

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ ЖАРОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМАХ $\text{MoSi}_2\text{Me}^d\text{B}_2$

В группе бескислородных соединений на основе переходных металлов металлоподобные дисилициды  $\text{Me}^d\text{Si}_2$  [1] и дибориды  $\text{Me}^d\text{B}_2$  [2] не являются фазами внедрения подобно  $\text{Me}^d\text{C}$  или  $\text{Me}^d\text{N}$ , а образуют специфические гексагональные сетки из атомов В и Si «слоистой» структуры, возникновение которых связано с тем, что атомные размеры В и Si превосходят таковые у С и N, а электронное строение В и Si позволяет образовывать  $sp^2$ -связи, реализующиеся в сетках и ответственные за возникновение взаимодействия В-В и Si-Si в этих соединениях. В кислородсодержащей среде в поверхностном слое детали из этих соединений возникает смесь оксидов  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Me}^d\text{O}_n$  или  $\text{SiO}_2 * \text{Me}^d\text{O}_n$ , которые образуют стеклообразные слои-плёнки при соответствующих температурах, защищающие внутренний объём от окисления. Плёнки на основе  $\text{B}_2\text{O}_3$  проявляют защитный эффект до 1100-1200°C, а на основе  $\text{SiO}_2$  — до 1800°C. Известно, что на основе  $\text{Mo(W)Si}_2$  созданы нагреватели для эксплуатации их в окислительной среде до  $T \approx 1800^\circ\text{C}$ . Их применение осуществляется по специальным режимам, не рекомендуется их длительная эксплуатация при  $T \approx 1200^\circ\text{C}$  в связи с кристаллизацией защитной стеклообразной плёнки и потерей этой важной функции. Созданием в поверхностном слое более сложной оксидной системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Me}^d\text{O}_n$  можно регулировать защитные параметры для нужного диапазона температур. Введением высокомолекулярных диборидов можно изменить также механические характеристики гетерофазных спечённых материалов. Для рационального подбора состава планируемых керамик необходима информация о совместимости  $\text{Mo(W)Si}_2$  с  $\text{Me}^d\text{B}_2$ . Поэтому в представленной работе изложены результаты исследования закономерностей взаимодействия в системах  $\text{MoSi}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$  ( $\text{Me}^d\text{B}_2$  -  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ). Исходными веществами были порошки указанных соединений марки «Ч» производства Донецкого завода химреактивов дисперсностью 30-40 мкм. Они подвергались вибропомолу шарами из наиболее твёрдого  $\text{TiB}_2$  ( $H_v = 34,5 \text{ ГПа}$ ) до размера частиц  $d < 10$  мкм. Из этих порошков были приготовлены смеси (табл. 1-5). Учитывая существенное различие в  $T_{\text{пл}}$  ( $\Delta T \approx 1000^\circ\text{C}$ )  $\text{MoSi}_2$  и диборидов, а также известную закономерность о смещении в эвтектических системах состава эвтектики к легкоплавкому компоненту и информацию об эвтектическом характере плавления композиций  $\text{WSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  [3], составы последних были в большей части приготовлены в интервале 5-30% мол.  $\text{Me}^d\text{B}_2$ . Из смесей прессовали призматические образцы  $3 \times 3 \times 40$  мм, которые спекали в среде аргона при  $T = 1800\text{-}1900^\circ\text{C}$ . На специальной установке [4] как прямым пропусканием тока через образец осуществляли нагрев образца до  $T$  разрыва, так и косвенным нагревом от трубчатого графитового нагревателя до  $T$  каплеобразования. Температуру определяли микропирометром в отверстиях, имитирующих абсолютно чёрное тело (при прямом пропускании в центре образца, а при косвенном — в центре трубчатого нагревателя). Температуру каплеобразования принимали за температуру ликвидуса. Термообработанные «сплавы» подвергали металлографическому, рентгенофазовому анализам, определяли микротвёрдость фазовых составляющих. По фазовому составу, по данным рентгенофазового анализа все композиции были двухфазными, без фиксируемых изменений параметров элементарной ячейки; металлографически двухфазность также констатируется. Следовательно, этим подтверждается квазибинарность разрезов  $\text{MoSi}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$ , проходящих в объёме соответствующих четверных систем  $\text{Mo-Si-Me}^d\text{-B}$ . Концентрационная зависимость  $T_{\text{пл}}$  ( $T$  каплеобразования,  $T$  разрыва образца при нагреве прямым пропусканием тока) демонстрирует наличие минимума, находящегося вблизи  $T_{\text{пл}}\text{MoSi}_2$ . Это обстоятельство и специфика структуры (рис.1) закристиализованных образцов, имеющих минимальное значение температуры плавления, свидетельствуют об

