

К. т. н. **М. А. Марков**¹ (✉), д. т. н. **С. С. Орданьян**², к. т. н. **С. В. Вихман**²,
д. т. н. **С. Н. Перевислов**³, к. х. н. **А. В. Красиков**¹,
А. Д. Быкова¹, **М. В. Старицын**¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ФГУП ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина, Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

³ ФГБУН «Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3-187:661.665.1]:546.77

ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$ СВОБОДНЫМ СПЕКАНИЕМ

Исследованы и экспериментально обоснованы технологические режимы получения керамики на основе MoSi_2 , упрочненной SiC и ZrB_2 , обладающей повышенными физико-механическими свойствами (относительная плотность $\geq 99,1\%$, предел прочности при изгибе 480 МПа). Разработанные композиционные материалы могут быть рекомендованы для создания на их основе функциональной конструкционной керамики, работающей в условиях повышенных температур в окислительной среде.

Ключевые слова: дисилицид молибдена, карбид кремния, спекание, жаростойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийсодержащие тугоплавкие соединения сохраняют работоспособность в окислительных средах при высоких температурах. Наибольшей жаростойкостью обладает MoSi_2 , являющийся основным компонентом нагревателей, работающих при температуре до 1750 °С, а также перспективным материалом при применении в качестве футеровок камер сгорания реактивных двигателей, в головных частях снарядов, передних кромках высокоскоростных летательных аппаратов и др. [1, 2].

Для решения современных технологических задач зачастую требуется повышение уровня физико-механических свойств материалов на основе MoSi_2 . Для этого в материал вводят упрочняющие компоненты — нитевидные кристаллы SiC_w , Si_3N_{4w} , ZrO_{2w} и др. [3, 4]. В работе [5] предложен способ упрочнения путем совместного перемешивания порошковых компонентов MoSi_2 с частицами SiC с последующим горячим прессованием. Известны композиционные материалы на основе SiC , содержащие MoSi_2 и NbSi_2 , которые синтезированы в процессе пропитки

химически активным расплавом [6]. В технической литературе имеется значительное количество работ, посвященных исследованиям системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$, однако возможности получения таких керамик свободным спеканием практически не изучены. В работах [7, 8] отмечается, что перспективной композиционной керамикой на основе MoSi_2 могут быть материалы системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2(\text{TiB}_2)$. Ранее показано, что SiC сосуществует с большим числом тугоплавких соединений, среди которых следует выделить бориды и карбиды переходных металлов. Наибольший интерес вызывает система SiC-ZrB_2 [9, 10]. На сегодняшний день отсутствует информация о тройной диаграмме состояния системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$, поэтому весьма перспективно исследовать ее отдельные области для оценки взаимодействия компонентов.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения керамических материалов на основе MoSi_2 методом твердофазного спекания с добавкой упрочняющих частиц SiC и ZrB_2 , исследование структуры и свойств полученных материалов, оценка перспектив их использования на практике.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения спеченных композиционных материалов в системах $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$, $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$ в качестве исходного сырья использовали



М. А. Марков
E-mail: barca0688@mail.ru

Таблица 1. Характеристика исходных порошков

Порошок	Размер частиц d , мкм	Фазовый состав, %
SiC марки FCP-13 (Saint-Gobain, Норвегия)	0,5–1,0	α -SiC (6H) > 80 α -SiC (4H) > 15 α -SiC (33R) \leq 5
MoSi ₂ квалификации Ч, Россия	5–11	MoSi ₂ > 99
ZrB ₂ квалификации Ч, Россия	10–20	ZrB ₂ > 99

порошки SiC, MoSi₂ и ZrB₂ (табл. 1). Порошки MoSi₂ и ZrB₂ дополнительно измельчали в вибрационной лабораторной мельнице типа ВМЛ-1,5 в среде этилового спирта. Размер частиц порошков после помола составлял $d = 1–3$ мкм. Дисперсность порошков определяли методом лазерного дифракционного анализа на приборе Malvern Mastersizer 2000. Порошки перемешивали в барабанном смесителе в среде бензина с одновременным введением временной технологической связки — парафина в количестве 4 мас. % сверх 100 %. Заготовки формовали на гидравлическом прессе Nordberg под давлени-

