

С.С. ОРДАНЬЯН, С.В. ВИХМАН, А.В. БАЙЧУК, А.О. ОВСЕПЯН

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИСИЛИЦИДА ВОЛЬФРАМА С ТУГОПЛАВКИМИ КАРБИДАМИ $Me^{IV}C$

Пробной тетраэдрией системы  $W-Si-C-Me^{IV}$  установлено сосуществование  $WSi_2$  с карбидами  $Me^{IV}C$ . Показано, что разрезы  $WSi_2-Me^{IV}C$  описываются диаграммами состояния эвтектического типа с характерным изменением состава эвтектик. Данные о строении систем  $WSi_2-Me^{IV}C$  могут быть использованы для создания керамик с повышенной жаростойкостью.

**Ключевые слова:** дисилицид вольфрама, дисилицид молибдена, карбид титана, карбид циркония, карбид гафния, эвтектика.

Наиболее тугоплавкие силициды  $WSi_2$ ,  $MoSi_2$  обладают важным для практики сочетанием свойств – металлической электропроводностью и высоким сопротивлением окислению, что и предопределяет разработку высокотемпературных нагревательных элементов на их основе, конструкционных деталей с повышенной окалиностойкостью при  $T \geq 1700^\circ C$ . В целом ряде применения таких материалов необходимо предотвратить такое негативное явление, как “пластифицирование” силицидов, связанное с разрушением ковалентной составляющей межатомных связей (“металлизацией” химических связей), последующей интенсивной ползучестью материала. Упрочнение материала возможно введением в его состав высококомодульных компонентов, т.е. созданием композиционных материалов.

Ранее было показано, что такие задачи могут решаться при введении  $SiC$ ,  $TiB_2$  и др. [1, 2]. Присутствие  $WSi_2(MoSi_2)$  преимущественно в карбидных материалах способствует заметному росту их сопротивления окислению [3]. В настоящей работе изучено взаимодействие  $WSi_2$  с наиболее прочными карбидами  $Me^{IV}C$  -  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $HfC$ . В [4] показано, что взаимодействие  $NbC$  с менее тугоплавким  $NbSi_2$  описывается эвтектической диаграммой состояния с высокой степенью вырождения эвтектики, а системы  $MoSi_2-SiC$  [5],  $WSi_2-SiC$  [6] – также эвтектические. Пробная тетраэдрическая система  $Me^{IV} - C - Si - W$  (рис. 1) позволяет считать, что проходящий в объеме четверной системы разрез  $Me^{IV}C - WSi_2(MoSi_2)$  может быть квазибинарным, хотя определенные сложности тетраэдрической конкретной системы  $Ti - C - Si - W$  возникают из-за существования на разрезе  $TiC - TiSi_2$  тройного соединения  $Ti_3SiC_2$ , отсутствующего в системах с  $Zr$  и  $Hf$ . Учитывая, что и  $Me^{IV}C$ , и  $WSi_2(MoSi_2)$  являются металлоподобными соединениями с различной структурой, существенно отличающимися атомными размерами углеродом и кремнием, наиболее вероятным типом диаграммы состояния  $WSi_2-Me^{IV}C$ , описывающей взаимодействие по этим разрезам в объеме соответствующих четверных систем, должен быть эвтектический. Проверке этого положения и посвящена настоящая работа.