эвтектическом характере диаграммы состояния, описывающей строение указанных разрезов.

**Таблица 1. Температуры плавления и свойства плавленных образцов системы MoSi<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>**

Мольные доли ω <sup>v</sup> , %		Температура плавления, °С	Микротвердость, ГПа		Количество фаз, параметры решетки
MoSi <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>		MoSi <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>	
0,95	0,05	2000	13,3	-	2; MoSi <sub>2</sub> — a=b=0,464 c=0,653
0,9	0,1	1950	-	-	2
0,87	0,13	1890	13,8(15,01) *		2
0,85	0,15	1920	-	-	2
0,8	0,2	2000	-	-	2
0,6	0,4	2190	-	-	2
0,5	0,5	2470	-	-	2
0,3	0,7	2850	-	33,7	2; TiB <sub>2</sub> — a=0,303 c=0,323

\*-аддитивная величина

**Таблица 2. Температуры плавления и свойства плавленных образцов системы MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>**

Мольные доли ω <sup>v</sup> , %		Температура плавления, °С	Микротвердость, ГПа		Количество фаз, параметры решетки
MoSi <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>		MoSi <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	
0,95	0,05	2000	13,3	-	2; MoSi <sub>2</sub> — a=b=0,464 c=0,653
0,9	0,1	1940	-	-	2
0,89	0,11	1910	13,5(14,58)*		2
0,85	0,15	1960	-	-	2
0,8	0,2	2040	-	-	2
0,6	0,4	2410	-	-	2
0,5	0,5	2580	-	-	2
0,3	0,7	2820	-	27,5	2; ZrB <sub>2</sub> - a=0,3165 c=0,355

\*-аддитивная величина

**Таблица 3. Температуры плавления и свойства плавленных образцов системы MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>**

Мольные доли ω <sup>v</sup> , %		Температура плавления, °С	Микротвердость, ГПа		Количество фаз, параметры решетки
MoSi <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>		MoSi <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>	
0,95	0,05	2000	13,3	-	2; MoSi <sub>2</sub> — a=b=0,464 c=0,653
0,93	0,07	1940	13,7(15,61)*		2
0,9	0,1	1970	-	-	2
0,85	0,15	2050	-	-	2
0,8	0,2	2150	-	-	2
0,6	0,4	2400	-	-	2
0,5	0,5	2560	-	-	2
0,3	0,7	2840	-	26,1	2; HfB <sub>2</sub> — a=0,314 c=0,347

\*-аддитивная величина

Таблица 4. Температуры плавления и свойства плавленных образцов системы  $\text{MoSi}_2\text{-NbB}_2$

Мольные доли $\omega^v, \%$		Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Микротвердость, ГПа		Количество фаз, параметры решетки
$\text{MoSi}_2$	$\text{NbB}_2$		$\text{MoSi}_2$	$\text{NbB}_2$	
0,95	0,05	2000	13,3	-	2; $\text{MoSi}_2$ - a=b=0,464 c=0,653
0,9	0,1	1970	-	-	2
0,85	0,15	1920	-	-	2
0,8	0,2	1870	13,7(15,61)*		2
0,7	0,3	2000	-	-	2
0,6	0,4	2220	-	-	2
0,3	0,7	2480	-	26,1	2; $\text{NbB}_2$ - a=0,312 c=0,326

\*-аддитивная величина

Таблица 5. Температуры плавления и свойства плавленных образцов системы  $\text{MoSi}_2\text{-TaB}_2$

