

УДК 661.685; 666.792.32; 666.9.017:620.163; 666.9.017:620.18

Возможности управления связностью карбида кремния в композиционных материалах карбид кремния - силициды молибдена

Гнесин Б. А.^{1,*}

gnedin@issp.ac.ru

¹Институт физики твердого тела (РАН), Москва, Россия

Продемонстрирована возможность управлять степенью связности зерен SiC в композиционных материалах карбид кремния – силициды молибдена. Приведены примеры трех основных типов структур, различающихся характером связности: с высокой степенью связности; с наличием лишь ограниченных по длине цепочек из соединенных между собой зерен SiC и структур с практически изолированными друг от друга зернами SiC. Описана методика экспериментального определения типа таких структур с помощью испытания образца «на провисание» при температуре, превышающей температуру ликвидус силицидной составляющей композита. Обсуждаются возможности практического применения композитов с такими структурами.

Ключевые слова: жаропрочность и жаростойкость, карбид кремния, силициды молибдена, композиты, защитные покрытия

Введение

Высокотемпературные композиционные материалы карбид кремния - силициды молибдена [1] имеют высокую жаростойкость до 1600-1650 °С, а в некоторых случаях и до 2000 °С. До 1600-1650 °С высокая жаростойкость на воздухе при атмосферном давлении характерна и для SiC, и для силицидов MoSi₂, Mo₅Si₃, а для фазы Новотного Mo_{4,8}Si₃C_{0,6} только в присутствии SiC [1; 2]. При более высоких температурах жаростойкость могут обеспечить только силициды MoSi₂ и Mo₅Si₃ [3]. Уровни жаропрочности и сопротивления высокотемпературной ползучести обсуждаемых здесь материалов определяются наличием каркаса из карбида кремния. Эти характеристики могут сохранять высокие значения до температуры 1850-1900 °С, когда температура приближается к температуре образования эвтектики MoSi₂ + Mo₅Si₃ в системе Mo-Si, [4]. Материалы на основе реакционнопеченного карбида кремния, которые из-за всегда остающегося в них кремния фактически являются композитами SiC + Si, могут сохранять высокую жаропрочность лишь до температур не выше 1370-1410 °С [5], также как и материалы SiC + MoSi₂ + Si, [6], поскольку при указанных и при более высоких температурах эффект Ребиндера [7], связанный с появлением в этих материалах при температуре около 1400°С жидкой фазы на основе кремния,

приводит к катастрофическому снижению прочностных свойств. Поэтому композиционные материалы $\text{SiC} + \text{MoSi}_2 + \text{Mo}_5\text{Si}_3$, в которых может также присутствовать и фаза Новотного $\text{Mo}_{4,8}\text{Si}_3\text{C}_{0,6}$, [1] выгодно отличаются значительно более высокой потенциальной жаропрочностью в связи с существенно более высокими температурами появления жидкой фазы. Ниже будут рассмотрены различные варианты структур композиционных материалов карбид кремния - силициды молибдена, в которых именно за счет возможности регулирования связности зерен SiC могут быть реализованы и совершенно различные механические, химические и электрические свойства всего композита в целом.

Цели работы:

1. Экспериментально подтвердить широкие возможности управления связностью карбидокремниевой составляющей композитов семейства материалов силициды молибдена - карбид кремния.
2. Предложить простой метод экспериментальной оценки присутствия связного карбидокремниевых каркаса в композиционных материалах карбид кремния - силициды молибдена.
3. Обсудить возможные преимущества, характерные для приводимых ниже структур, важные для их практического применения.

