeder, J.A. Sutliff, «Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys» // Mat. Sci.Eng., A, V. 192–193, Part 2, Iss. 28, P. 534-543.
- 81) Самсонов Г.В., Винницкий И.М., «Тугоплавкие соединения» // М., Metallurgy, (1976) стр. 296.
- 82) Лященко А.Б., Мельничук П.И., Францевич И.Н., «Порошковая металлургия» // М.: Metallurgy, 1961, №5, стр. 10-13.
- 83) Г.В. Самсонов «Силициды и их применение в технике» // Киев, Изд-во Акад. Наук УССР, (1959) стр. 175.
- 84) Л.А. Дорина «Силициды их использование в технике» // М., Metallurgy (1990) стр. 355.
- 85) Кочержинский Ю.А., Кулик О.Г., Шишкин Е.А. и др., «Диаграмма состояния системы титан — кремний» // ДАН СССР, (1973), Т. 212, №3, стр. 642-643.
- 86) «Силициды» Сб. науч. тр. // Киев: ИПМ АН УССР, (1986), стр. 150
- 87) S. Melsheimer, «Mechanisms of Vision in Invertebrates» // Doctoral Dissertation, Technical University of Aachen, (1996), P. 247.

- 88) Y. Q. Liu, G. Shao, P. Tsakiroopoulos, «On the oxidation behaviour of MoSi₂» // *Intermetallics* (2001), 9 P. 125-129.
- 89) T. C. Chou, T. G. Ninh «Freezing Segregation in Alloys» // *J. Mater. Res.* 1993, 8, P. 214-220.
- 90) K. Bundschuh, Doctoral Dissertation, Technical University of Aachen, (1998).
- 91) E. Fitzner, «Plansee-Seminar» // *Reutte/Tirol* (1956), P. 56.
- 92) P. I. Glushko, G. I. Postovard, N. S. Pugachev, S. F. Dudnik, V. P. Podtykan «Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices» // *Prot. Met.* (1977), 13, P. 187-193.
- 93) D. A. Berztiss, R. R. Cerchiara, E. A. Gulbransen, F. S. Petit, G. H. Meier, «Oxidation of MoSi₂ and comparison with other silicide materials» // *Mat. Sci. Eng.* (1992), A155, P. 165-170.
- 94) G. W. Samsonow, W. A. Lawrenko, L. A. Glebow «A theory of the electrical properties of liquid metals» // *Rev. int. Htes. Temp. et Refract.* (1974), V. 11, P. 205-212.
- 95) P. I. Glushko, G. I. Postovard, N. S. Pugachev, S. F. Dudnik, V. P. Podtykan «Conduction in non-crystalline materials» // *Prot. Met.* (1977), 13, P. 187-197.
- 96) R. W. Bartlett, J. W. McCamont, P. R. Gage «Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides» // *J. Am. Ceram. Soc.* (1965), 48, P. 551-558.
- 97) R. W. Bartlett, P. R. Gage «Institute of Metals Division - Diffusion Kinetics Affecting Formation of Silicide Coatings on Molybdenum and Tungsten (TN)» // *Transactions of the Met. Soc. of AIME* (1965), 233, P. 968-978.
- 98) E. J. Opila, J. L. Smialek, R. C. Robinson, D. S. Fox, N. S. Jacobson «SiC Recession due to SiO₂ Scale Volatility Under Combustor Conditions, Part II: Thermodynamics and Gaseous Diffusion Model» // *J. Am. Ceram. Soc.* (1999), 82, P. 1826-1833.
- 99) J. L. Smialek and N. S. Jacobson, «Mechanisms of Strength Degradation for Hot Corrosion of a-SiC» // *J. Am. Ceram. Soc.*, (1986), 69, P. 741-752.
- 100) Y. Suzuki, P. E. D. Morgan, K. Niihara «6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines» (1997), P.365 - 370.
- 101) R. Suryanarayanan, S. M. L. Sastry, K. L. Jerina «Consolidation of molybdenum disilicide based materials by hot isostatic pressing (HIP): comparison with models» // *Acta Metall. Mater.* (1994), 42, P. 3741-3752.
