

Д. т. н. С. С. Орданьян (✉), к. т. н. С. В. Вихман, к. т. н. Д. Д. Несмелов

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

УДК 666.762.852+661.685].001.5

О ПЕРСПЕКТИВЕ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ $\text{SiC-Me}^d\text{Si}_2$

Проанализированы результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в объеме тройных систем Si-C-Me^d , где Me^d — W, Ta, Mo, Nb, Hf, V. Обобщена информация о строении разрезов $\text{SiC-Me}^d\text{Si}_2$, отмечено, что все они являются квазибинарными и относятся к эвтектическому типу. Установлена корреляционная связь между температурой эвтектики в системах $\text{SiC-Me}^d\text{Si}_2$ и температурой плавления Me^dSi_2 , а также между концентрацией Me^dSi_2 в эвтектике и температурой плавления Me^dSi_2 . Предложены уравнения, описывающие данную корреляционную связь.

Ключевые слова: бескислородные тугоплавкие соединения, карбид кремния, дисилицид молибдена, дисилицид вольфрама, высокотемпературные материалы, керамика, эвтектика, квазибинарный разрез.

Бескислородные тугоплавкие соединения все шире применяются при разработке композиционных конструкционных материалов (керамик) для службы при высоких температурах. Реальные условия практического применения весьма разнообразны, но основным критическим фактором во многих случаях является присутствие воздушной среды, стимулирующей окисление материала. Известно, что такие бескислородные соединения, как SiC, MoSi₂, WSi₂, могут сопротивляться длительному окислению соответственно до 1400 и 1800 °С (и нашли применение при изготовлении нагревательных элементов). К собственно конструкционным материалам предъявляется комплекс требований — прочность при заданных условиях эксплуатации, в частности при циклическом нагреве до требуемых температур с заданной скоростью (и охлаждении), жаропрочность при заданных температуре и нагрузке, жаростойкость. Следовательно, материал должен быть создан с такими структурой, фазовым составом и размером фазовых составляющих, которые проявляли бы необходимый для надежной эксплуатации комплекс свойств.

Высокая прочность связана с минимизацией пористости керамики и уменьшением размера фазовых составляющих; эти параметры управляются применяемыми методами подготовки исходных веществ и методами консолидации ансамбля частиц (формование, спекание).

Ранее [1–6] при свободном спекании гетерофазных керамик из смесей равнодисперсных фаз (эвтектические системы TiC–TiB₂, ZrC–ZrB₂, TiN–AlN и др.) получены высокоплотные керамики, на концентрационной зависимости прочности которых фиксировалось максимальное значение предела прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ в области эквиобъемных составов; это связывали с реализацией в гетерофазных спекаемых ансамблях «эффекта экранирования», суть которого сводится к затруднению массообмена между одноименными частицами и формированию гетерофазного поликристаллического объекта с более дисперсными фазовыми составляющими. Достижение такой структуры сопровождается ростом прочности хрупкой керамики (эффект Холла – Петча). Следовательно, высокопрочная керамика должна планироваться как гетерофазная, состоящая из совместимых компонентов, вносящих дополнительные искомые свойства в планируемый материал. Диспергирование структуры керамики также сопровождается ростом трещиностойкости и термостойкости.

Для оптимизации параметров спекания важна информация о диаграммах состояния, в которых реализуются используемые компоненты. Так, из анализа строения систем Si-C-Me^d следует, что SiC совместим с дисилицидами Me^dSi_2 , т. е. разрезы $\text{SiC-Me}^d\text{Si}_2$ являются квазибинарными. Соответствующие политермические разрезы ниже 2760 °С (температура разложения SiC) описываются эвтектическими диаграммами состояния [7–9]. Проведенное авторами настоящей статьи эксперименталь-