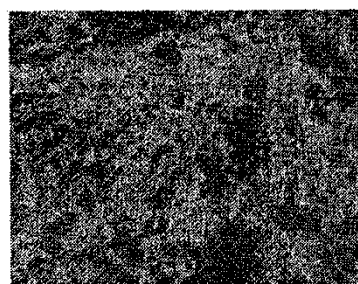
Мольные доли $\omega^v, \%$		Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Микротвердость, ГПа		Количество фаз, параметры решетки
$\text{MoSi}_2$	$\text{TaB}_2$		$\text{MoSi}_2$	$\text{TaB}_2$	
0,95	0,05	2000	13,3	-	2; $\text{MoSi}_2$ — a-b=0,464 c-0,653
0,9	0,1	1960	-	-	2
0,84	0,16	1890	13,7(15,61)*		2
0,8	0,2	1950	-	-	2
0,7	0,3	2030	-	-	2
0,6	0,4	2160	-	-	2
0,5	0,5	2520	-	-	2
0,3	0,7	2700	-	26,1	2; $\text{TaB}_2$ — a=0,310 c=0,323

\*-аддитивная величина

Как отмечалось выше, в исследуемых системах все бориды  $Me^dV_2$  существенно более тугоплавкие; самый «легкоплавкий»  $NbV_2$  имеет  $T_{пл}=3000^\circ C$ , что почти на  $1000^\circ$  превосходит  $T_{пл}MoSi_2(2020^\circ C)$ . В исследуемой группе наиболее тугоплавкий  $HfV_2$  имеет  $T_{пл}=3380^\circ C$ , т.е.  $\Delta T_{пл}\approx 400^\circ$ . Зафиксированные  $T_{эвт}$  демонстрируют для системы  $MoSi_2-NbV_2 T_{эвт}=1870\pm 30^\circ C$ , а в системе  $MoSi_2-HfV_2 T_{эвт}=1940\pm 30^\circ C$ , т.е.  $\Delta T\approx 70^\circ$ . В этих пределах находятся значения  $T_{эвт}$  для остальных изученных систем. Если учесть погрешность определения оптическим микропирометром ЛМП 014 температуры в указанном диапазоне, то можно считать, что в системах  $MoSi_2-TaV_2(TiV_2, ZrV_2)$ , в которых температуры плавления диборидов соответственно равны  $3100^\circ, 3225^\circ$  и  $3250^\circ C$ , собственно эвтектические температуры будут весьма близки с тенденцией роста в указанном ряду в пределах  $70^\circ C$ .

Набор данных о минимальных  $T_{пл}$  в указанных системах и анализ структуры закристаллизованных эвтектик позволил предложить соответствующие диаграммы состояния систем  $MoSi_2-Me^dV_2$  (рис. 2-6). Если сгруппировать информацию о представленных диаграммах состояния и представить их в виде схемы, опираясь на