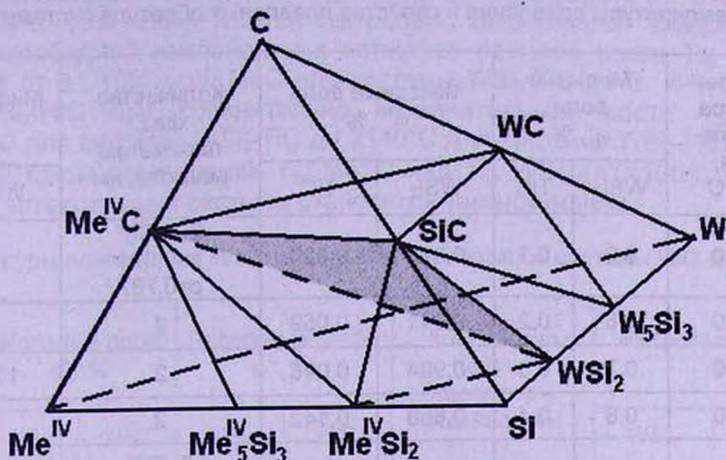


Рис. 1. Тетраэдрация системы W-Si-C-Me<sup>V</sup>

Для изготовления опытных образцов использовали порошки TiC, ZrC, HfC и WSi<sub>2</sub> марки «Ч» производства Донецкого завода химических реактивов (г. Донецк, Украина). Смеси готовили из исходного WSi<sub>2</sub> ( $d_{\text{частиц}} < 10 \text{ мкм}$ ) и виброизмельченных карбидов ( $d_{\text{частиц}} \approx 5 \dots 10 \text{ мкм}$ ) во всем концентрационном интервале (табл. 1-3) в бензине. Полученные смеси пластифицировали парафином, и из них прессовали опытные образцы (3x3x30 мм). Удаление пластификатора осуществляли в вакууме до  $T \approx 800^\circ\text{C}$ , а окончательное спекание проводили при  $1800^\circ\text{C}$  в среде высокочистого аргона в течение одного часа. Спеченные образцы служили объектами, на которых определяли температуру плавления, используя косвенный нагрев графитовым нагревателем [5], позволявшим осуществлять нагрев до  $T > 2500^\circ\text{C}$ . В цилиндрическом графитовом нагревателе на боковой поверхности имелись отверстия, излучение которых моделировало абсолютно «черное» тело; в нем фиксировали температуру «каплеобразования» исследуемого образца заданного состава. Эту температуру считали близкой к линии ликвидуса. Температуру измеряли с помощью оптического микропирометра ЛМП-014 с внесением поправок [7] на поглощение в оптической системе и смотровых окнах. Помимо определения температуры плавления, изучены металлографически структура закристаллизованных образцов, микротвердость фазовых составляющих, проведен рентгенофазовый анализ термообработанных образцов всех изученных систем. После спекания при  $T = 1800 \dots 2000^\circ\text{C}$  образцов рентгенографически не зафиксирована взаимная растворимость, что можно объяснить заметным различием атомных размеров C и Si, принадлежностью карбидов и дисилицида вольфрама к различным структурным группам – все исходные параметры решеток Me<sup>IV</sup>C и WSi<sub>2</sub> во всех системах оставались практически неизменными (табл. 1-3).

Таблица 1

Температуры плавления и свойства плавленных образцов системы TiC-WSi<sub>2</sub>

Температура плавления, T, °C	Мольные доли ω <sup>v</sup> , %		Массовые доли ω <sup>m</sup> , %		Количество фаз, параметры решетки, нм	Микротвердость, ГПа	
	WSi <sub>2</sub>	TiC	WSi <sub>2</sub>	TiC		WSi <sub>2</sub>	TiC
2080	0,9	0,1	0,973	0,027	2; WSi <sub>2</sub> : a=0,321 c=0,787	13,2 (14,0)*	
2160	0,8	0,2	0,941	0,059	2		
2190	0,7	0,3	0,904	0,096	2	13,1	
2250	0,6	0,4	0,858	0,142	2		
2580	0,1	0,9	0,308	0,692	2; TiC a= b=c=0, 433		28,4

\* - аддитивная величина

Таблица 2

Температуры плавления и свойства плавленных образцов системы ZrC-WSi<sub>2</sub>

Температура плавления, T, °C	Мольные доли ω <sup>v</sup> , %		Массовые доли ω <sup>m</sup> , %		Количество фаз, параметры решетки, нм	Микротвердость, ГПа	
	WSi <sub>2</sub>	ZrC	WSi <sub>2</sub>	ZrC		WSi <sub>2</sub>	ZrC
2130	0,9	0,1	0,954	0,046	2; WSi <sub>2</sub> : a=0,321 c=0,787	13,2 (13,95)*	
2190	0,8	0,2	0,903	0,097	2		
2290	0,7	0,3	0,844	0,156	2	13,1	
2810	0,5	0,5	0,699	0,301	2		
2950	0,1	0,9	0,205	0,795	2; ZrC a= b=c=0, 470		26,8