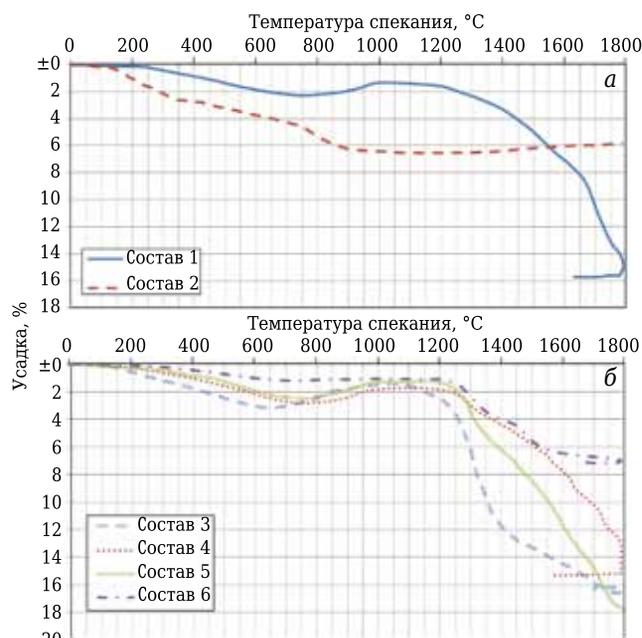


Рис. 1. Усадка образцов при нагревании: а — система MoSi₂-SiC; б — система MoSi₂-SiC-ZrB₂

Таблица 2. Составы образцов системы MoSi₂-SiC, MoSi₂-SiC-ZrB₂

Образец	Содержание									Теоретическая плотность, $\rho_{теор}$, г/см ³
	MoSi ₂			SiC			ZrB ₂			
	об. %	мас. %	мол. %	об. %	мас. %	мол. %	об. %	мас. %	мол. %	
1	75,0	0,85	61	25,0	0,15	39	–	–	–	5,50
2	60,0	0,75	43	40,0	0,25	57	–	–	–	5,04
3	80,0	0,89	73	10,0	0,03	18	10,0	0,08	9	5,71
4	33,3	0,21	23	33,3	0,21	46	33,3	0,39	31	5,20
5	50,0	0,54	40	15,0	0,08	23	35,0	0,37	37	5,76
6	50,0	0,57	38	25,0	0,15	37	25,0	0,28	25	5,47

ем 80–100 МПа. Прессованные образцы размером 6×6×70 мм (табл. 2) сушили и спекали в вакуумной печи марки ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 в среде Ar, при 1750, 1830, 1850 и 1880 °C в течение 1 ч. Усадку материалов определяли на dilatометре марки L75V.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Открытую пористость и морфологию поверхности образцов исследовали на оптическом микроскопе Axio Observer A1m фирмы Carl Zeiss в сертифицированной программе AxioVision Rel. 4.8.

Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба на разрывной машине AG-300 kNX фирмы Shimadzu на 5 образцах для каждого состава при разных технологических параметрах спекания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальную температуру твердофазного спекания материалов определяли путем анализа кривых усадки (рис. 1). Для этого образцы нагре-

вали до 1800 °C в среде Ar (данная температура является ниже эвтектической). Ранее в работах [10, 11] показано, что вероятная минимальная температура образования жидкой фазы в системе SiC-MoSi₂ составляет 1900 °C при ориентировочном соотношении компонентов, об. %: 70 MoSi₂ + 30 SiC.

При введении 25 об. % SiC в матрицу MoSi₂ усадка образцов составила 15–16 %, что говорит о хорошем уплотнении материала в процессе спекания. Повышение содержания SiC до 40 об. % определяет снижение усадки до 5–7 %, причем материал незначительно изменяет размеры вплоть до 1800 °C, что, вероятнее всего, связано с образованием в материале карбидкремниевый трехмерного каркаса, который препятствует интенсивному уплотнению материала. Дальнейшее увеличение содержания SiC требует существенного повышения температуры спекания для осуществления интенсивного массопереноса. В тройной системе MoSi₂-SiC-ZrB₂ наибольшей усадкой (16–18 %) характеризуются образцы составов 3 и 5, ко-

торые содержат меньше 25 об. % SiC. Следует отметить, что для всех экспериментальных образцов темп усадки значительно увеличивается в диапазоне 1000–1200 °С. На основании полученных данных выбраны следующие температуры твердофазного спекания: для двойной системы 1830, 1850 и 1880 °С, для тройной системы 1750, 1830 и 1880 °С.

Образцы нагревали до 1100 °С в вакууме для удаления парафина и сорбированных примесей, затем в среде Ag осуществляли выдержку до заявленных температур. Образцы, спекаемые при 1880 °С, предварительно уплотняли на гидростатическом прессе под давлением 1000 МПа. Зависимость предела прочности при изгибе от пористости спеченных образцов показана на рис. 2.