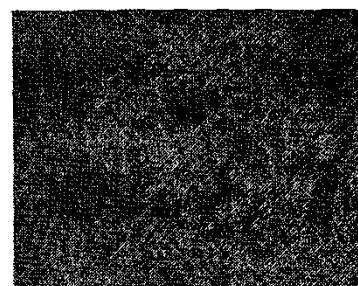
инвариантные точки ( $T_{пл}, T_{эвт}$  и состав эвтектик, рис 7), то явствует из анализа последней следующее: эвтектика с минимальным содержанием диборидной фазы реализуется в системе  $MoSi_2-HfV_2(\approx 6\%$  мол.), а с максимальным содержанием в системе  $MoSi_2-NbV_2(\approx 18-20\%$  мол.). Отложив зависимость состава эвтектики (содержание  $Me^dV_2$ ) как функцию  $T_{пл}Me^dV_2$  (рис. 8), можно из этой корреляционной зависимости определить состав эвтектики в неизученной системе  $MoSi_2-VB_2$  с  $T_{пл}$  диборида ванадия  $\approx 2750^\circ C$  - в эвтектике будет содержаться  $\approx 25\%$  мол  $VB_2$ . Аналогично устанавливается взаимосвязь  $T_{эвт}$  с  $T_{пл}$  диборидов (рис. 8), что позволяет оценить и  $T_{эвт}$  в этой системе  $=1830\pm 30^\circ C$ . Среди переходных металлов  $Me^{VI}$  хром образует диборидную фазу  $CrV_2$ , являющуюся структурным аналогом  $Me^{IV-V}V_2$  и имеющую  $T_{пл}=2200^\circ C$ , т.е. соизмеримую с  $T_{пл}Mo(W)Si_2$ . Используя установленные корреляции, для системы  $MoSi_2-CrV_2$  сделана оценка  $T_{эвт}\approx 1720^\circ C$ , а в эвтектике концентрация  $CrV_2$  составит  $\approx 40-45\%$  мол. Важным для технологии спечённых композиционных материалов является факт их реализации в эвтектических системах, - это позволяет существенно активировать процесс спекания, осуществляя последний в присутствии жидкой фазы, т.е. при  $T_{ш}>T_{эвт}$ , что для рассматриваемых систем может быть реализовано в современных печных устройствах. В эвтектических композициях активация процессов диффузионного массопереноса имеет место и при  $T_{ш}<T_{эвт}$  за счёт «контактных эффектов», реализующихся в таких системах на межфазных границах веществ с различным электронным строением. Эти межфазные диффузионные потоки ещё больше проявляются при диспергировании компонентов, обеспечивая под действием капиллярных сил ускоренное уплотнение спекаемого композита по механизму взаимного скольжения зёрен.



13 %  $TiB_2$  - 87 %  $MoSi_2$



20 %  $NbB_2$  - 80 %  $MoSi_2$



15 %  $TaB_2$  - 85 %  $MoSi_2$

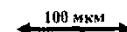


Рисунок 1. Структура закристаллизованных сплавов в системах  $MoSi_2-Me^{IV}V_2$  X400.

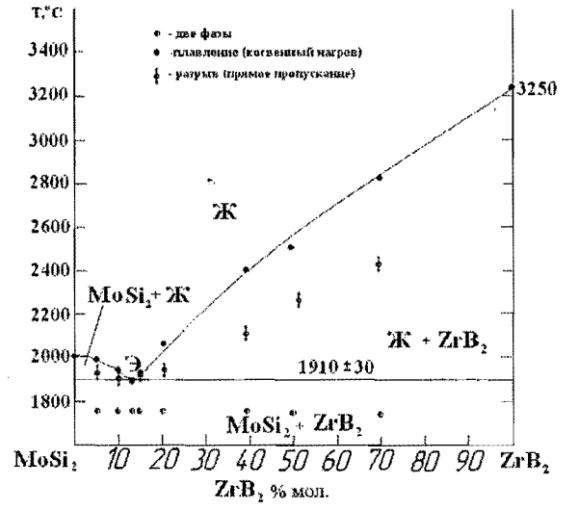
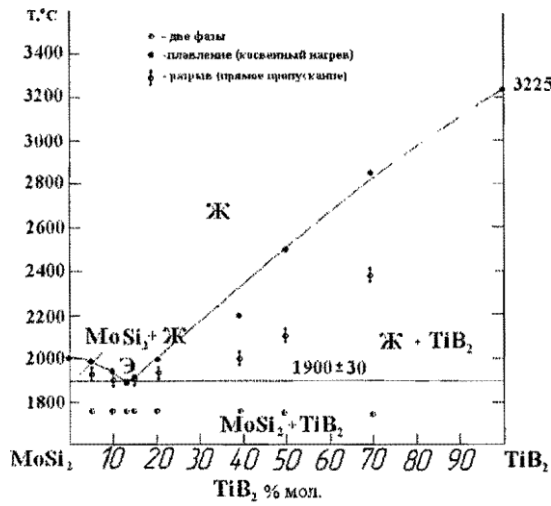


Рисунок 2. Политермический разрез системы MoSi<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>. Рисунок 3. Политермический разрез системы MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>.