- 102) P. J. Meschter «Thermodynamic Stability of Transition-Metal Silicide / Refractory Ceramic Mixtures. Interfaces in Metal-Ceramics Composites (Proceedings)» // *The Minerals, Metals & Materials Society*, (1989), Pennsylvania, USA.
- 103) P. J. Meschter «Oxidation of MoSi₂TiB₂ and MoSi₂Al₂O₃ mixtures» // *Scripta Metallurgica et Materialia* (1991), 25, P. 1065-1077.
- 104) H. Wiedemeier, P. Siemers, U. Gaur, B. Wunderlich, «Heat capacity measurements of GcS, GcSc and GcTe» // *Thermochimica Acta*, (1978), V. 27, P. 223-231.
- 105) A. K. Vasudevan, J. J. Petrovich «A comparative overview of molybdenum disilicide composites» // *Mat. Sci. Eng. A*, (1992), V. 155, P. 1-17.
- 106) K. Vedula, F. Lisy, «PM '90. PM Into the 1990's International Conference on Powder Metallurgy» // *The Institute of Metals, London, UK*, (1990), P. 548-555.
- 107) K. Kurokawa, M. Ube, J. Kuchino, H. Takahashi, «Proceedings of the 14th International Corrosion Congress (ICC)» // *Cape Town, South Africa, Sep./Okt.* (1999), P. 202-213.
- 108) R. Mitra, V. V. Rama Rao, Y. R. Mahajan «Effect of Nb on the transformation kinetics of low carbon (manganese) steel during deformation of undercooled austenite» // *Materials Science and Technology*, (1997), 13, P. 415-424.
- 109) A. Newman, S. Sampath, H. Herman, «Proceedings of the Conference on Processing and Design Issues in High Temperature Materials» // *Davos, Switzerland, 19 – 24 May* (1996), P. 403-408.

- 110) S. Lohfeld and M. Schuetze «Oxidation behaviour of particle reinforced MoSi₂ composites at temperatures up to 1700°C» Part I: Literature review // *J. Materials and Corrosion*, (2005), 56, №2, P. 93-97.
- 111) Josein F.A., «Microstructural Development of Protective Al₂O₃ Scales» // *Revue de Chem. Minerale*, (1964), V.1, P. 91-98.
- 112) <http://www.sentrotech.com/custom.php>.
- 113) Rubish O., Buchner E. «Cyclic Oxidation of Superalloys» // *Electrowärme*, (1963), Bd.51, P. 512-518.
- 114) Stefan Köbel, Juliane Plüschke, Ulrich Vogt, Thomas J. Graule., «MoSi₂ – Al₂O₃ electroconductive ceramic composites» // *Ceramics International*, (2004), V. 30, P. 2105–2110.
- 115) Zhang H., Chen P., Wang M., Liu X., «Room Temperature Mechanical Properties of WSi₂/MoSi₂ Composites» // *Rare Metals*, (2002), V. 21, № 4, P. 304-313.
- 116) Meng Mianwu, Liu Xinyu, «Strengthening and toughening mechanism of rare earth/MoSi₂ composites» // *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng*, (2006), V. 35, № 8, P. 1235-1238.
- 117) Zhang H., Wang D., Chen S., Liu X., «Toughening of MoSi₂ Doped by La₂O₃ Particles» // *Materials Science and Engineering A*, (2003), V. 345(1-2), P. 118-127.
- 118) Liu Xinyu, Meng Mianwu, «Relationship between sintering technology and mechanical properties of MoSi₂-X% (wt.) La₂O₃ composites» // *Jinshu Rechuli*, (2005), V. 30 (10), P. 56-59.
- 119) Ye F., Lederich R.J., Soboyejo W.O., in: Soboyejo W.O., Srivatsan T.S., Fraser H.L., «Deformation and Fracture of Ordered Intermetallic Alloys III» // *TMS*, Warrendale, PA, (1996), P. 457–472.