С. С. Орданьян

E-mail: ceramic-department@yandex.ru

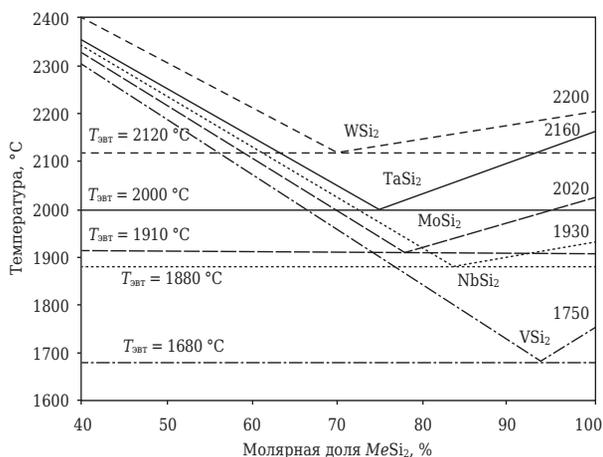


Рис. 1. Схема диаграммы состояния систем SiC–Me^dSi₂

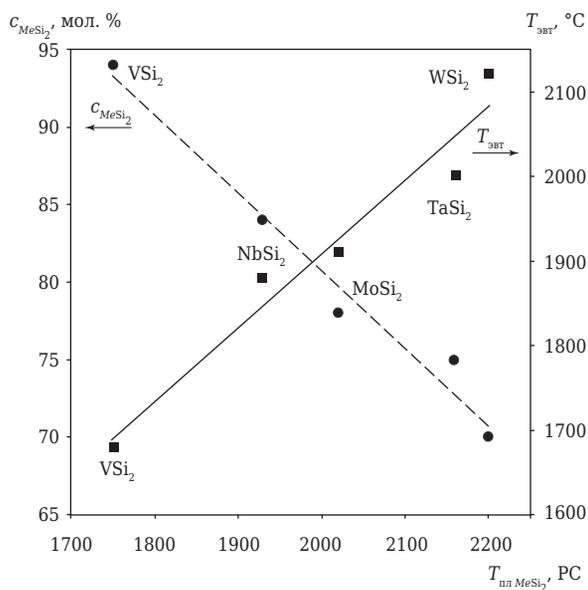


Рис. 2. Взаимосвязь температуры плавления MeSi₂ с температурой плавления эвтектики SiC–MeSi₂ и концентрацией MeSi₂ в эвтектике

ное изучение строения систем SiC–Me^dSi₂ подтвердило это положение (рис. 1).

Анализ этих квазибинарных систем позволил проиллюстрировать известную закономерность, заключающуюся в том, что по мере роста температуры плавления $T_{пл}$ компонентов в однотипном ряду систем температура плавления эвтектики $T_{эвт}$ повышается, а содержание вводимого компонента в эвтектике снижается. Поскольку все исследованные дисилициды являются менее тугоплавкими в сравнении с SiC, то состав эвтектик смещен к силицидам. В системе SiC–VSi₂ с наименее тугоплавким из исследованных дисилицидов VSi₂ ($T_{пл} = 1750$ °C) в эвтектике содержится 7–8 мол. % SiC (92–93 мол. % VSi₂), а $T_{эвт}$, равная (1680 ± 30) °C, приемлема для создания композиционной керами-

ки, способной служить в воздушной среде примерно при 1500 °C. С ростом $T_{пл}$ дисилицидов в ряду VSi₂ (1750 °C) → NbSi₂ (1930 °C) → MoSi₂ (2020 °C) → TaSi₂ (2160 °C) → WSi₂ (2200 °C) $T_{эвт}$ растет (1680, 1880, 1900, 2000, 2120 °C соответственно), а содержание дисилицидов уменьшается и в наиболее устойчивой в твердом состоянии системе SiC–WSi₂ концентрация WSi₂ составляет 30–32 мол. %. Такая закономерность позволяет установить корреляционную взаимосвязь $T_{эвт} = f(T_{пл})$ (рис. 2). Функция, аппроксимирующая корреляции между $T_{эвт}$ SiC–Me^dSi₂ и $T_{пл}$ Me^dSi₂, имеет вид $T_{эвт} = f(T_{пл})$ [°C], функция, аппроксимирующая корреляцию между концентрацией Me^dSi₂ в эвтектике и $T_{пл}$ Me^dSi₂, имеет вид $c_{Me^dSi_2} = f(T_{пл})$ [мол. %].

Высокие температуры плавления дисилицидов отражают особенности химической связи, проявляющей ковалентно-металлический характер, сопровождающийся электронной проводимостью этих фаз. Следовательно, между $T_{пл}$ (а также $T_{эвт}$, $c_{Me^dSi_2}$) и теплотой образования ΔH_f исследуемых фаз также может быть установлена корреляционная связь. Однако противоречивость литературных данных об энтальпии образования дисилицидов (см. ниже) не позволяет построить достоверную корреляцию:

Дисилицид	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль
VSi ₂	150,62 [10], (133±2) [14], 121,0 [15]
HfSi ₂	225,94 [10], 167–209 [13]
NbSi ₂	125,52 [10], 149,7 [16], 168,0 [17], 131,46 [18]
MoSi ₂	118,83 [10], (137±4) [11], (143,7±6,3) [12]
TaSi ₂	117,15 [10], (120±20) [11], (138±7,5) [12]
WSi ₂	93,72 [10], (79±5) [11], (81,9±6) [12]

Факт проявления эвтектического характера исследуемых систем существенно упрощает технологию получения керамик с регулируемой структурой и свойствами, в частности электрофизическими. Так, при введении в шихту на основе SiC 10–20 об. % MoSi₂ удалось существенно повысить срок службы электронагревателей при 1400 °C и поднять их температуру эксплуатации до 1500 °C. Этот эффект следует связать с защитой поверхности частиц SiC вводимыми частицами Me^dSi₂. Более низкая окислительность SiC связана с реакцией выше 1400 °C между подложкой SiC и образующимся SiO₂, в то время как Me^dSi₂ совместим с образующейся стеклофазой до более высоких температур. Регулируя дисперсность и концентрацию обоих компонентов, можно в широких пределах изменять структурные параметры композиций, электрофизические, прочностные свойства, термо- и окислительность керамик.