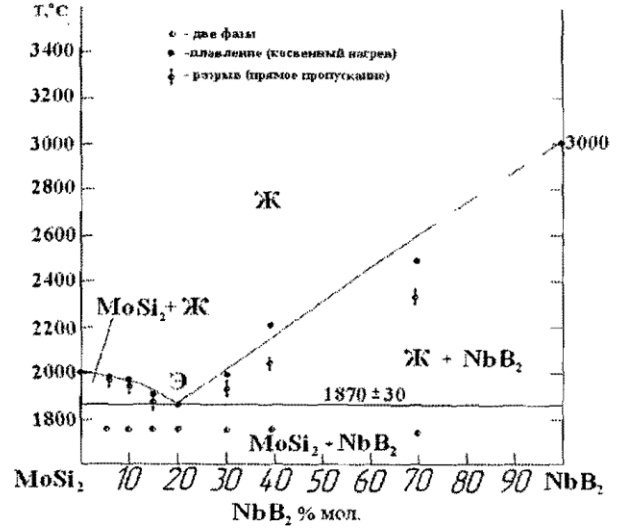
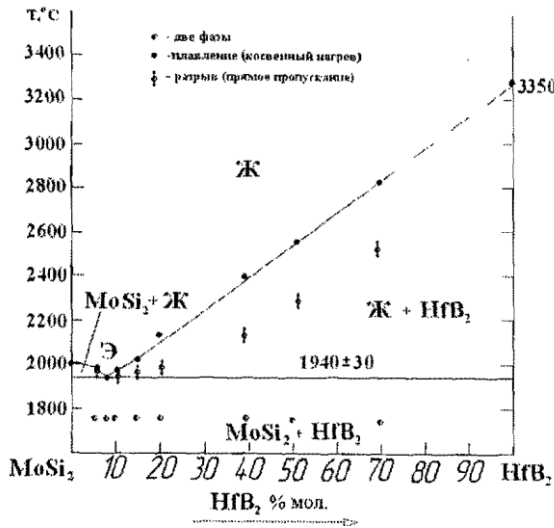


Рисунок 4. Политермический разрез системы MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>. Рисунок 5. Политермический разрез системы MoSi<sub>2</sub>-NbB<sub>2</sub>.

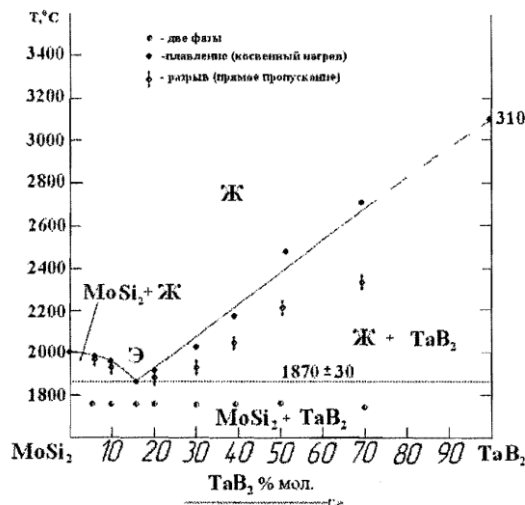


Рисунок 6. Политермический разрез системы MoSi<sub>2</sub>-TaB<sub>2</sub>.

