

Композиционные материалы на основе дисилицида молибдена с повышенной прочностью

В. Н. Падерно, В. Б. Филиппов, А. Б. Лященко, С. И. Люкшина

Показано, что направленной кристаллизацией псевдобинарных композиций дисилицида молибдена $MoSi_2$ с некоторыми тугоплавкими соединениями, в частности с диборидами титана TiB_2 , циркония ZrB_2 , боридом молибдена Mo_2B_5 , карбидами бора B_4C и кремния SiC , могут быть получены композиционные материалы с более высокими прочностными характеристиками, окалино- и термостойкостью, чем у индивидуального дисилицида молибдена.

Ключевые слова: композит, $MoSi_2$, прочность, окисление.

Отличительной особенностью дисилицида молибдена $MoSi_2$ является его способность при температуре более 1500 °С образовывать на поверхности плотную стеклообразную пленку SiO_2 , которая находится в равновесии с основным материалом и препятствует его окислению. Однако наличие в структуре спеченных нагревательных элементов из $MoSi_2$ примеси оксида кремния приводит к повышенной хрупкости материала при комнатной температуре и потере прочности при рабочей [1]. Оба эти недостатка можно преодолеть путем создания композиционных материалов на основе дисилицида молибдена с более высокими физико-механическими характеристиками.

Одним из наиболее перспективных способов формирования композиционных материалов на основе тугоплавких соединений с термодинамически стабильной микроструктурой, обладающих существенно более высокими прочностными характеристиками по сравнению с индивидуальными фазами, является направленная кристаллизация эвтектических сплавов [2]. Этот процесс позволяет получать упрочняющую фазу в форме волокон или пластин, вытянутых в направлении теплоотвода и равномерно распределенных в матрице основной фазы. Чем ближе состав композита к эвтектическому, тем более однородную структуру можно сформировать, что, в свою очередь, приводит к повышению механических свойств материалов [3].

Псевдобинарные диаграммы состояния сплавов с дисилицидом молибдена и другими тугоплавкими соединениями до настоящего времени детально не изучены. Однако установлено, что некоторые из них, в частности с диборидами титана, циркония, молибдена, имеют эвтектический характер [4, 5], что позволило предположить возможность проведения процесса направленной кристаллизации и получения естественных композитов в таких сплавах.

Для оценки возможности формирования однородной структуры в системах, содержащих дисилицид молибдена, предварительно осуществляли закалку из жидкого состояния в холодный массивный медный тигель капле расплава смесей дисилицида молибдена и боридных, карбидных или силицидных фаз переходных и редкоземельных металлов (ScB_2 , LaB_6 , Si_3N_4 , $TaSi_2$, ZrB_2 , TiB_2 , SiC , WC [6], Mo_2B_5 [7]). Использование

этого приема обеспечило первичную оценку возможной структуры, формирующейся при кристаллизации соответствующих композиций.

Исследование микроструктуры и некоторых свойств образцов перечисленных композиций, полученных направленной кристаллизацией, показало, что для создания ориентированной гетерогенной структуры и увеличения прочностных характеристик из всех исследованных упрочняющих компонентов наиболее перспективными являются дибориды переходных металлов. Подобный вывод сделан также в работе [8] при исследовании прочностных характеристик сплавов системы $\text{MoSi}_2\text{—TiB}_2$. Немалый интерес представляют и композиты на основе дисилицида молибдена, упрочняющей фазой в которых могут служить карбиды, в частности карбиды кремния SiC или бора B_4C .

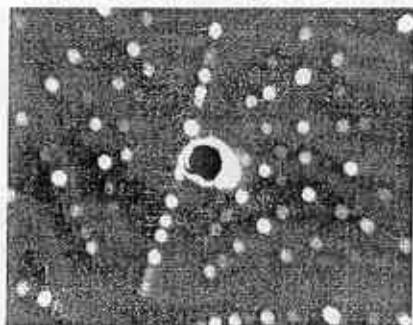
Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению структуры и свойств, полученных направленной кристаллизацией композиционных материалов на основе дисилицида молибдена, упрочняющей фазой в которых служат тугоплавкие боридные или карбидные фазы с целью разработки и создания композиционных материалов с повышенной прочностью для эксплуатации в объектах новой техники.