- 120) Shaw L., Abbashian R., «Toughening of MoSi₂ with Niobium Metal—Effects of Morphology of Ductile Reinforcements» // *J. Mater. Sci.*, (1995), V. 30, P. 849–854.
- 121) Zhang Xiaoli, Feng Yaorong, Jin Zhihao, Zhao Wenzhen, Lu Zhenlin, Huo Chunyong, «The effect of 15 wt% Mo addition on the microstructure and mechanical properties of MoSi₂ composite» // *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng*, (2006), V. 35(9), P. 1453-1456.
- 122) Petrovic J.J., «Toughening Strategies for MoSi₂-Base High Temperature Structural Silicides» // *Intermetallics*, (2000), V. 8, P. 1175–1182.
- 123) Ma Q., Yang Y., Kang M., Xue Q., «Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Pressed MoSi₂-Matrix Composites Reinforced with SiC and ZrO₂ Particles» // *Compos. Sci. Technol.*, (2001), V. 61, P. 963–969.
- 124) Fei You-jing, Xu Jin-fu, Zhang Ya-fei, Zhang Xue-bin, «Microstructure and mechanical properties of MoSi₂ matrix composites reinforced with ZrO₂ and Si₃N₄ particles» // *Fenmo Yejin Gongye*, (2007), V. 17(5), P. 23-28.
- 125) Sciti D., Celotti G., Pezzotti G., Guicciardi S., «On the toughening mechanisms of MoSi₂ reinforced Si₃N₄ ceramics» // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, (2007), V. 86(2), P. 243-248.
- 126) Subrahmanyam J., Mohan R. «Combustion synthesis of MoSi₂WSi₂ alloys» // *Mater Sci Eng.*, (1994), A183, P. 205–210.
- 127) Schwarz R.B., Srinivasa S.R., Petrovic J.J., et al. «Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying» // *Mater Sci Eng.*, (1992), A155, P. 75–83.
- 128) 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.
- 129) Zhang H., Chen P., Yan J., Tang S., «Fabrication and wear characteristics of MoSi₂ matrix composite reinforced by WSi₂ and La₂O₃», *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, (2004), V. 22, P. 271–275.
- 130) Zhang H., Chen P., Tang S., «Synthesis and Mechanical Properties of La₂O₃-WSi₂/MoSi₂ Composites, *Journal of Advanced Materials*» // *Special Edition No. 1*, (2006), P.77-81.

- 131) Meschter P.J., «Low Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide» // Metall. Trans. A, (1992), V. 23A (6), P. 1763–1772.
- 132) Лукин Е.С., Андрианов Н.Т., «Технический анализ и контроль производства керамики» // М., Стройиздат, (1975) стр. 204.
- 133) 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.
- 134) Schlichting J. «Molybdenum as Component of Modern High Temperature Composite» // High Temp. - High Pressures, (1978), 10, P. 241 - 269.
- 135) Vasudevan A.K. and Petrovic J.J., «A Comparative Overview of Molybdenum Disilicide Composites» // Mater. Sci. Eng., 1992, A155, P. 1 - 17.
- 136) Maruyama T., Yanagihara K. «High Temperature Oxidation and Peeling of Mo(Si,Al)₂» // Mater. Sci. Eng., (1997), A239-240, P. 828-841.
- 137) Kurosawa K., Houzumi H., Saeki I., Takahashi H. «Low Temperature Oxidation of Fully Dense and Porous MoSi₂» // Mater. Sci. Eng., (1999), A261, P. 292-299.
- 138) Толчен А.В., Лопушан В.И., Клещев Д.Г. «Химические превращения альфа-Al(OH)₃ при термообработке в замкнутом объеме», Неорг. матер. 2001, Т. 37, №12, стр. 1493-1496.
- 139) Стороженко П.А., Цирлин А.М., Губин С.П. и др. «Новые бескислородные предкерамические полимеры – нанометаллополикарбосиланы и нано-размерные наполнители – уникальные материалы для повышения прочности и окислительной стойкости углеграфитов и стабилизации высокопрочной и высокотемпературной керамики» // Мембраны. Серия. Критические технологии. (2005), №4 (28), стр. 68-74.
