

ГНЕСИН Иван Борисович

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИЛИЦИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ**

Специальность 05.02.01 – Материаловедение в металлургии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Карпов М. И.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Левашов Е. А.

доктор технических наук, профессор
Крапошин В. С.

Ведущая организация: Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения Российской академии наук

Защита состоится «19» февраля 2009 года в 16³⁰ на заседании диссертационного совета Д212.132.03 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов»” по адресу: 119049, Москва, Ленинский проспект, д 4, ауд. 607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГОУ ВПО «Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов».

Автореферат разослан « » _____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор

Муковский Я.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность исследования. С развитием научно-технического прогресса перед человечеством остро встал вопрос защиты различных материалов от воздействия высоких температур в окислительной среде. Кроме того, материалы, устойчивые к абразивному износу, имеющие высокие показатели твердости и прочности всегда представляли большой интерес с точки зрения применения в промышленности и других областях.

В последние годы, с развитием авиационной и космической отрасли, металлургии, промышленного оборудования, машиностроения потребность в таких материалах постоянно возрастает. Современные разработки в этих областях выдвигают все более жесткие требования к материалам, обусловленные необходимостью поднять на новый уровень характеристики изготавливаемых изделий и оборудования.

Силициды тугоплавких металлов известны своей способностью сопротивляться окислению при нагреве на воздухе вплоть до температур свыше 1500 °С. Композиционные материалы, получаемые с использованием силицидов тугоплавких металлов и карбида кремния известны уже несколько десятилетий. Однако, подавляющее число всех предшествовавших попыток продвижения вперед были связаны только с одним из многих существующих силицидов тугоплавких металлов - с дисилицидом молибдена MoSi_2 . Он известен именно тем, что до температур 1500-1800 °С материалы на его основе очень хорошо противостоят газовой коррозии в окислительных средах. Но при более высоких температурах другие силициды оказываются не менее, а иногда и более устойчивыми к окислению. Кроме того, введение в состав силицидов $(\text{Mo,W})_5\text{Si}_3$, $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$ и $(\text{Mo,W})_5\text{Si}_3\text{C}$, наряду с молибденом, более тугоплавкого вольфрама позволяет управлять такими важными для практических приложений свойствами как: коэффициент термического расширения, особенности сопротивления коррозии при различных температурах, механические свойства и т.д. В частности, в результате использования в силицидах наряду с молибденом и вольфрамом, композиционный материал, содержащий такие силициды и карбид кремния, лучше переносит циклы нагрев – охлаждение, имея более высокую стойкость к термоударам.

В исследуемых в рамках данной работы сплавах используется не только дисилицид молибдена, а целый набор силицидов, включающий в себя наряду с описанными в литературе силицидами MoSi_2 ; Mo_5Si_3 ; $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$; WSi_2 ; W_5Si_3 также и твердые растворы силицидов $(\text{Mo,W})_5\text{Si}_3\text{C}$; $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$ и $(\text{Mo,W})_5\text{Si}_3$.

Использование силицидов в различных композиционных материалах на основе карбида кремния и углерода позволяет варьировать физические свойства в широких пределах. Кроме того, сплавы систем Mo-W-Si и Mo-W-Si-C используются в технике как

жаропрочные и жаростойкие покрытия на тугоплавких металлах, углеродных и карбидокремниевых материалах, а также как высокотемпературный припой для соединения указанных материалов в любых сочетаниях [1-3].

Благодаря этим уникальным свойствам, в последние годы растет практический интерес к использованию силицидов молибдена и вольфрама именно в виде твердых растворов $(Mo,W)_5Si_3C$; $(Mo,W)Si_2$; $(Mo,W)_5Si_3$ в различных устройствах, работающих при высоких температурах в окислительных средах. При этом широко используются технологические варианты, связанные с плавлением вышеперечисленных силицидов и их смесей. Из-за сохранения недавно разработанными силицидными композиционными материалами с большой объемной долей карбида кремния [2, 4] высокой абразивной способности и износостойкости, стойкости к газовой коррозии на воздухе до относительно высоких температур (1600 °C), их можно использовать для создания шлифовального инструмента, пресс-оснастки и в других устройствах.

В монографии [5] отмечается, что электроискровым легированием с помощью твердосплавного электрода поверхности удавалось добиться упрочнение лопаток ротора Воронежской ТЭЦ приводящего к увеличению срока их службы в два раза. При упрочнении фрез, резцов, сверел стойкость инструмента также значительно возрастает. Кроме того, обработка дисковых пил и режущих звеньев сельхоз машин, гибочных штампов, упрочнение чугунных направляющих металлорежущих станков также позволяют повысить стойкость изделий и инструмента в несколько раз. В работе [6] установлено, что введение нанодисперсного компонента в электродный материал увеличивает толщину, сплошность и микротвердость электроискровых покрытий по сравнению с покрытием из электрода, не содержащего нанодобавки. Возможности применения новых силицидных электродов остаются практически не изученными.

Для применения получаемых изделий из новых композиционных материалов важными являются особенности фазового и химического состава находящихся в них силицидов, а также механические свойства силицидов. Данное исследование посвящено изучению именно этих особенностей в отношении силицидов системы Mo-W-Si для области двойных силицидных эвтектик соответствующей составу применяемых силицидов. Понимание роли примеси углерода в таких силицидах важно не только для нанесения защитных покрытий на углеродные материалы, для создания композиционных материалов содержащих углерод, но и для технологических процессов, в которых для плавления силицидов используют высокотемпературные печи с графитными деталями. Характер зависимости величины твердости силицидного сплава при комнатной

температуре от состава важно знать для применения их в качестве покрытий, компонентов абразивного инструмента и оснастки.