Исследовали дисилицид молибдена и ряд композиционных материалов на его основе, полученных направленной кристаллизацией. В качестве упрочняющей фазы выбраны дибориды титана TiB_2 и циркония ZrB_2 , борид молибдена Mo_2B_5 , карбиды бора B_4C и кремния SiC .

Направленную кристаллизацию спеченных стержней исследуемых материалов осуществляли на модернизированной установке Кристалл-111 методом вертикального бестигельного плавления с использованием индукционного нагрева. С целью предотвращения испарения кремния в процессе зонного плавления в камере поддерживалось избыточное давление аргона до 0,5 МПа. Скорость кристаллизации составляла 1—5 мм/мин.

Составы полученных образцов исследовали с использованием химического, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов. Микроструктуру и характер поверхности разрушения изучали с помощью оптического и сканирующего электронных микроскопов и рентгеновского микроанализатора. Измеряли микротвердость составляющих фаз полученных образцов при различных нагрузках и с помощью метода индентирования алмазной пирамиды при нагрузке 10,3 Н по длине трещины оценивали трещиностойкость K_{1c} . Методом зонной плавки из однофазной порошковой заготовки был выращен практически совершенный монокристалл MoSi_2 (рис. 1).

С целью оценки прочностных характеристик нагревательных элементов



на основе дисилицида молибдена, как при комнатной, так и при рабочей температурах, исследовали материалы, содержащие в качестве упрочняющей фазы бориды переход-

Рис. 1. Лауэграмма монокристалла дисилицида молибдена MoSi_2 , полученного направленной кристаллизацией.

ных металлов, в частности дибориды титана и циркония, поскольку именно эти диборидные фазы характеризуются повышенной стойкостью к окислению [9]. В то же время диборидные фазы способствуют формированию самоармированных материалов, которые можно отнести к так называемой вязкой керамике благодаря уникальному сочетанию в них прочности и пластичности [10].

Системы с диборидами титана и циркония получали и ранее [8, 11, 12]. Для этой цели использовалось спекание в условиях приложения давления (горячее прессование) [13], что не позволяет очистить материал от оксидов. Применение направленной кристаллизации способствует очистке материала от легкоплавких примесей и получению *in-situ* самоармированных материалов.

Изучен процесс получения и особенности структурообразования композита, содержащего 20% (об.) диборида титана. Такой материал характеризуется отсутствием пористости. Электронно-микроскопическое исследование структуры показало, что формируется материал, отдельные участки структуры которого состоят из кристаллов вытянутой формы с определенной направленностью (рис. 2, а). Структура поверхности разрушения носит смешанный характер: наряду с транскристаллитным разрушением крупных зерен фазы на основе дисилицида молибдена различаются отдельные участки интеркристаллитного разрушения фазы на основе диборида титана (рис. 2, б).

Предел прочности этого материала при трёхточечном изгибе $\sigma_{изг}$, измеренный на образце с размерами 1x3x25 мм, составляет порядка 200 МПа. Критический коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость) при плоской деформации образцов с размерами 2,5x5x25 мм с надрезом по центру образца глубиной 1,7 мм составляет порядка 4 МПа·м^{1/2}, что выше соответствующего K_{Ic} дисилицида молибдена (~2,8 МПа·м^{1/2} [14]) и совпадает с данными измерений для композиции этого состава, полученными ранее [8]). В табл. 1 приведены значения микротвердости и трещиностойкости исследованных композиционных материалов.

Необходимо отметить, что в работе [15] для образца, содержащего 77,4% (мас.) Mo и 22,6% (мас.) Si, приведено значение трещиностойкости 2,7—5,9 МПа·м^{1/2}. Повышенное значение трещиностойкости, вероятно,

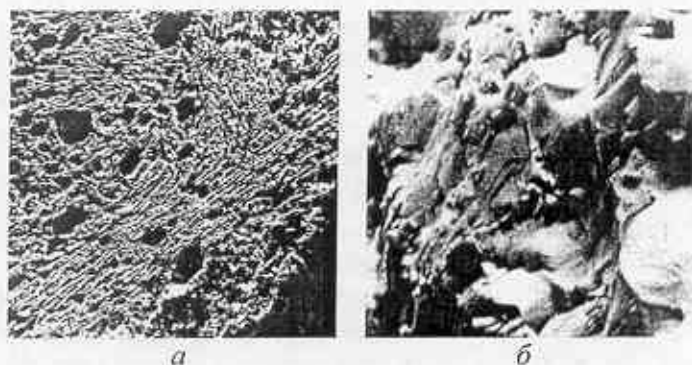


Рис. 2. Микроструктура (а, х60) и характер поверхности разрушения (б, х470) композиционного материала $MoSi_2-TiB_2$, содержащего 20% (об.) TiB_2 .