- 140) Стороженко П.А., Цирлин А.М., Щербакова Г.И. и др. «Бескислородные предкерамические нано-металлополимеры для получения компонентов высокопрочных, термостойких и окислительноустойчивых керамических композиционных материалов ракетно-космической техники» // Под ред. Берлина А.А., Ассорского И.Г. Космический вызов XXI века. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники. Москва. Торус Пресс, (2007), Т. 3, стр 32-40.
- 141) Гельд П. В., Сидоренко Ф.А., «Силициды переходных металлов четвертого периода» // М., Металлургия, (1971), стр. 273.
- 142) Гнесин Б.А., Гуржиянц П.А., Борисенко Е.Б. «Использование в композиционных материалах и некоторые свойства эвтектик (Mo,W)₅Si₃-(Mo,W)Si₂» // Неорганические материалы, (2003), т.39, №7, стр. 827-836.
- 143) Гнесин И.Б. «Экспериментальное исследование структуры и свойств твердых растворов силицидов молибдена и вольфрама и их применение» // Автореферат дисс. диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Институт физики твердого тела РАН. Черногловка. (2009). стр. 24
- 144) Горшков В.А., Юхвид, В.И., Милосердов П.А. Закономерности автоволнового синтеза силицидов в системе Mo–W–Si. Журнал Неорганические материалы, 2010, Т 10 стр. 25-32.
- 145) Гнесин Б.А., Гуржиянц П.А., Патент РФ № 2160790, «Композиционный жаропрочный и жаростойкий материал» // Бюллетень №35, (2000).
- 146) Гнесин Б.А., Гнесин И.Б. «Возможности получения высокотемпературных защитных покрытий РеСИК и РеСИКОТ на углеродных материалах» // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения» 26-27 июня 2007, ГНЦ ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», М., (2007), стр. 93-94.

- 147) Bundschuh K., Schütze M. «Materials for temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres» Part I: Basic considerations on materials selection // *Materials and Corrosion, Werkstoffe und Korrosion*. (2001), Vol. 52, Issue 3, P. 204-212.
- 148) Bundschuh K., Schütze M. «Materials for temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres» Part II: Experimental results on the oxidation of MoSi₂ composites and coated RSiC // *Materials and Corrosion, Werkstoffe und Korrosion*. (2001), Vol. 52, Issue 4, P.268-282.
- 149) Lohfeld S., Schütze M., Böhm A., Güther V., Rix R., Scholl R. «Oxidation behaviour of particle reinforced MoSi₂ composites at temperatures up to 1700°C» Part I: Literature review. // *J. Materials and Corrosion*, (2005), 56, No. 2, P. 250–258.
- 150) Lohfeld S., Schütze M., Böhm A., Güther V., Rix R., Scholl R. «Oxidation behaviour of particle reinforced MoSi₂ composites at temperatures up to 1700°C» Part II: Initial screening of the oxidation behaviour of MoSi₂ composites // *Materials and Corrosion*. (2005), Vol. 56, Issue 3, P.149-158.
- 151) Klemm H., Schubert C. «Silicon Nitride/Molybdenum Disilicide Composite with Superior Long-Term Oxidation Resistance at 1500°C» // *Journal of the American Ceramic Society*. (2001), Vol.84, Issue 10, P. 2430-2432.
- 152) 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 Si₃N₄-MoSi₂ composites» // *A. Materialia*. (2007). V55. P. 2875–2884.
- 153) Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, G. Blugan, P. Kocher, J. Kuebler «MoSi₂-Si₃N₄ composites: Influence of starting materials and fabrication route on electrical and mechanical properties» // *Journal of the European Ceramic Society*. (2009) № 29. P. 2053–2060.
- 154)M. C. Kushan, Y. Uzunonut, S. C. Uzgur, F. Diltemiz «Potential of MoSi₂ and MoSi₂-Si₃N₄ Composites for Aircraft Gas Turbine Engines» // *Turkey Recent Advances in Aircraft Technology* (2012) P. 98-116.