Материалы и методика эксперимента

Порошки силицидов Mo_5Si_3 и MoSi_2 были получены в ИФТТ РАН с помощью реакционного спекания из исходных смесей порошков молибдена марки «МЧ» и поликристаллического кремния со степенью чистоты, используемой в электронной промышленности. Максимальная температура синтеза в атмосфере чистого аргона составляла $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные спеки силицидов Mo_5Si_3 и MoSi_2 размалывали и затем просеивали через сито с величиной просвета $100\text{ }\mu\text{m}$. Контроль состава порошков с помощью рентгеновского микроанализа (Camscan MV 2300) показал наличие только одной примеси - не более $0,3\text{ мас.}\%$ Fe, попавшего в силицид из размольных тел шаровой мельницы, концентрации Mo и Si не отличались от стехиометрических значений более чем на $1-2\text{ ат.}\%$. Рентгенофазовый анализ (модернизированный дифрактометр ДРОН-3.0, монохроматизированное на падающем пучке характеристическое излучение молибдена) выявил наличие в исходных порошках Mo_5Si_3 и MoSi_2 только этих двух фаз, соответственно. Размер зерен в порошках силицидов молибдена составлял от 5 до $50\text{ }\mu\text{m}$. Карбид кремния производства Волжского абразивного завода чистотой не менее 98% с различным гранулометрическим составом содержал не более $0,3\text{ мас.}\%$ железа и $0,5\text{ мас.}\%$ свободного углерода. Композиты $\text{SiC} + \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$ получали компактированием смесей порошков с добавлением связки на основе водного раствора поливинилового спирта с последующим спеканием пористой заготовки, которую затем подвергали пропиткам расплавом $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$ эвтектического состава.

Изображения микроструктур были получены на сканирующих электронных микроскопах Camscan MV 2300 и DSM-950 в отраженных электронах. Исследовали шлифы, по-

лученные последовательной шлифовкой и полировкой алмазными порошками с постепенно уменьшающимся размером основной фракции от 40/28 до 1/0 мкм. Элементный контраст позволял различить основные фазы, состав которых был подтвержден с помощью рентгеновского микроанализа и полностью соответствовал данным рентгеновского фазового анализа тех же образцов.

Результаты и их обсуждение

С точки зрения характера связности зерен SiC в композиционных материалах SiC + Mo₅Si₃ + MoSi₂ можно выделить три основных типа структур, [8], которые будут рассмотрены ниже.

Каркасный тип структуры карбидокремниевой составляющей. В этом случае основная часть зерен SiC контактирует с соседними зёрнами SiC, рис. 1, и зёрна SiC образуют связный каркас на всем протяжении исследуемого шлифа. Карбид кремния выглядит на рис. 1 наиболее темной фазой, силицид Mo₅Si₃ - наиболее светлые зёрна, силицид MoSi₂ - светло-серые.

Связность SiC означает, что, не выходя за пределы фазы SiC можно совершить переход из точки, расположенной внутри зерна SiC в одном конце образца, в точку, расположенную внутри другого зерна SiC в любой другой части образца. Не обязательно из любого зерна SiC в произвольно выбранное другое зерно - некоторые зёрна могут «выпадать» из каркаса. Но основная часть зерен на шлифе образуют связные и разветвленные цепочки, причем характерная длина цепочек соответствует габаритам шлифа.

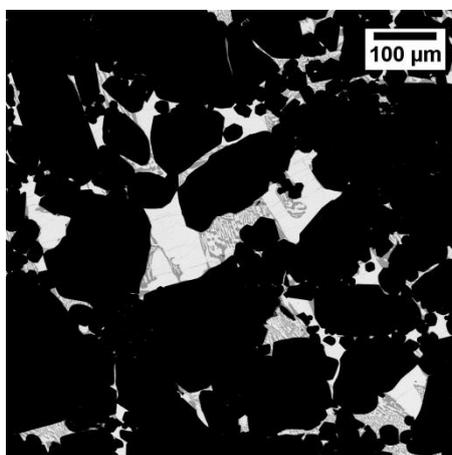


Рис. 1. Пример структуры со связным карбидом кремния

Очевидно, что если на шлифе зёрна SiC образуют связное множество, то SiC связан и в трехмерном пространстве. Обратное утверждение неверно - возможна ситуация, когда на шлифе SiC не связан, но связан в объеме. Примером таких структур являются превращенные при реакции с силицидами в SiC волокна углетканей, рис. 2, где видны только зёрна SiC, пересеченные шлифом. На рис. 2 образованные зёрнами SiC цепи обрываются