Т а б л и ц а 1. Прочностные характеристики дисилицида молибдена и композиционных материалов на его основе

| Материал | Содержание второй фазы, % (об.) | Микротвердость (ГПа) отдельных фаз при $P = 10,3 \text{ Н}$ | | | Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2} |
|---|---------------------------------|---|---|-----------|--|
| | | MoSi ₂ | Вторая фаза | Эвтектика | |
| MoSi ₂ | — | 12,6 | — | — | 2,73 |
| MoSi ₂ —TiB ₂ | 20,0 | — | — | — | 4,0 |
| MoSi ₂ —ZrB ₂ | 12,5 | — | 23,3 | 10,5 | 6,1 |
| MoSi ₂ —Mo ₂ B ₅ | 16,3 | 15,1 | 28,4 | 12,9 | 3,5 |
| MoSi ₂ —SiC | 10,0 | 14,8 | 32,6 | — | — |
| MoSi ₂ —B ₄ C | 13,5 | 15,2 | B ₄ C—39,0 B ₄ Si—10,5 | — | — |

можно объяснить тем, что, согласно диаграмме Mo—Si [16], структура материала такого состава должна содержать 2 фазы: Mo₅Si₃ и MoSi₂.

Исследование композиционных материалов MoSi₂—TiB₂ и MoSi₂—ZrB₂ при высокотемпературном (1500 °С) окислении проводили на воздухе, нагрев в течение 82 ч осуществляли прямым пропусканием тока с целью создания условий, максимально приближенных к условиям эксплуатации нагревательных элементов. Показано, что композиционные материалы на основе дисилицида молибдена имеют существенно более высокую стойкость к окислению, чем горячепрессованный дисилицид молибдена, испытанный в аналогичных условиях [12]. Сравнительные результаты приведены в табл. 2.

Относительное уменьшение массы δ_m определяли по формуле $\delta_m = (m_0 - m)/m_0 \cdot 100\%$, где m_0 — исходная масса до окисления, г; m — масса после окисления, г. Удельное изменение массы Δm рассчитывали по уравнению $\Delta m = (m_0 - m)/(S \tau)$, где S — площадь окисленной поверхности, см²; τ — время окисления, ч.

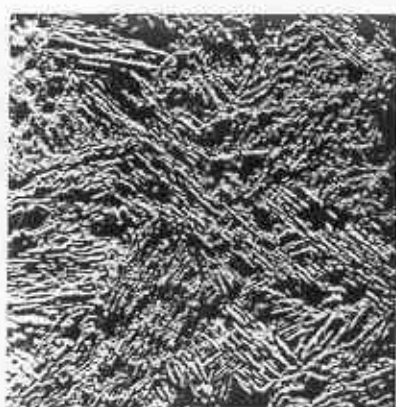
Исследовали микроструктуру композиционного материала на основе дисилицида молибдена, армирующей фазой в котором служил диборид циркония. Известно, что дибориды переходных металлов IV и V подгрупп периодической системы элементов имеют структуру типа AlB₂, в которой вдоль оси Z поочередно расположены плоские гексагональные сетки атомов металла и бора [17]. При свободном росте кристаллов диборидов формируются гексагональные пластинки или вытянутые вдоль гексагональной оси призмы [18].

Дисилицидные фазы, как известно [19], также кристаллизуются в виде вытянутых призм или игл. В связи с этим в процессе совместной кристаллизации дисилицида и диборида возможно образование армированного материала с повышенной прочностью.