\* - аддитивная величина

Для всех систем характерной является концентрационная зависимость  $T_{пл}$  – фиксируется минимум в узкой области концентраций Me<sup>IV</sup>C вблизи основы - WSi<sub>2</sub> (рис. 2-4). Естественным является анализ структуры "сплавов", характеризующихся минимальной  $T_{пл}$  (между  $T_{плWSi_2}$  и  $T_{плMe C}$ ), который продемонстрировал важный факт принадлежности всех изученных систем к эвтектическим (рис. 5). В системе WSi<sub>2</sub>-TiC эвтектический состав содержит "максимальное" количество карбида при минимальной температуре эвтектики  $T_{эвт} = 2080^\circ\text{C}$ . При переходе к системам WSi<sub>2</sub>-ZrC и WSi<sub>2</sub>-HfC, отличающимся

существенным повышением температуры плавления карбидов (от 3100°C для TiC до 3880°C для HfC), состав эвтектики закономерно изменяется – содержание карбидной компоненты в эвтектике по мере роста  $T_{пл}$  карбида уменьшается от 8...10% мол. MeC для системы  $WSi_2$ -TiC до 3...4% мол. Для системы  $WSi_2$ -HfC при сравнительно незначительном росте  $T_{эвт}$  – от 2060...2080°C для системы  $WSi_2$ -TiC до 2140°C для системы  $WSi_2$ -HfC. Иными словами, при таком превышении  $T_{пл}$  Me<sup>IV</sup>C над  $T_{пл}$   $WSi_2$  ( $\Delta T=1000...1700$  °C) вырождение эвтектической системы становится закономерным.

Таблица 3

Температуры плавления и свойства плавленных образцов системы HfC- $WSi_2$

Температура плавления, $T$ , °C	Мольные доли $\omega^V$ , %		Массовые доли $\omega^M$ , %		Количество фаз, параметры решетки, нм	Микротвердость, ГПа	
	$WSi_2$	HfC	$WSi_2$	HfC		$WSi_2$	HfC
2140	0,95	0,05	0,960	0,040	2; $WSi_2$ : $a=0,321$ $c=0,787$	13,4 (13,7)*	
2180	0,9	0,1	0,919	0,081	2		
2230	0,8	0,2	0,834	0,166	2		13,1
2370	0,5	0,5	0,557	0,443	2		
более 2800	0,1	0,9	0,123	0,877	2; HfC $a=b=c=0,464$		25,8