на относительно коротких расстояниях, порядка нескольких миллиметров, в то время как фактически в объеме они образуют связные цепи на протяжении всей области, в которой ранее присутствовала углеткань. Зерна SiC в толще покрытия на рис. 2 выглядят серыми, более темными, чем силициды, но светлее, чем углеродный материал.

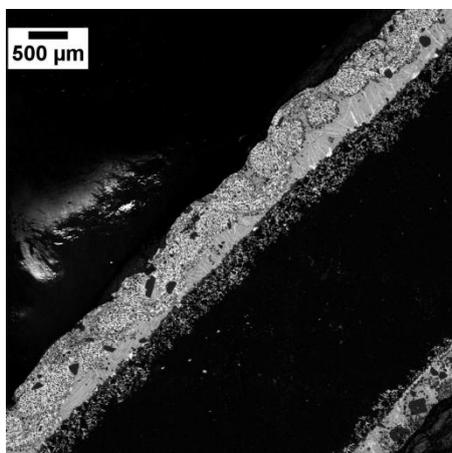


Рис. 2. Структура защитного покрытия на основе силицидов молибдена и вольфрама толщиной около 0,8 мм на углеродном материале, поперечный шлиф.

При наличии связного SiC присутствует своего рода скелет композита, в подавляющем большинстве случаев такой каркас из зерен SiC является самой прочной несущей структурной составляющей композита. Такие структуры обладают наибольшей прочностью и наименьшей скоростью ползучести при высоких температурах. Кроме того, для них характерно наиболее высокое удельное электрическое сопротивление и они наилучшим образом подходят для непровисающих рабочих участков высокотемпературных электронагревателей.

Получить такой каркас можно методами порошковой металлургии, аналогично тому, как это делается в случае самосвязанного SiC, [9]. При этом объемная доля SiC в композите обычно превышает 40 об.%. Другим вариантом является использование углеродных материалов типа термически расщепленного графита для создания каркаса из зерен SiC. Углерод из таких материалов, реагируя с дисилицидами, превращается в SiC либо полностью, либо только на какую-то часть своей толщины (частично). В случае получения SiC каркаса с помощью углеродных материалов объемная доля SiC может быть небольшой, например 15-25 об.%, при этом часть функций каркаса может приходиться на сохранившуюся плотную углеродную составляющую, [10]. Для этой цели могут быть использованы пластины или стержни из графита, пироуплотненные углеткани или другие углеродные материалы, не подверженные быстрому и полному превращению в SiC и в другие соединения под воздействием расплавов силицидов молибдена.

Неполная связность карбидокремниевой составляющей. Пример неполной связности представлен на рис. 3. Для такой структуры характерны относительно короткие цепочки SiC, но непрерывный по образцу каркас не образуется, тем более его нельзя наблюдать и

на шлифе. Зерна SiC образуют связные цепочки длиной не свыше нескольких миллиметров, [11]. Цепочки связанных между собой зерен образуют только относительно короткие цепи не только на шлифе, но и в пространстве. Силициды Mo_5Si_3 , наиболее светлые, и $MoSi_2$, светло-серые, занимают в сумме около 50% поверхности шлифа на рис. 3.

Структуры этого типа реализуются методами порошковой металлургии, для них характерна объемная доля SiC в 30-55 об.% (по отношению к объему всего композита), но в ряде случаев этот интервал может быть расширен. Материалы этого типа не обладают высокой жаропрочностью, но они и не разрушаются под собственным весом при превышении температуры плавления силицидов, для них характерна заметная деформация при высокотемпературной ползучести. В связи со способностью силицидов к заметной пластической деформации при температурах выше 1100-1200 °С, в таких материалах при высоких температурах возможна релаксация напряжений именно за счет пластического течения силицидов.