Экспериментальные образцы состава 5, спеченные при 1830 °С, характеризуются относительной плотностью, близкой к теоретической, и пределом прочности при изгибе (480±10) МПа. Трехкомпонентный материал показывает максимальный уровень прочности

(см. рис. 2, б). Относительно высокими механическими характеристиками обладает также материал состава 3 трехкомпонентной системы, спеченный при 1830 °С, и состав 1 двухкомпонентной системы, спеченный при 1850 °С (см. рис. 2). Материалы с оптимальными физико-механическими свойствами демонстрируют наибольшую усадку, что приводит к значительному их уплотнению при спекании, росту их плотности и, как следствие, повышению предела прочности при изгибе. Составы 4 и 6, содержащие большое количество SiC (от 25 об. %), характеризуются плохим уплотнением и большой пористостью. На поверхности образцов после спекания наблюдали образование корки, вероятно, вследствие образования эвтектического расплава и выхода его на поверхность из-за плохого смачивания зерен.

На рис. 3 показан характерный вид поверхности материалов, спеченных при оптимальных температурах. В табл. 3 приведены характеристики пористости и размера зерен наиболее плотных материалов.

Спеченные при оптимальных температурах материалы характеризуются минимальной пористостью и высокой плотностью, однако в результате процесса массопереноса и последующей рекристаллизации в процессе твердофазного спекания наблюдается рост зерна (см. табл. 1, 3).

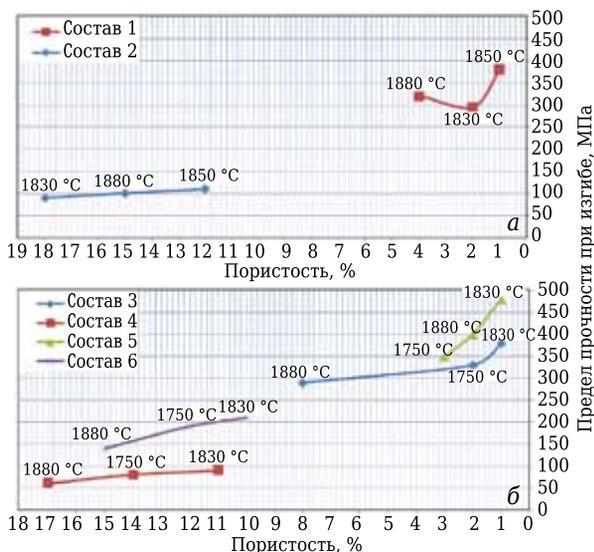


Рис. 2. Зависимость предела прочности при изгибе от пористости спеченных материалов: а — система MoSi₂-SiC; б — система MoSi₂-SiC-ZrB₂

Таблица 3. Свойства спеченных образцов

Образец	Размер зерен $d_{min} / d_{0,5} / d_{max}$, мкм	Относительная плотность $\rho \pm 0,1$, %	Общая пористость $P \pm 0,1$, %
Состав 5, спекание при 1830 °С	1,8 / 8,2 / 14,7	99,0	1,0
Состав 5, спекание при 1880 °С	2,6 / 8,4 / 13,9	98,1	1,8
Состав 3, спекание при 1830 °С	1,5 / 7,9 / 18,1	99,1	1,0
Состав 1, спекание при 1850 °С	1,1 / 6,5 / 12,2	99,2	0,8

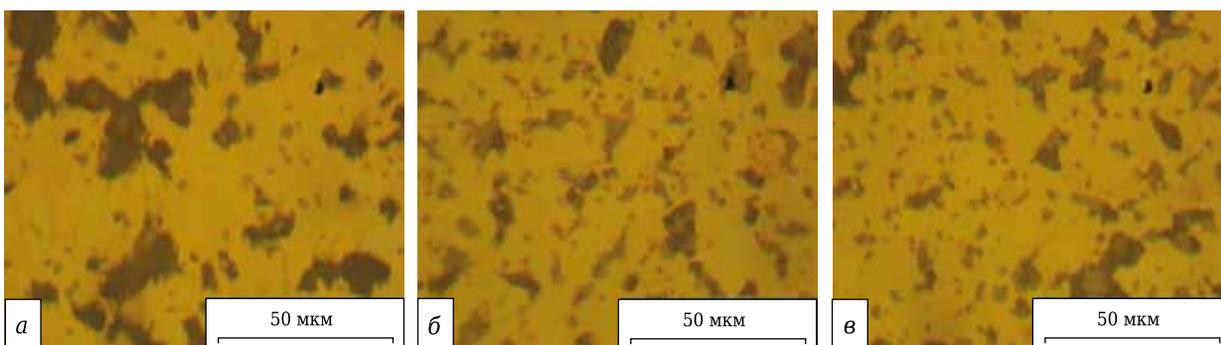


Рис. 3. Микроструктура образцов: а — состав 5, 1830 °С; б — состав 3, 1830 °С; в — состав 1, 1850 °С

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования микроструктуры и физико-механических характеристик твердофазно-спеченной керамики в системе $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$. Определена оптимальная температура спекания 1850 °С. Получены плотные материалы (пористость $\leq 0,8\%$) с пределом прочности при изгибе (400 ± 10) МПа. Показано, что при введении в матрицу из MoSi_2 более 40 об. % SiC происходит снижение прочности материала, вероятнее всего, из-за замедления массопереноса при спекании.