\*- аддитивная величина

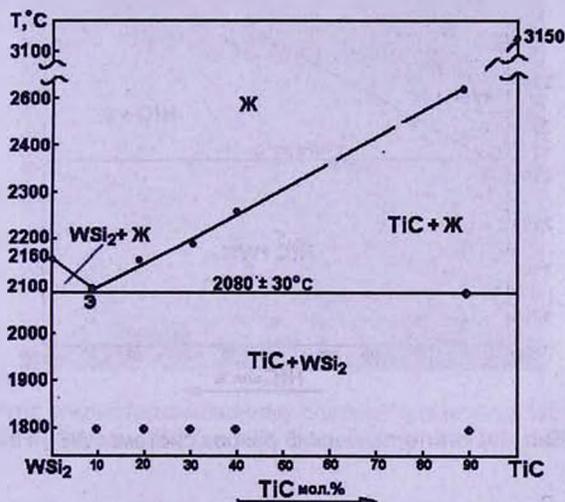


Рис. 2. Политермический разрез системы  $WSi_2$ -TiC

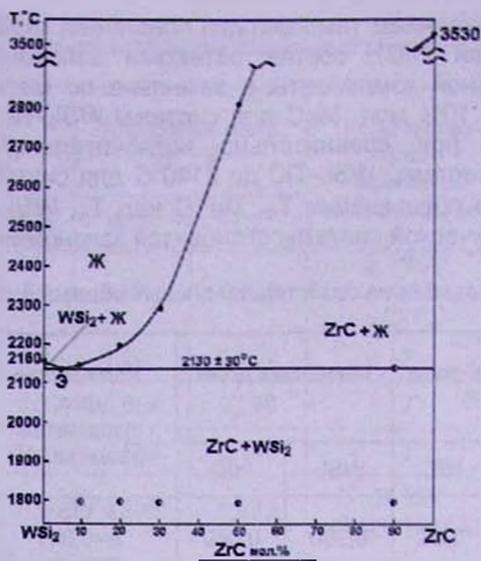


Рис. 3. Политермический разрез системы  $\text{WSi}_2\text{-ZrC}$

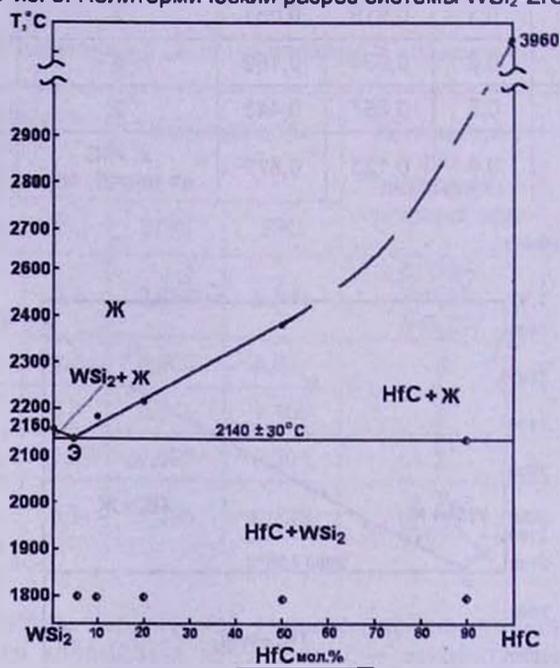


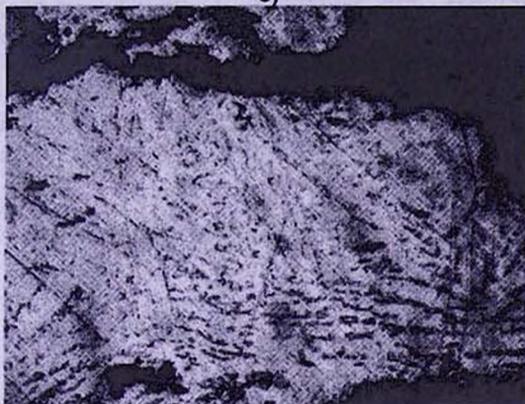
Рис. 4. Политермический разрез системы  $\text{WSi}_2\text{-HfC}$



а)



б)



в)

Рис. 5. Структура закристаллизованных сплавов в системах  $WSi_2-Me^{IV}C400$ :  
а – 10% мол. TiC; б – 10% мол. ZrC; в – 5% мол. HfC

Определение микротвердости  $WSi_2$  и  $Me^{IV}C$  в заэвтектических сплавах позволяет подтвердить факт отсутствия взаимной растворимости – все компоненты систем характеризуются микротвердостью (микротвердомер ПМТ-3, нагрузка 100 г), близкой к справочной. “Упрочнения” от присутствия  $Me^{IV}C$  в эвтектиках установить не удалось – твердость и  $WSi_2$ , и эвтектики колеблется в пределах 12...14 ГПа.