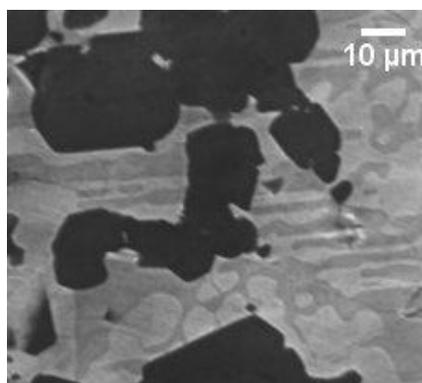


Рис. 3. Пример структуры с не полностью связным карбидом кремния, не образующим каркас.

Отсутствие связности карбидокремниевой составляющей. В этом случае зерна SiC разрознены, в подавляющем большинстве случаев они не образуют цепочек и на шлифе могут быть отделены друг от друга. Если они и образуют цепочки, то очень малой длины, до 2-5 зерен, не более, рис. 4. Такие материалы могут быть получены методами порошковой металлургии, для них характерны относительно малые объемные содержания SiC. Получение таких композитов при объемной доле SiC в них более 40% вызывает определенные трудности, например, в этом случае силицидные компоненты композита приходится заранее наносить на зерна SiC перед компактированием, специально подбирая значительно более мелкозернистый, чем частицы SiC, порошок силицидов. При нагревании выше температуры плавления такие материалы могут проявлять жидкотекучесть. Преимущественно разрозненные зерна SiC в этом случае являются наполнителем, внедренным в силицидную матрицу, что позволяет существенно понизить средний КТР и среднюю плотность всего композита или покрытия, что очень важно для защитных покрытий, не испытывающих значительных нагрузок в условиях эксплуатации. Нагрузки, допустимые на такие материалы при нагреве, не могут быть велики, поскольку выше 1200 °С силициды молибдена резко теряют прочность, но приобретают заметную пластичность (не-

сколько процентов и выше). При температуре выше 1400 °С они могут быть подвержены ползучести под тяжестью собственного веса.

У материалов семейства карбид кремния - силициды молибдена в случае отсутствия связности карбида кремния имеется очень важное преимущество. При нанесении выполненного из них защитного покрытия на углеродные материалы они могут проявлять жаростойкость до температур 1600-1650 °С и выше. Поскольку в этом случае выгорание отдельного зерна SiC не приводит к гибели всего покрытия, дальнейшее горение не распространяется по каркасу, как это было бы в случае структуры, соответствующей рис. 1. При этом относительно высокая объемная доля SiC в таком материале позволяет хорошо согласовать коэффициенты термического расширения такого покрытия с защищаемой от окисления углеродной основой.

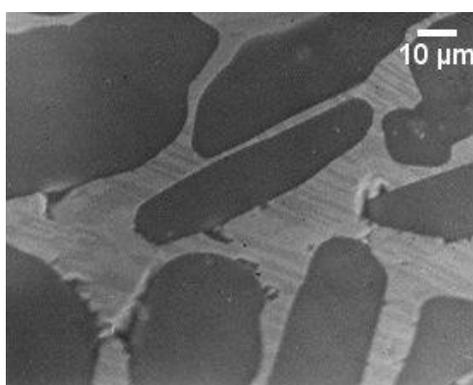


Рис. 4. Пример структуры с несвязным карбидом кремния, не образующим ни каркаса, ни цепочек из более чем нескольких зерен.