Проведены исследования микроструктуры и физико-механических характеристик твердофазно-спеченной керамики в системе $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$. Оптимальная температура спекания 1830 °С. Получены плотные материалы (пористость $\leq 1,0\%$) с пределом прочности при

изгибе (480 ± 10) МПа. При введении в материал ≥ 25 об. % SiC также происходит снижение уровня прочности.

Полученные материалы могут быть рекомендованы для создания на их основе функциональной конструкционной керамики, работающей в условиях повышенных температур в окислительной среде.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004. Уникальный идентификатор RFMEFI 59517X0004.

Библиографический список

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.
2. **Lohfeld, S.** Oxidation behaviour of particle reinforced MoSi_2 composites at temperatures up to 1700 °C / S. Lohfeld, M. Schutze, A. Bohm [et al.] // J. Materials and Corrosion. — 2005. — Vol. 56, № 2. — P. 250–258.
3. **Gang, Wang.** Effect of addition of oxides on low-temperature oxidation of molybdenum disilicide / Wang Gang, Jiang Wan, Bai Guangzhao, Wu Libin // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 4. — P. 731–734.
4. **Vasudevan, A. K.** A comparative overview of molybdenumdisilicide composites / A. K. Vasudevan, J. J. Petrovic // Pap. 1 st. High Temp. Struct. Silicides Workshop. — Gaithersburg. — 1991. — № 1/2. — P. 1–17.
5. **Maloney, M. J.** Development of continuous-fiber-reinforced MoSi_2 -base composites / M. J. Maloney, R. J. Hecht // Materials Science and Engineering. — 1992. — Vol. A155. — P. 19–31.
6. **Шукунов, С. Л.** Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / С. Л. Шукунов, В. Н. Курлов // Журнал технической физики. — 2017. — № 87 (12). — С. 49, 50.

7. **Huang Chao, M.** Properties and microstructure of $\text{MoSi}_2\text{-SiALON}$ particulate ceramic composites / M. Huang Chao, Y. Yuh Chao, Mohammad Farooque [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — № 11. — P. 2837–2843.
8. **Пат. 564820 США.** Композиционный материал с матрицей из дисилицида молибдена / Petrovic J. J., Honnell R. E., Gibbs W. S. — № 5069841 ; заявл. 09.08.90 ; опубл. 03.12.91.
9. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие SiC с ZrB_2 / С. С. Орданьян, А. И. Дмитриев, Е. С. Морошкина // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. — 1989. — Т. 25, № 10. — С. 1752–1754.
10. **Орданьян, С. С.** Строение разреза SiC– MoSi_2 в системе Mo–Si–C / С. С. Орданьян, С. В. Вихман, С. А. Ларенцева, В. В. Смирнов / Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 1. — С. 2–4.
11. **Орданьян, С. С.** Закономерности взаимодействия в системах SiC– $\text{Me}^{\text{IV-V}}\text{B}_2$ / С. С. Орданьян // Журнал прикладной химии. — 1993. — Т. 66, № 11. — С. 2439–2444. ■

Получено 11.03.19

© М. А. Марков, С. С. Орданьян, С. В. Вихман, С. Н. Перевислов, А. В. Красиков, А. Д. Быкова, М. В. Старицын, 2019 г.

Минобрнауки России приглашает Вас принять участие в семинаре!

В соответствии с решениями Межправительственных комиссий России и Италии по научно-техническому сотрудничеству и задачами Национальной программы «Наука» МИНОБРНАУКИ РФ проводит на базе Российского Центра науки и культуры в Риме семинар «**АВТОНОМНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ. ПЕРСПЕКТИВЫ СОВМЕСТНЫХ НАУЧНЫХ ПРОЕКТОВ**».

Дата: 12 ноября 2019 г.

Соорганизатор: Средиземноморский институт Фундаментальной Физики (Италия)

Основные цели:

- Организация площадки для обмена научным опытом, обсуждения актуальных научных вопросов и перспективных направлений научных исследований
- Привлечение компетенций зарубежных ученых (специалистов мирового уровня и молодых талантливых исследователей, имеющих научные результаты высокого уровня), в российские научные организации, научно-образовательные центры мирового уровня, технологические компании и вузы, выполняющие исследования и разработки по приоритетам научно-технологического развития.

С условиями участия Вы можете ознакомиться на сайте <https://metalspace.ru/rcsc.html>