Таким образом, все изученные системы эвтектические (рис. 2–4). Из приведенной схемы тетраэдрации и данных [8] о взаимодействии  $SiC$  с  $Me^{d}C$  можно сделать вывод о сосуществовании  $WSi_2$  с  $Me^{d}C$  и эвтектическом характере соответствующих разрезов в системах  $W-Si-C-Me^V$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гнесин Б.А. Перспективы применения нового семейства композиционных материалов РЕФСИК для изготовления высокотемпературных электронагревателей / Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка // Труды конференции.- Черноголовка, 2001.- С. 65-66.
2. Liu Bo-wei, Pan Jin, Fan Yi, Zhang Jin-sheng Композиционные материалы с матрицей из  $MoSi_2$ , упрочненной частицами  $SiC$ .- Китай, 2002.- N 1.- С. 59-63.
3. А.с. N 1663919 (СССР). Шихта для изготовления изделий на основе карбида кремния / В.Н. Зернов, М.В. Сенникова, Г.А. Тераканчиков, С.С. Орданьян и др.-Опубл. 15.03.1991, приоритет от 6 июля 1989.
4. Орданьян С.С., Степаненко Е.К., Догадаева И.М. Взаимодействие в системах  $NbC-NbSi_2$ ,  $NbB_2-NbSi_2$  // Порошковая металлургия. –1982.- N 7.- С. 63-66.
5. Орданьян С.С., Вихман С.В., Ларенцева С.А., Смирнов В.В. Строение разреза  $SiC-MoSi_2$  в системе  $Mo-Si-C$  // Огнеупоры и техническая керамика.–2006.- N11.- С. 2-4.
6. Орданьян С.С., Вихман С.В., Булина Е.Н., Смирнов В.В. Взаимодействие в системе  $SiC-WSi_2$  // Огнеупоры и техническая керамика.–2007.- N2.- С. 3-5.
7. Орданьян С.С., Августиник А.И., Вигдергауз В.С. Диаграмма состояния  $ZrC-Mo$  // Исследования в области химии силикатов и окислов: Сб. -М.-Л.: Наука, 1965.- С. 220-228.
8. Орданьян С.С., Вихман С.В., Унрод В.И. О взаимодействии в системе  $SiC-Me^{IV-V}C$  // Журнал прикладной химии. - 2000.- Т.73, N 12.- С. 1921-1924.

СПб гос. технол. ин-т (Техн. ун-т), Ин-т общей и неорган. химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА.                   Материал поступил в редакцию 19.07.2009.

Ս.Ս. ՕՐԴԱՆՅԱՆ, Ս.Վ. ՎԻԽՄԱՆ, Ա.Վ. ԲԱՅՉՈՒԿ, Ա.Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

ԿՈՆՏՐԱՍՏԻ ԴԻՍԻԼԻՑԻԴԻ ՀԵՏ ԴԺՎԱՐԱՀԱՆ ԿԱՐԲԻԴՆԵՐԻ  $Me^{IV}C$   
ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Փորձնական  $W-Si-C-Me^{IV}$  համակարգի քառանիստացումը հաստատում է  $WSi_2$ -ի հետ  $Me^{IV}C$  կարբիդների համագոյակցությունը: Ցույց է տրված, որ  $WSi_2-Me^{IV}C$  կտրվածքները նկարագրվում են էվտեկտիկ վիճակի դիագրամներով, էվտեկտիկայի բաղադրության բնորոշ փոփոխությամբ:  $WSi_2-Me^{IV}C$  համակարգի կառուցվածքային տվյալները կարող են օգտագործվել բարձր կրակակայունությամբ կերամիկայի ստեղծման համար:

**Առանցքային բառեր.** վոլֆրամի դիսիլիցիդ, մոլիբդենի դիսիլիցիդ, տիտանի կարբիդ, ջիրկոնիումի կարբիդ, հաֆնիումի կարբիդ, էվտեկտիկա:

S.S. ORDANYAN, S.V. VIKHMAN, A.V. BAYCHUK, A.H. HOVSEPYAN

ON INTERACTION OF TUNGSTEN DISILICIDE WITH HIGH-MELTING  
CARBIDES  $Me^{IV}C$

By the sample tetrahedral of the system  $W-Si-C-Me^{IV}$  the existence of  $WSi_2$  with carbides  $Me^{IV}$  is established. It is shown that sections  $WSi_2-Me^{IV}C$  are described by eutectic-type diagrams of the state with characteristic changes of the eutectic state. The data on the construction of the system  $WSi_2-Me^{IV}C$  can be used for ceramic making with increased heat resistance.

**Keywords:** tungsten, disilicide, molybdenum disilicide, titanium carbide, zirconium carbide, hafnium, carbide, eutectic.