Между тремя вышеперечисленными типами структур возможны непрерывные переходы. Оценить принадлежность конкретного образца к конкретному типу структуры не просто, а по наблюдениям металлографических шлифов и не всегда возможно. В работе [8] нами был предложен относительно простой тест, позволяющий оценить принадлежность того или иного материала типа РЕФСИК к одному из трех перечисленных выше типов структур карбидокремниевой фазы: каркасному, с неполной связностью или несвязному. Тест основан на различном поведении трех типов структур по связности SiC в композите при значительном перегреве выше температуры плавления силицидной составляющей. Ниже приводится его подробное описание с иллюстрациями, которые публикуются впервые, как и необходимые комментарии.

Приготовленный для теста образец представляет собой вырезанную из исследуемого материала, например, четырехгранную призму (брус), возможно, несколько неправильной формы. Желательно, чтобы длина образца превышала поперечный размер более чем в 20 раз. Перед испытанием образец выкладывают на разнесенные трехгранные призмы (или четырехгранные опоры с узкой верхней стороной) из каркасного материала силициды молибдена-карбид кремния или из графита, в соответствии с рис. 5. Образец горизонтально устанавливают на опоры, нагревают до температуры, превышающей температуру

ликвидус силицидной составляющей, в нашем случае выше 1900 °С, и выдерживают в нагретом состоянии несколько минут. Качественное различие в поведении образцов проявляется вполне отчетливо: у образцов с каркасной структурой форма образца практически не меняется (рис. 5а). Образец с неполной связностью заметно прогибается, испытывая деформацию ползучестью под тяжестью собственного веса (рис. 5б). Образец с отсутствующей связностью и относительно небольшой (<30-40 об.%) объемной долей SiC расплавляется и стекает вниз (рис. 5г). В случае объемной доли SiC более ~30-40 об.% он ломается над опорами (рис. 5в) и в местах соприкосновения с основанием.

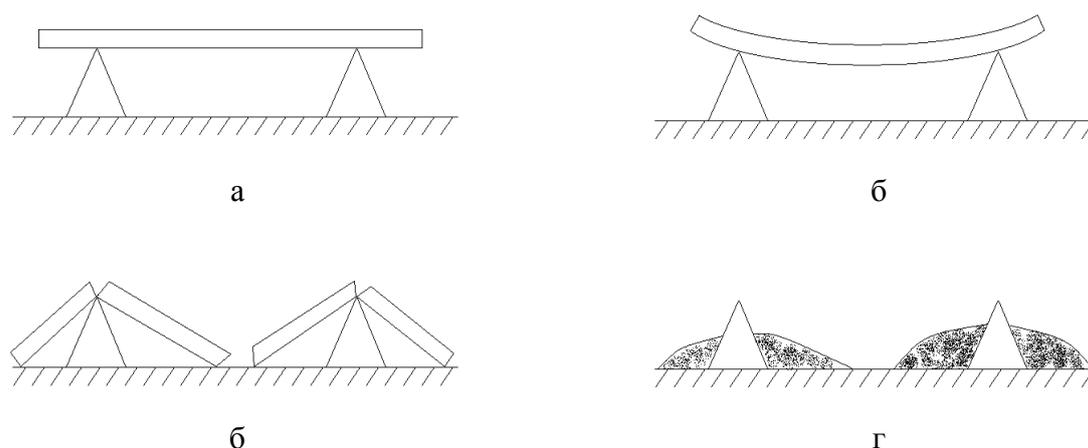


Рис. 5. Четыре варианта поведения образца в результате испытаний на связность карбидокремниевой составляющей композиционного материала карбид кремния- силициды молибдена.

Наибольшую прочность в испытаниях на четырехточечный изгиб, до 300-400 МПа, имеют материалы с полной связностью SiC каркаса, которая сохраняется и до температур существенно выше 1400 °С, например, до 1800 °С.

Изложенные выше результаты в полной мере относятся и к композитам, содержащим, наряду с карбидом кремния, и силициды - твердые растворы молибдена и вольфрама $(Mo,W)Si_2$, $(Mo,W)_5Si_3$ и для фазы Новотного $(Mo,W)_{4,8}Si_3C_{0,6}$.

