

С.С. ОРДАНЬЯН, С.В. ВИХМАН, Ю.В. НАГАЕВА, А.О. ОВСЕПЯН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМАХ  $\text{MoSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ 

Исследовано строение разрезов  $\text{MoSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ , проходящих в объеме четверных систем  $\text{Mo-Si-B-Me}^{\text{IV}}$ . Установлено сосуществование  $\text{MoSi}_2$  с диборидами d-металлов четвертой группы. Показано, что разрезы  $\text{MoSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  описываются диаграммами состояния эвтектического типа с характерным изменением состава и температуры эвтектик. Данные о строении систем  $\text{MoSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  могут быть использованы для разработки высокотемпературных жаростойких керамик различного технического применения.

**Ключевые слова:** дисилицид молибдена, диборид титана, диборид циркония, диборид гафния, политермический разрез.

Бескислородные тугоплавкие соединения широко используются в современной технике для создания материалов, применяемых в различных условиях эксплуатации. Зачастую необходимо сочетать в материале такие характеристики, как электропроводность (большинство этих материалов “металлоподобны”) и жаростойкость, несвойственные собственно бескислородным веществам, но приобретаемые в процессе контакта при высоких температурах с воздушной средой. Указанный комплекс свойств демонстрируют дисилициды молибдена и вольфрама ( $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$ ) [1], используемые при изготовлении высокотемпературных нагревателей, обеспечивающих нагрев в окислительной среде до  $1800^\circ\text{C}$ , а также в качестве покрытий, защищающих жаростойкие сплавы на основе молибдена и вольфрама от окисления. Перспективно применение материалов на основе  $\text{Mo(W)Si}_2$  в двигателестроении, в планируемых и разрабатываемых так называемых “керамических” двигателях. Регулирование свойств материалов осуществляют введением в состав дополнительных веществ, влияющих на те или иные свойства, то есть при создании композиционных материалов. При получении композиционных материалов по керамической технологии важнейшей стадией является спекание, осуществляемое при  $T \approx 0,8T_{\text{пл}}$ , что определяет важность такого критерия подбора компонентов, как химическая совместимость последних в гетерофазных материалах.

Как было показано ранее [2-6], отмеченные силициды  $\text{Mo(W)Si}_2$  совместимы с большой группой тугоплавких соединений ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Me}^{\text{d}}\text{C}$ ,  $\text{Me}^{\text{d}}\text{B}_2$ ). Известно, что защитные жаростойкие новообразования возникают в результате окисления силицидов и возникновения на поверхности изделия стеклообразной пленки. Оптимизация защитных свойств такой пленки на основе  $\text{SiO}_2$  связана с

введением в ее состав регулируемых оксидов d-металлов и  $V_2O_5$ . В этом плане введение в композиции диборидных компонентов с высокой электропроводностью следует считать перспективным при разработке материалов с регулируемой электропроводностью и жаростойкостью. Следовательно, представляет интерес изучение строения разреза  $MoSi_2-Me^dV_2$ , проходящего в объеме четверной системы  $Mo-Si-B-Me^d$ .

Установлено, что наиболее жаростойкими являются материалы на основе  $MoSi_2$ . Поэтому целью работы являлось изучение строения политермических разрезов  $MoSi_2-Me^dV_2$  в четверных системах  $Mo-Si-B-Me^{IV}$ .

Исходные вещества производства Донецкого завода химических реактивов марки «Ч» характеризовались дисперсностью 20...30 мкм; они подвергались виброизмельчению шарами из диборида титана до размера частиц  $d \leq 10$  мкм. Из таких порошков также в вибромельнице готовили смеси, содержащие преимущественно  $MoSi_2$  (табл. 1-3).

Таблица 1

Температуры плавления и свойства плавленных образцов системы  $MoSi_2-TiB_2$

Мольные доли $\omega^v, \%$		Температура а плавления, °С	Микротвердость, ГПа		Количество фаз, параметры решетки
$MoSi_2$	$TiB_2$		$MoSi_2$	$TiB_2$	
0,95	0,05	2000	13,3	-	2; $MoSi_2$ – $a=b=0,464$ $c=0,653$
0,9	0,1	1950	-	-	2
0,85	0,15	1880	13,8(15,01) *		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; $TiB_2$ – $a=0,303$ $c=0,323$

\*- аддитивная величина

Таблица 2

Температуры плавления и свойства плавяных образцов  
системы MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>

Мольные доли $\omega^v, \%$		Температура плавления, °C	Микротвердость, <i>ГПа</i>		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	1900	13,5(14,58)*		2
0,85	0,15	1950	-	-	2
0,8	0,2	2000	-	-	2
0,6	0,4	2040	-	-	2
0,5	0,5	2200	-	-	2
0,3	0,7	2300	-	27,5	2; ZrB <sub>2</sub> – a=0,3165 c= 0,355