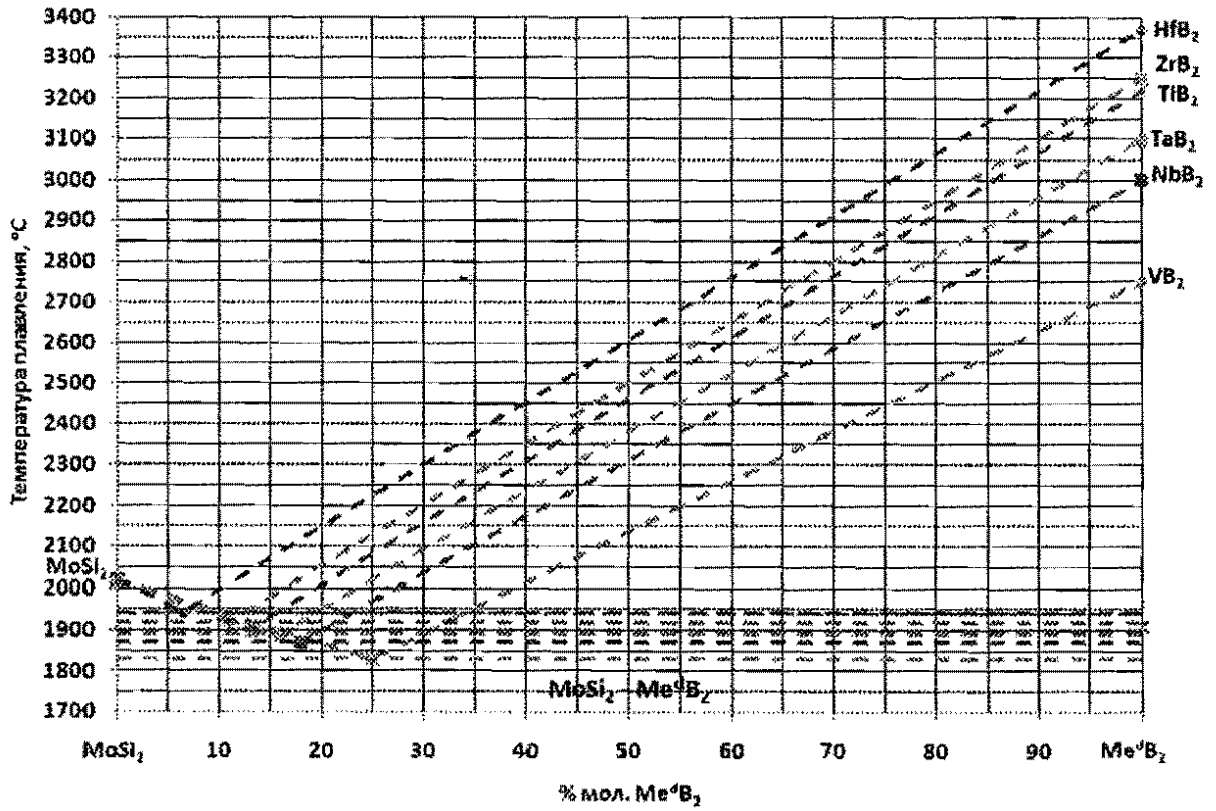


Рисунок 7. Схема диаграмм состояния систем MoSi<sub>2</sub>-Me<sup>IV-V</sup>B<sub>2</sub>.