Заключение

1. Продемонстрированы возможности управления связностью карбидокремниевой составляющей композитов силициды молибдена - карбид кремния в широком диапазоне, от каркасных структур до почти полностью отделенных друг от друга зерен карбида кремния внутри силицидной матрицы.

2. Предложен простой экспериментальный метод оценки связности карбидокремниевых каркасов в композиционных материалах карбид кремния - силициды молибдена с помощью нагрева и выдержки образцов в форме бруса на призматических опорах выше температуры ликвидус силицидной составляющей.

3. Приведены примеры наиболее целесообразного применения каждого из трех типов рассматриваемых структур: с полной связностью образующих каркас зерен карбида кремния, с частичной их связностью с относительно короткими цепочками и с отделенными друг от друга зернами SiC.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту 14-03-00392.

Список литературы

1. Гнесин Б.А., Эпельбаум Б.М., Гуржиянц П.А. Композиционный жаропрочный и жаростойкий материал: пат. 2154122 РФ. Заявл. 07.07.1998; опубл. 10.08.2000. Бюл. № 22.
2. Zhu Q., Shobu K., Tani E., Kishi K., Umebayashi S. Oxidation behavior of $Mo_{\leq 5}Si_3C_{\leq 1}$ and its composites // Journal of Materials Science. 2000. Vol. 35, no. 4. P. 863-872.
3. Касаткин А.В., Матвиенко И.В. Жаростойкость силицидных покрытий на молибдене и его сплавах // Неорганические материалы. 1994. Т. 30, № 7. С. 928-931.
4. Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H. Binary alloy phase diagrams. Vol. 1, 2. Metals Park, Ohio: American Society for Metals. 1986. 2224 p.
5. Zhu L.H., Huang Q.W. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400 °C // Materials Letters. 2005. Vol. 59, no. 14-15. P. 1732-1735.
6. Mayer S., Heinrich Ju.G. Processing-microstructure properties relationships of $MoSi_2$ -SiC composites // Journal of the European Ceramic Society. 2002. Vol. 22, no. 13. P. 2357-2363.
7. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. Ч. 2. Механические испытания. Конструкционная прочность. М.: Машиностроение, 1972. 368 с.
8. Гнесин Б.А. Роль регулируемой связности карбидокремниевого каркаса в свойствах жаропрочных и жаростойких материалов РЕФСИК // Новые материалы и технологии. Инновации 21 века: сб. тр. конференции «Научные исследования в наукоградах Московской области» (Черноголовка, МО, 1-4 октября 2001 г.). Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2001. С. 33-34.
9. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Metallurgy, 1977. 216 с.
10. Гнесин Б.А., Гуржиянц П.А. Композиционный жаропрочный и жаростойкий материал: пат. 2160790 РФ. Заявл. 07.07.1998; опубл. 20.12.2000. Бюл. № 35.
11. Гнесин Б.А., Гуржиянц П.А. Жаростойкий материал: пат. 2178958 РФ. Заявл. 17.02.2000; опубл. 27.01.2002. Бюл. № 3.

The Possibilities of Silicon Carbide Connectivity Control in Silicon Carbide-Molybdenum Silicides Composite Materials

B.A. Gnesin^{1,*}

gnesin@issp.ac.ru

¹Institute of Solid State Physics, Moscow, Russia

Keywords: silicon carbide, composite materials, protective coatings; high-temperature strength and refractory properties, molybdenum silicides