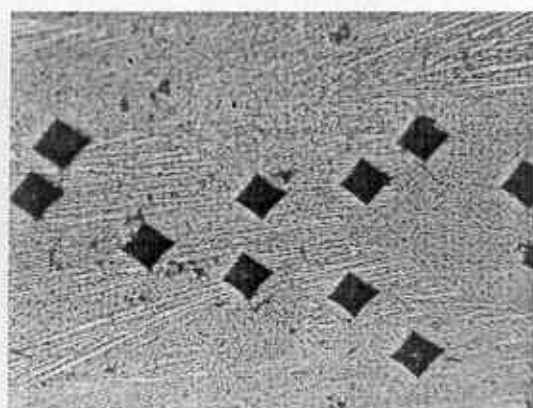
При исследовании полученных направленной кристаллизацией композиций с содержанием диборидной фазы, близкой к точке эвтектики, установлено, что в этом случае формируется однородная гетерогенная структура, в которой крупные зерна дисилицида молибдена пронизаны пластинками или иглами диборида циркония (рис. 3, а). При измерении микротвердости этого композиционного материала (ПМТ-3) даже при

Т а б л и ц а 2. Результаты испытаний на окалинстойкость при 1500 °С MoSi_2 и композиционных материалов на его основе

| Материал | Армирующий компонент | Время испытаний, ч | Относительное уменьшение массы δ_m , % | Удельное изменение массы Δm , $\text{г/см}^2 \cdot \text{ч}$ |
|------------------------------------|----------------------|--------------------|---|--|
| Индивидуальный MoSi_2 | — | 4—4,5 | 2—5 | $\sim 0,3 \cdot 10^{-3}$ |
| Зонноплав- ленная композиция | TiB_2 | 82 | 0,70 | $\sim 10^{-5}$ |
| | ZrB_2 | 82 | 0,65 | $\sim 10^{-5}$ |



a



b

Рис. 3. Микроструктура направленно закристаллизованного композиционного материала MoSi_2 — ZrB_2 , содержащего 12,5% (об.) ZrB_2 (*a*, $\times 115$), и фотография отпечатков алмазной пирамиды на участке с эвтектической структурой (*b*).

нагрузке 10,3 Н у отпечатков пирамиды не обнаружено появления трещин (рис. 3, *b*), что свидетельствует о значительном повышении его прочностных характеристик.

Как следует из данных табл. 1 и 2, композиционный материал MoSi_2 — ZrB_2 обладает высокими прочностными характеристиками и окалинстойкостью, что делает его перспективным для использования при высоких температурах.

В системе MoSi_2 — Mo_2B_5 образуется эвтектика пластинчатого типа (рис. 4, *a, в*). Съемка образца в характеристическом излучении кремния (рис. 4, *б*) позволяет утверждать, что матричной фазой в этом сплаве является дисилицид молибдена. Рентгеновский фазовый анализ (HZG-4A) полученного материала зафиксировал наличие только двух фаз: MoSi_2 и Mo_2B_5 .

Следует отметить, что при внедрении пирамиды в композиционный материал MoSi_2 — Mo_2B_5 при нагрузке 10,3 Н на участке эвтектической структуры отпечаток не имеет радиальных трещин. Это свидетельствует о высокой трещиностойкости материала (рис. 5, *a*). Необходимо отметить, что все отпечатки индентора на образце дисилицида молибдена даже при нагрузке 1,96 Н сопровождаются появлением радиальных трещин (рис. 5, *б*).

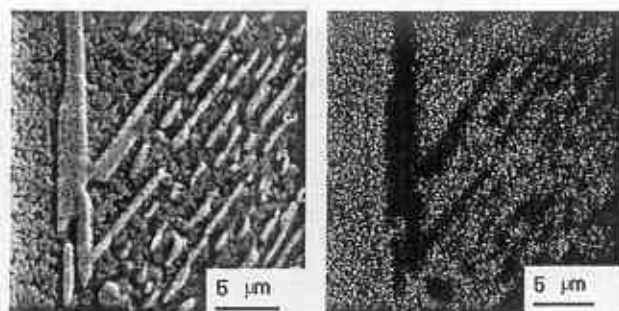
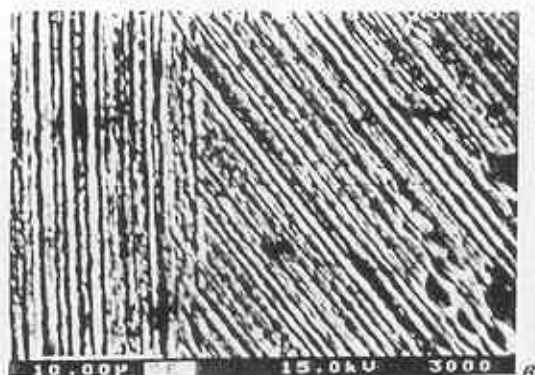


Рис. 4. Микроструктура композиционных материалов $\text{MoSi}_2\text{—Mo}_2\text{B}_5$, полученных направленной кристаллизацией: *a* — содержащего 16,3% (об.) Mo_2B_5 ; *б* — тот же участок структуры, снятый в характеристическом излучении кремния; *в* — содержащего 80% (об.) Mo_2B_5 .