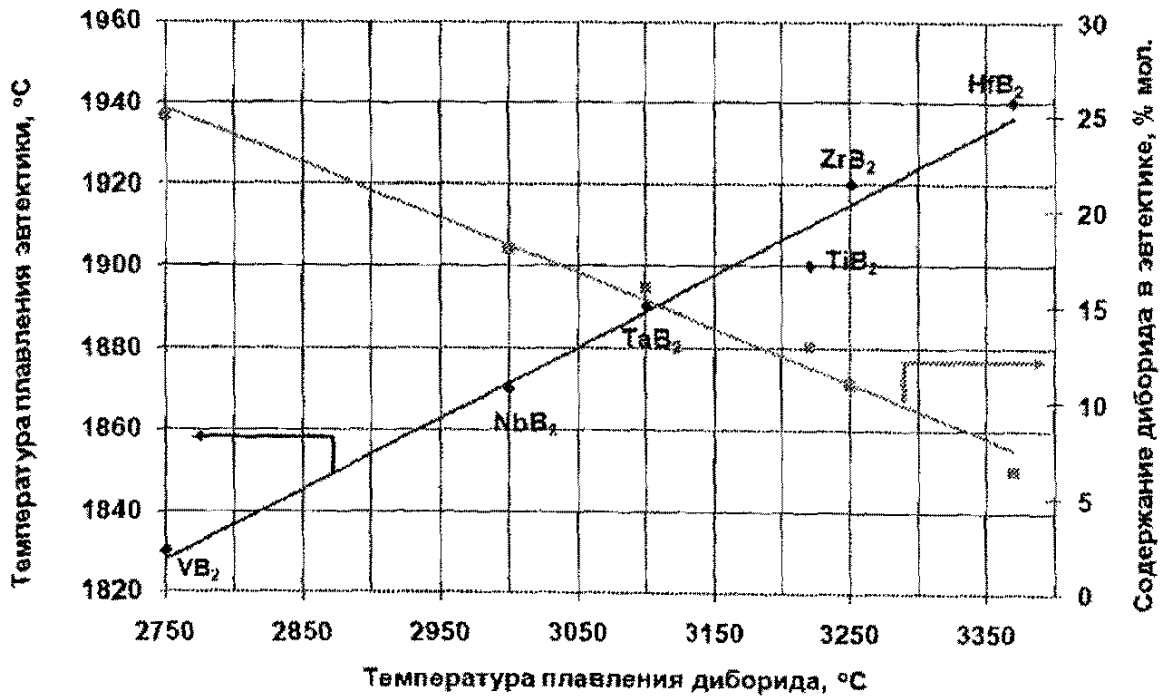


Рисунок 8. Зависимость  $T_{эвт}$  и концентрации диборида в эвтектике от  $T_{пл}Me^IVB_2$ .

Полученная информация об эвтектическом характере взаимодействия в системах  $\text{MoSi}_2\text{-MeB}_2$  позволяет утверждать эвтектический характер строения квазитройных систем  $\text{MoSi}_2\text{-MeB}_2\text{-SiC}$  (граничные системы  $\text{SiC-MoSi}_2$  [5] и  $\text{SiC-MeB}_2$  [6] также эвтектические); учитывая тенденции создания наноструктурированных спечённых материалов, в которых при спекании должны быть нейтрализованы негативные тенденции роста зёрен, большое значение приобретает информация о многокомпонентных эвтектических системах. В таких системах достигается не только заметное понижение температуры появления жидкой фазы, но и существенно повышается роль такого фактора, как взаимное экранирование роста частиц в связи с существенным удлинением пути диффузионного переноса вещества по поверхности частиц иной природы [7]. Применительно к перспективам создания жаростойких керамик на основе дисилицидов  $\text{Mo(W)Si}_2$ , с учётом данных настоящего исследования, следует выделить такие многокомпонентные системы (помимо указанных выше тройных), как четверные  $\text{Mo(W)Si}_2\text{-SiC-Me}^{\text{d}}\text{B}_2\text{-Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$ .

Приведенная информация станет полезным физико-химическим базисом при разработке новых керамик с планируемыми свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. Силициды. М.: Металлургия. 1979. 272 с.
2. Г.В. Самсонов, Т.Н. Серебрякова, В.А. Неронов. Бориды. М.: Атомиздат. 1975. 376с.
3. Орданьян С.С., Вихман С.В., Булина Е.Н. О строении разрезов  $\text{WSi}_2\text{-Zr(Hf)B}_2$  системы  $\text{W-Si-B-Zr(Hf)}$ . Огнеупоры и техническая керамика. 2007. №12. с. 13-15.
4. Орданьян С.С., Августиник А.И., Вигдергауз В.Ш. Диаграмма состояния  $\text{ZrC-Mo}$  // Исследования в области химии силикатов и окислов. М., Л.: Наука, 1965. с. 220-227
5. Строение разреза  $\text{SiC-MoSi}_2$  в системе  $\text{Mo-Si-C}$  /С.С. Орданьян, С.В. Вихман, С.А. Ларенцева, В.В. Смирнов/ Огнеупоры и техническая керамика, 2006, № 11, с. 2-4.
6. Орданьян С.С. Закономерности взаимодействия в системах  $\text{SiC-Me}^{\text{IV-V}}\text{B}_2$  //Журнал Прикладной химии.—1993.— Т.66, № 11, - с. 2439—2444.
7. Перспективы и практика создания новой керамики для машиностроения./ Орданьян С.С., Румянцев В.И.// Вестник СПБОАИН РФ. Выпуск 6.-2010. - №6. – с. 136-155