Иными словами, представленная группа квазибинарных систем является физико-химическим базисом для разработки перспективных конструкционных керамик для службы при высоких температурах. Следует отметить, что с учетом совместимости SiC и Me^dSi_2 с тугоплавкими диборидами Me^dB_2 возможности

разработки конструкционной и функциональной новой керамики в квазитройных системах $SiC-Me^dSi_2-Me^dB_2$ (эвтектических) расширяются.

* * *

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ, шифр проекта 10.2525.2014/К.

Библиографический список

1. **Орданьян, С. С.** О закономерностях взаимодействия в системах $Me^{IV}VC-Me^{IV}VB_2$ / С. С. Орданьян // Неорганические материалы. — 1980. — Т. 16, № 8. — С. 1407–1411.
2. **Орданьян, С. С.** Особенности механических свойств спеченных композиций — моделей эвтектик «грубого конгломерата» / С. С. Орданьян // Физика прочности композиционных материалов. — Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1980. — С. 102–109.
3. **Орданьян, С. С.** Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели — спеченные композиции / С. С. Орданьян, В. И. Унрод // Новые огнеупоры. — 2005. — № 7. — С. 42–48.
Ordanyan, S. S. Eutectics and their models, sintered composites, in systems of refractory materials / S. S. Ordanyan, V. I. Unrod // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 4. — P. 276–281.
4. **Орданьян, С. С.** Особенности уплотнения при спекании двухфазных порошков $MeC-MeB_2$ / С. С. Орданьян, Е. К. Степаненко, И. В. Соколов, А. В. Васильев // Порошковая металлургия. — 1986. — № 6. — С. 24–27.
5. **Орданьян, С. С.** Физико-химический базис создания композиционных керамических материалов на основе тугоплавких соединений / С. С. Орданьян // Огнеупоры. — 1992. — № 9/10. — С. 10–14.
6. **Орданьян, С. С.** Об аномалии концентрационных зависимостей теплопроводности керамик в системах $TiN-AlN, ZrC-ZrB_2$ со структурой «эвтектик грубого конгломерата» / С. С. Орданьян, Ю. П. Заричняк, Е. С. Бальнова // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2012. — № 2. — С. 33–37.
Ordanyan, S. S. Anomalous concentration dependences of thermal conductivity of ceramics in $TiN-AlN$ and $ZrC-ZrB_2$ systems with the structure of «eutectics of rough conglomerate» / S. S. Ordanyan, Y. P. Zarichnyak, E. S. Bal'nova // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2014. — Vol. 55, № 1. — P. 92–96.
7. **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. — № 11. — С. 2–4.
8. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе $SiC-WSi_2$ / С. С. Орданьян, Е. Н. Булина, С. В. Вихман,

- В. В. Смирнов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 2. — С. 3–5.
9. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе $SiC-Me^VSi_2$ / С. С. Орданьян, С. В. Вихман, Е. Н. Булина, В. В. Смирнов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 5. — С. 14–17.
10. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: Металлургия, 1986. — 928 с.
11. **Chandrasekharaiah, M. S.** The disilicides of tungsten, molybdenum, tantalum, titanium, cobalt, and nickel, and platinum monosilicide: a survey of their thermodynamic properties / M. S. Chandrasekharaiah, J. L. Margrave, P. A. G. O'hare // Journal of physical and chemical reference data. — 1993. — Vol. 22, № 6. — P. 1459–1468.
12. **Meschel, S. V.** Standard enthalpies of formation of some 5d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry / S. V. Meschel, O. J. Kleppa // Journal of alloys and compounds. — 1998. — Vol. 280, № 1. — P. 231–239.
13. **Smith, J. F.** The structures of $ZrGe_2, HfSi_2$ and $HfGe_2$ / J. F. Smith, D. M. Bailey // Acta Crystallographica. — 1957. — Vol. 10, № 4. — P. 341, 342.
14. **O'Hare, P. A. G.** Thermodynamic properties of vanadium silicides. I. Standard molar enthalpy of formation ΔH_{fm}^0 of vanadium disilicide (VSi_2) at the temperature 298,15 K / P. A. G. O'Hare, K. Watling, G. A. Hope // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 1999. — Vol. 31, № 11. — P. 1385–1395.
15. **Schlesinger, M. E.** Thermodynamics of solid transition-metal silicides / M. E. Schlesinger // Chemical Reviews. — 1990. — Vol. 90, № 4. — P. 607–628.
16. **Papadimitriou, I.** Ab initio study of the intermetallics in Nb–Si binary system / I. Papadimitriou [et al.] // Intermetallics. — 2014. — Vol. 54. — P. 125–132.
17. **Shao, G.** Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Al system / Shao G. // Intermetallics. — 2004. — Vol. 12, № 6. — P. 655–664.
18. **Geng, T.** Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Mo system / T. Geng [et al.] // Calphad. — 2010. — Vol. 34, № 3. — P. 363–376. ■

Получено 16.07.14

© С. С. Орданьян, С. В. Вихман, Д. Д. Несмелов, 2015 г.