High-temperature composite materials silicon carbide - molybdenum silicides (refractory up to 1600-1650 °C) structure particulars are discussed. The possibility to vary the degree of connectivity of SiC grains in these materials was studied experimentally. Examples of three main types of structures: with high connectivity; with only short chains of SiC grains interconnected and structures with practically separate SiC grains are demonstrated. Scanning electron microscopy images in back-scattered electrons for all three main types of structures discussed are demonstrated also. It is shown that determination of SiC grains connectivity character is not always possible from cross-sections data. The new experimental method of the structure type determination with the help of horizontal beam lying on two supports testing at the temperatures higher than liquidus temperature for silicide part of the composite is proposed. In a case of a skeleton structure the sample remains its initial form. In a case of only short chains of interconnected SiC grains not forming a skeleton the beam is “sagging” under its own weight. In a case of separate SiC grains the sample is broken on supports or is dropping down as a liquid mass. The materials with a high degree of connectivity possesses the skeleton structure causes their good high-temperature strength and low creep velocity up to 1850-1900 °C temperatures. In the materials with only short chains of interconnected SiC grains stress relaxation is possible at temperatures above 1100-1200 °C. The materials with separate SiC grains inside silicide matrix are suitable for protective coatings on carbon materials with good refractory properties above 1600-1650 °C. Separated SiC grains may be burned only separately, whereas silicide matrix causes higher level of refractory properties of the material as a whole in a comparison with SiC.

References

1. Gnesin B.A., Epel'baum B.M., Gurzhiyants P.A. *Kompozitsionnyy zharoprochnyy i zharostoykiy material* [Composite heat-resistant material]. Patent RF, no. 2154122, 2000. (in Russian).

2. Zhu Q., Shobu K., Tani E., Kishi K., Umebayashi S. Oxidation behavior of $\text{Mo}_{\leq 5}\text{Si}_3\text{C}_{\leq 1}$ and its composites. *Journal of Materials Science*, 2000, vol. 35, no. 4, pp. 863-872. DOI: [10.1023/A:1004786005333](https://doi.org/10.1023/A:1004786005333)
3. Kasatkin A.V., Matvienko I.V. Heat resistance of silicide coatings on molybdenum and molybdenum-based alloys. *Neorganicheskie materialy*, 1994, vol. 30, no. 7, pp. 928-931. (English translation: *Inorganic Materials*, 1994, vol. 30, no. 7, pp. 860-863.).
4. Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H. *Binary alloy phase diagrams. Vol. 1, 2.* Metals Park, Ohio, American Society for Metals. 1986. 2224 p.
5. Zhu L.H., Huang Q.W. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400 °C. *Materials Letters*, 2005, vol. 59, no. 14-15, pp. 1732-1735. DOI: [10.1016/j.matlet.2005.01.049](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.049)
6. Mayer S., Heinrich Ju.G. Processing-microstructure properties relationships of MoSi_2 -SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, vol. 22, no. 13, pp. 2357-2363. DOI: [10.1016/S0955-2219\(02\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00035-3)
7. Fridman Ya.B. *Mekhanicheskie svoystva metallov. Ch. 2. Mekhanicheskie ispytaniya. Konstruktsionnaya prochnost'* [Mechanical properties of metals. Part 2. Mechanical testing. Structural strength]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1972. 368 p. (in Russian).
8. Gnesin B.A. Role of adjustable connectivity of silicon carbide skeleton in the properties of heat-resistant materials REFSIK. *Novye materialy i tekhnologii. Innovatsii 21 veka: sb. tr. konferentsii "Nauchnye issledovaniya v naukogradakh Moskovskoy oblasti"* [New materials and technologies. Innovations of the 21st century: Proc. conference "Science research in science cities of Moscow region"], Chernogolovka, Moscow region, Russia, 1-4 October, 2001. Publ. of Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (IPCP RAS), 2001, pp. 33-34. (in Russian).
9. Gnesin G.G. *Karbidokremnievye materialy* [Silicon carbide materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 216 p. (in Russian).
10. Gnesin B.A., Gurzhiyants P.A. *Kompozitsionnyy zharoprochnyy i zharostoykiy material* [Composite heat-resistant material]. Patent RF, no. 2160790, 2000. (in Russian).
11. Gnesin B.A., Gurzhiyants P.A. *Zharostoykiy material* [Heat-resistant material]. Patent RF, no. 2178958, 2002. (in Russian).