\*- аддитивная величина

Таблица 3

Температуры плавления и свойства плавяных образцов системы MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>

Мольные доли $\omega^v, \%$		Температура плавления, °C	Микротвердость, <i>ГПа</i>		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	1950			2
0,85	0,15	1970	-	-	2
0,8	0,2	2150	-	-	2
0,6	0,4	2200	-	-	2
0,5	0,5	2300	-	-	2
0,3	0,7	2700	-	26,1	2; HfB <sub>2</sub> – a=0,314 c=0,347

\*- аддитивная величина

Из пластифицированных порошковых смесей прессовали призматические образцы 3-3-30 мм, которые после сушки спекали при  $T=1700^{\circ}\text{C}$  в среде аргона в течение 1 часа. Эти образцы использовали для определения  $T_{\text{пл}}$ , которую измеряли при нагреве прямым пропусканием тока в отверстиях, получаемых электроэрозионной обработкой в центре нагреваемого образца, или при косвенном нагреве графитовым цилиндрическим нагревателем через отверстия в его стенке в момент каплеобразования [7]. Указанные отверстия принимали за модель “черного тела”; в первом случае фиксировали температуру “разрыва”  $T_{\text{р}}$  образцов при некотором соотношении Т:Ж, а во втором - температуру принимали за точку на линии ликвидус. Температуру измеряли микропирометром ЛМП-014 с погрешностью до 40...50 $^{\circ}\text{C}$  при  $T>2500^{\circ}\text{C}$ . После спекания и термообработки образцы подвергали рентгенографическому, металлографическому анализу, определяли микротвердость фазовых составляющих, проводили сравнение параметров решетки и микротвердости со справочными данными. Следует отметить, что в изучаемых системах все виды термообработки не приводят к изменениям структурных параметров и микротвердости, что свидетельствует об отсутствии фиксируемого этими методами взаимодействия – в образцах исходные фазы практически сосуществуют только с неизменными свойствами. Это объясняется заметным различием электронного строения  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ ; хотя структуры относятся к ГПУ-решеткам, существенные размерные отличия  $r_{\text{Si}}$ ,  $r_{\text{B}}$  предопределяют минимизацию эффектов взаимного растворения.

Анализ концентрационной зависимости  $T_{\text{р}}$  и  $T_{\text{ликв}}$  (табл. 1-3) свидетельствует о наличии минимума, характерного, как правило, для эвтектических систем; изучение структуры закристаллизованных после плавления образцов подтвердил эвтектический характер кристаллизации во всех изучаемых системах (рис. 1).

Микротвердость фазовых составляющих близка к справочным, а собственно эвтектики характеризуются несколько меньшим значением, чем их аддитивная величина. Микротвердость уменьшается в ряду  $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2\text{-HfB}_2$  от  $H_v=34$  до 26 ГПа; эвтектики также демонстрируют эту последовательность (табл. 1-3). Бориды  $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$  имеют близкие температуры плавления, это же, вероятно, определяет и несущественное отличие в  $T_{\text{эвт}}$  – она изменяется от 1880 $^{\circ}\text{C}$  для системы  $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$  до 1940 $^{\circ}\text{C}$  для системы  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2$  (рис. 2 а, б, в).