Исследование композиционных материалов на основе дисилицида молибдена с использованием в качестве упрочняющего материала карбида бора показало, что в этом случае структура характеризуется присутствием трех фаз: дисилицида молибдена, карбида бора и третьей фазы, по всей вероятности, отвечающей составу B_4Si (рис. 6, *a*).

Необходимо отметить, что, согласно данным работы [17], сплавы системы B—Si обладают высоким сопротивлением тепловым ударам, однако их получение затруднено в связи с высокой упругостью паров кремния. Снижение температуры плавления может быть обеспечено за счет использования сплавов, близких по составу к тройной эвтектике ($\text{MoSi}_2\text{—B}_4\text{C—B}_4\text{Si}$), что, вероятно, позволит избежать разложения отдельных компонентов.

Микротвердость фазы на основе дисилицида молибдена, сформировавшейся при направленной кристаллизации данного композита, оказалась более высокой (15,2 ГПа), чем у индивидуального MoSi_2 (12,6 ГПа) (табл. 1). Это свидетельствует о ее упрочнении, что, в свою очередь, приводит к повышению прочностных свойств материала в целом.

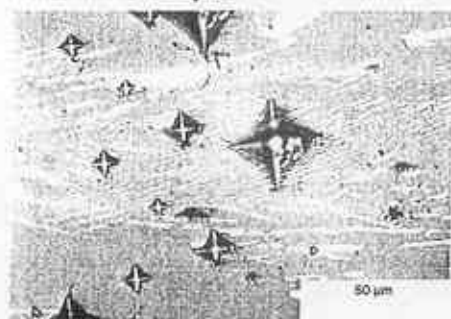


Рис. 5. Отпечатки алмазной пирамиды на композиционном материале $\text{MoSi—Mo}_2\text{B}_5$ (*a*) и на индивидуальном дисилициде молибдена (*б*), полученные в процессе индентирования при нагрузках 0,98, 1,96 и 10,3 Н.

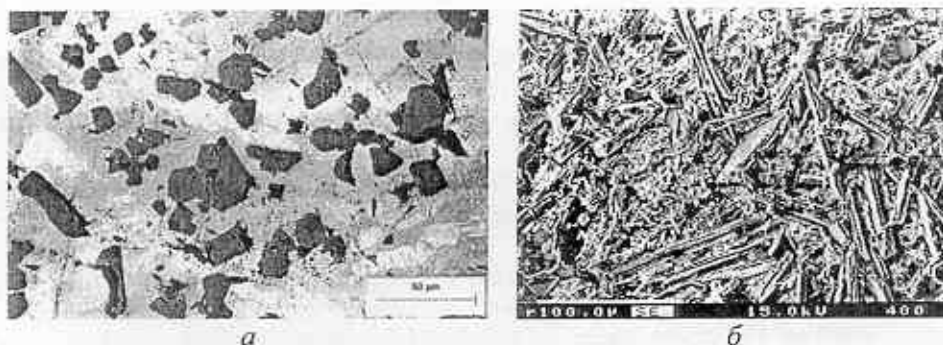


Рис. 6. Микроструктура композиционных материалов MoSi_2 —13,5% (об.) B_4C (а) и MoSi_2 —20% (об.) SiC (б).

При исследовании композиционного материала MoSi_2 — SiC , содержащего в качестве упрочняющей фазы карбид кремния, выявлено, что в этом случае формируется материал с гетерогенной структурой, причем вторая фаза кристаллизуется преимущественно в виде зерен пластинчатой формы (рис. 6, б).

В результате проведенных исследований установлена принципиальная возможность формирования методом направленной кристаллизации композиционных материалов на основе дисилицида молибдена, отличающихся более высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с индивидуальным дисилицидом молибдена.

1. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. — М.: Metallurgy, 1979. — 271 с.
2. Paderno Y., Paderno V., Filippov V. Some peculiarities of structure formation in eutectic *d*- and *f*-transition metals diboride alloys // Boron Rich Solids: AIP conf. proc. — Albuquerque: NM. — 1990. — No. 231. — P. 561—569.
3. Paderno Y., Paderno V., Filippov V. Crystal chemistry of eutectic of *d*- and *f*-transition metals borides // JJAP Series. — 1994. — No. 10. — P. 190—193.
4. Орданьян С. С. Физико-химические принципы создания керамических композиционных материалов на основе тугоплавких соединений // Огнеупоры. — 1992. — 9—10. — С. 10—14.
5. Самсонов Г. В. Силициды и их использование в технике. — К.: АН УССР, 1959. — 204 с.
6. Paderno V., Paderno Yu., Evdokimova A. Directional crystallization of MoSi_2 and some compositions based on it // J. Alloys and Comp. — 1997. — 262—263. — P. 243—47.
7. Лященко А. Б., Падерно В. Н., Филиппов В. Б., Мартыненко А. Н. Особенности структуры композиционных материалов системы Mo—Si—B , полученных направленной кристаллизацией // Материалы IV Междунар. конф. "Материалы и покрытия в экстремальных условиях", Ялта, 18—22 сентября 2006. — С. 187.
8. Alkin R. M. Jr. Strengthening of discontinuously reinforced MoSi_2 composites at high temperatures // Mater. Science and Engineering, A. — 1992. — 155. — P. 121—133.
9. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: (Справ.) / Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: Metallurgizdat, 1986. — 928 с.
10. Падерно Ю. Б., Падерно В. Н., Филиппов В. Б. Особенности структурообразования эвтектических сплавов боридов *d*- и *f*-переходных металлов // Порошковая металлургия. — 1992. — № 8. — С. 73—80.

11. *Tiwari R., Herman H.* Vacuum plasma spraying of MoSi₂ and its composites // Mater. Science Engineering, A. — 1992. — **155**. — P. 95—100.
12. *Cook J., Khan A., Lee E., Mahapatra R.* Oxidation of MoSi₂-based composites // Ibid. — P. 183—198.
13. *Richardson K. K., Freitag D. W.* Mechanical properties of hot pressed SiC platelet-reinforced MoSi₂ // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1991. — **12**, No. 9—10. — P. 1679—1689.
14. *Umakoshi Y., Hirano T., Sakagami T., Yamane Y.* Slip system and hardness in MoSi₂ single crystals // Scripta Metall. — 1989. — **23**. — P. 87—90.
15. *MatWeb.* The Online Materials Database Molybdenum Disilicide, MoSi₂.
16. *Binary Alloy Phase Diagrams* / Ed. In Chief T. B. Massalski. — Ohia, ASM, 1986.
17. *Серебрякова Т. И., Неронов И. А., Пешев П. В.* Высокотемпературные бориды. — М.: Металлургия, 1991. — 269 с.
18. *Higashi J., Takahashi J., Atode T.* Crystal growth of borides and carbides of transition metals from molten aluminum solutions // J. Cryst. Growth. — 1976. — **33**, No. 2. — P. 207—211.

Композиційні матеріали на основі дисиліциду молібдену з підвищеною міцністю

В. М. Падерно, В. Б. Філіпов, А. Б. Лященко, С. І. Люкшина

Встановлено, що спрямованою кристалізацією псевдобінарних композицій дисиліциду молібдену MoSi₂ з деякими тугоплавкими сполуками, зокрема з диборидами титану TiB₂, цирконію ZrB₂, боридом молібдену Mo₂B₃, карбідами бору B₄C та кремнію SiC, можуть бути одержані композиційні матеріали з більш високими характеристиками міцності, окаліно- та термостійкостю, ніж у індивідуального дисиліциду молібдену.

Ключові слова: композит, MoSi₂, міцність, окиснення.

Molibdenium disilicide based composites with improved strength (mechanical properties)

V. N. Paderno, V. B. Filipov, A. B. Liaschenko, S. I. Lukshina

In the present work it is shown that by means of directional crystallization of molibdenium disilicide (MoSi₂) based pseudobinary compositions with some refractory compounds, in particular with titanium diboride (TiB₂), zirconium diboride (ZrB₂), molibdenium boride (Mo₂B₃), boron (B₄C) and silicon carbides (SiC) it is possible to produce composite materials with improved, as compared with pure molibdenium disilicide, mechanical properties and high-temperature properties, such as oxidation resistance and thermal resistance.

Keywords: composite, MoSi₂, mechanical strength, oxidation.