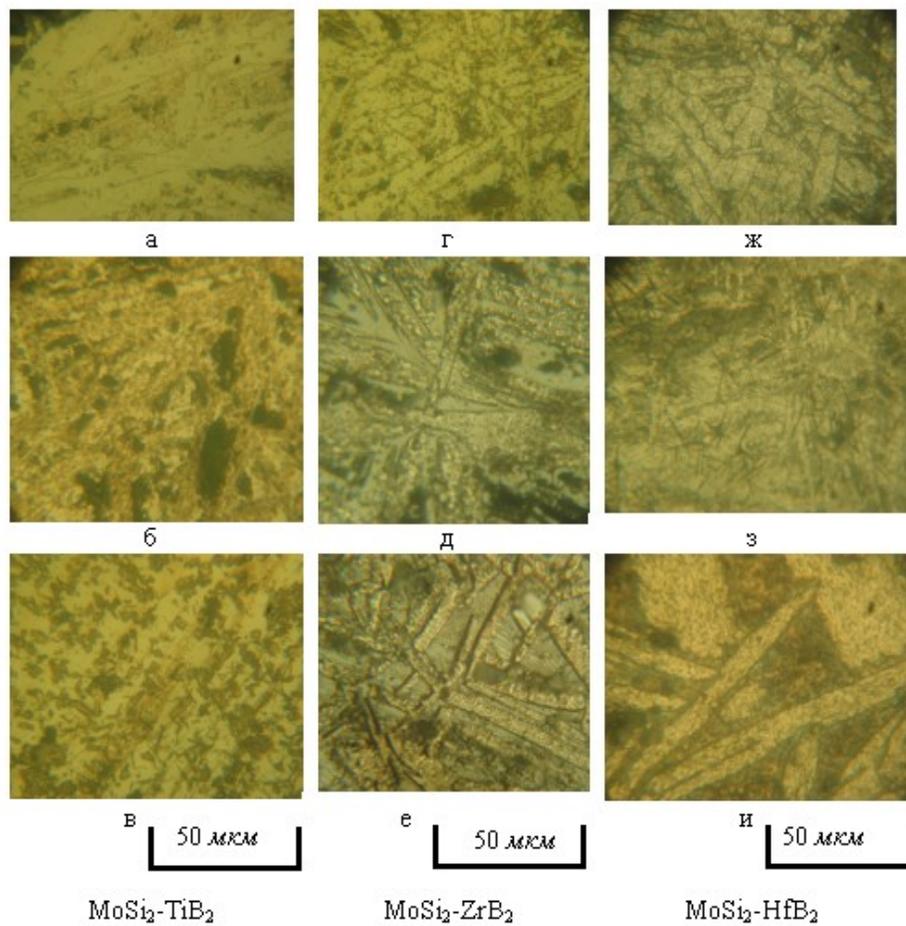


Рис. 1. Структура закристаллизованных сплавов в системах  $\text{MoSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2 \times 400$ : а, б, в – 10, 15, 90% мол.  $\text{TiB}_2$ , г, д, е – 5, 10, 90 % мол.  $\text{ZrB}_2$ , ж, з, и – 5, 7, 50 % мол.  $\text{HfB}_2$  соответственно

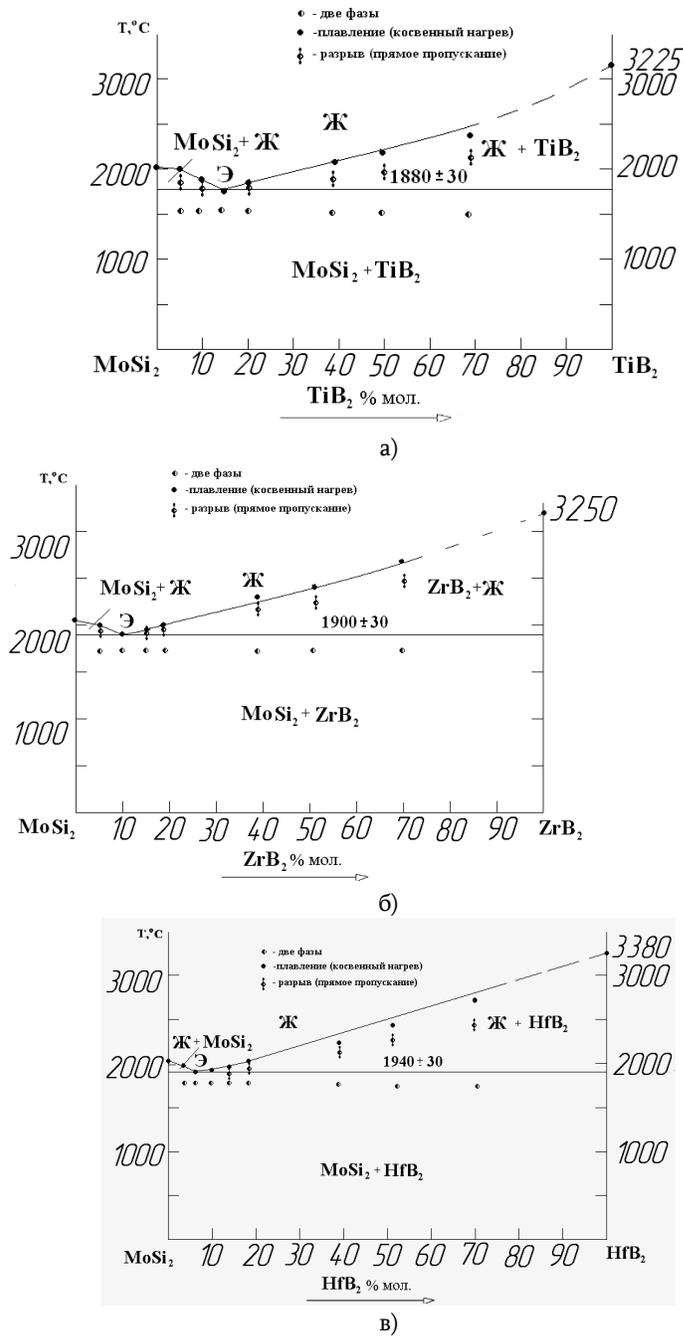


Рис. 2. Политермический разрез систем: а -  $\text{MoSi}_2$ - $\text{TiB}_2$ , б -  $\text{MoSi}_2$ - $\text{ZrB}_2$ , в-  $\text{MoSi}_2$ - $\text{HfB}_2$

С ростом  $T_{пл}$   $Me^IVB_2$  концентрация последнего в эвтектике понижается, т.е. в изучаемых системах также проявляется известная физико-химическая закономерность: при существенном различии в  $T_{пл}$  компонентов эвтектические системы демонстрируют тенденцию к образованию “вырожденных” эвтектик. Аналогичная закономерность установлена и для строения систем  $WSi_2-Me^IVC$  [6].

Данные о взаимодействии в изученных системах могут стать основой для рациональной разработки высокотемпературных жаростойких керамик различного технического применения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М.** Силициды. - М.: Metallurgy. 1979. - 272 с.
2. **Орданьян С.С., Степаненко Е.К., Догадаева И.М.** Взаимодействие в системах NbC - NbSi<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub> - NbSi<sub>2</sub>// Порошковая металлургия. - 1982.- № 7. - С. 63-66.
3. **Орданьян С.С., Вихман С.В., Ларенцева С.А., Смирнов В.В.** Строение разреза SiC-MoSi<sub>2</sub> в системе Mo - Si - C// Огнеупоры и техническая керамика. - 2006. - №11. - С. 2-4.
4. **Орданьян С.С., Вихман С.В., Булина Е.Н., Смирнов В.В.** Взаимодействие в системе SiC - WSi<sub>2</sub>// Огнеупоры и техническая керамика. - 2007. - № 2. - С. 3-5.
5. **Орданьян С.С., Вихман С.В., Нагаева Ю.С.** О строении разрезов WSi<sub>2</sub> - Me<sup>V</sup>B<sub>2</sub> // Новые огнеупоры - 2009. - № 3. - С. 41-45.
6. **Орданьян С.С., Вихман С.В., Бойчук А.В., Овсепян А.О.** О взаимодействии дисилицида вольфрама с тугоплавкими карбидами Me<sup>IV</sup>C // Известия НАН РА и ГИУА. - 2009. - Т. LXII, №4. - С. 386-392.
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. 220-222.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Институт общей и неорганической химии им М.Г. Манвеляна НАН РА.  
Материал поступил в редакцию 10.12.2010.

Ս.Ս. ՕՐԴԱՆՅԱՆ, Ս.Վ. ՎԻԽՄԱՆ, ՅՈՒ. Վ. ՆԱԳԱԵՎԱ, Ա.Հ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

**MoSi<sub>2</sub>- Me<sup>IV</sup>B<sub>2</sub> ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Ուսումնասիրված է քառակոմպոնենտ MoSi<sub>2</sub>-Me<sup>IV</sup>-B<sub>2</sub> կտրվածքների կառույցը: Բացահայտված է MoSi<sub>2</sub> համագոյակցությունը չորրորդ խմբի d - մետաղների դիբորատների հետ: Ցույց է տրված, որ MoSi<sub>2</sub>-Me<sup>IV</sup>-B<sub>2</sub> կտրվածքները նկարագրվում են էվտեկտիկական տիպի վիճակի դիագրամներով և էվտեկտիկաների բաղադրության և ջերմաստիճանների բնութագրական փոփոխությամբ: MoSi<sub>2</sub>-Me<sup>IV</sup> - B<sub>2</sub> համակարգի կառույցի տվյալները կարող են կիրառվել տարբեր տեխնիկական բարձր հրակայուն կերամիկաների մշակման համար:

**Առանցքային բառեր.** մոլիբդենի դիսիլիցիդ, տիտանի դիբորիդ, ցիրկոնի դիբորիդ, հաֆնիումի դիբորիդ, բազմաջերմային կտրվածք:

S.S. ORDANYAN, S.V. VIKHMAN, Yu.V. NAGAEVA, A.H. HOVSEPYAN

**ON INTERACTION IN MoSi<sub>2</sub>- Me<sup>IV</sup>B<sub>2</sub> SYSTEMS**

MoSi<sub>2</sub> - Me<sup>IV</sup>B<sub>2</sub> section construction passing in the volume of quadruple system MoSi<sub>2</sub> - Me<sup>IV</sup>B<sub>2</sub> is studied. MoSi<sub>2</sub> coexistence with d-metal boride of the fourth group is established. It is shown that MoSi<sub>2</sub> - Me<sup>IV</sup>B<sub>2</sub> is described by diagrams of eutectic type state with typical changing the eutectic composition and temperature. The data on MoSi<sub>2</sub> - Me<sup>IV</sup>B<sub>2</sub> system construction can be applied in treating high-temperature refractory ceramics for various technical cases.

**Keywords:** molybdenum dicilide, titanium boride, zirconium boride, hafnium boride, polythermic section.