Цель работы. Целью данного исследования было экспериментальное изучение структуры и свойств силицидных сплавов, фигуративные точки которых принадлежат линейному приближению линии двойных эвтектик $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ - $\text{WSi}_2\text{-W}_5\text{Si}_3$ в системе W-Mo-Si, полученных путем переплавления порошков силицидов. Целью данного исследования было также выявление закономерностей формирования структуры и свойств покрытий, полученных путем электроискрового легирования поверхности стали и чугуна с использованием силицидных электродов.

Научная новизна основных результатов и положений. Данная работа является единственным известным нам развитием исследования систем W-Mo-Si и W-Mo-Si-C, начатым в работе [1]. В литературе, в том числе в патентной, практически отсутствуют сведения о свойствах и структуре твердых растворов силицидов вольфрама и молибдена. По сравнению с работой [1], данное исследование отличается существенно более мелким шагом изменения относительных концентраций молибдена и вольфрама в изучаемых сплавах: количество исследованных составов выросло почти в четыре раза. Кроме того, впервые проведен систематический анализ данных о фазовом составе исследованных образцов, текстуре и кристаллической структуре. В рамках данной работы впервые синтезированы и исследованы серии сплавов силицидов, специально, по условиям получения, различающихся содержанием примеси углерода, проведено сравнение структуры и свойств образцов с различным содержанием углерода. Для сравнения уровня углеродного загрязнения плавящихся силицидов, полученных по различным технологическим вариантам, впервые применен метод масс-спектрометрии вторичных ионов. До проведения данного исследования вопрос об образовании твердых растворов на основе пар силицидных фаз $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-(Mo,W)}_5\text{Si}_3\text{-W}_5\text{Si}_3$ и $\text{MoSi}_2\text{-(Mo,W)Si}_2\text{-WSi}_2$ не был детально исследован для всего доступного интервала соотношений концентраций вольфрама и молибдена (0-100%). Не было известно, при всех ли относительных концентрациях происходит изоморфное замещение вольфрама и молибдена, или происходят иные изменения фазового состава образующихся силицидов. В данной работе показано, что не существует оснований предполагать, что в структуре исследуемых сплавов при каких-либо соотношениях атомных концентраций вольфрама и молибдена имеется дисперсная смесь силицидов вольфрама и молибдена, а не твердых растворов на их основе.

Впервые произведена оценка роли примеси углерода при формировании структуры и свойств исследуемых силицидных сплавов. Это крайне важно с практической точки

зрения, т.к. во многих технологических процессах получения исходных силицидов, композиционных материалов на их основе, возможно существенное загрязнение углеродом из различной оснастки и из атмосферы печей.

В рамках данной работы впервые произведено исследование покрытий, пригодных для различных практических применений (для абразивного и режущего инструмента, различной пресс-оснастки, в том числе и для работы при высоких температурах) получаемых путем электроискрового легирования поверхности с помощью силицидных электродов. До проведения данного исследования практически не было систематических и детальных данных о структуре таких покрытий, об особенностях их фазового и химического состава, неоднородности, о пористости.

Научная и практическая ценность. Данные, полученные в рамках исследования фазового равновесия и структурообразования в сплавах силицидов вольфрама и молибдена, могут быть использованы для выбора конкретных составов силицидов, тех или иных технологических вариантов получения сплавов силицидов, необходимых для решения задач получения изделий с требуемым уровнем свойств, как при работе с запатентованными материалами с силицидами вольфрама и молибдена [2, 4, 7], так и при разработке новых материалов. Исследование влияния загрязнения углеродом на свойства и структуру сплавов позволяет более точно подбирать технологические приемы получения материала и/или изделия для каждой конкретной задачи.

При исследовании покрытий, получаемых с помощью электроискрового легирования поверхности сталей и чугуна, установлен ряд закономерностей, представляющих большой практический интерес с точки зрения выбора материала электрода и понимания механизмов процессов переноса вещества, позволяющих лучше понять механизм взаимодействия материалов электрода и металла-основы, на который с помощью силицидного электрода наносится покрытие. Данные о фазовом составе электроискровых покрытий показали, что основные упрочняющие фазы при электроискровом легировании с помощью электродов из сплавов силицидов вольфрама и молибдена существенно отличаются от фаз, присутствующих в электроде.

Практическую значимость работы в целом подтверждает интерес, проявленный к материалам и покрытиям, исследуемым в ее рамках. Такой интерес проявляют как крупные российские компании, такие как «Норильский никель», «Русский алюминий», ряд государственных предприятий; так и некоторые крупные зарубежные компании: General Electric, Saint-Gobain. Это говорит о высоком интересе во всем мире к выбранным объектам исследования.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных семинарах «Физическое материаловедение» Института физики твердого тела РАН, а также на девяти российских и международных научных конференциях.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в реферируемых научных журналах и в 9 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены, а расчеты произведены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в работе, а также в подготовке публикаций в печать.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, перечня основных результатов и выводов. Диссертация изложена на 138 страницах, содержит список литературы из 60 наименований, 48 рисунков и 19 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, обсуждена практическая значимость и научная новизна диссертации, сформулированы цели работы.

В первой главе дается обзор экспериментальных и теоретических литературных данных, посвященных тематике диссертации. Представлены данные о кристаллической структуре и свойствах силицидов вольфрама и молибдена. Рассмотрены характерные особенности кинетики и механизмов окисления различных силицидов вольфрама и молибдена при различных температурах, отмечены характерные температурные интервалы наибольшей жаростойкости для разных типов силицидов. Изложены результаты работ, посвященных общим вопросам изучения многокомпонентных систем, а также работ, в которых освещены общие вопросы кристаллизации эвтектических сплавов, работ, в которых предприняты попытки классифицировать эвтектические структуры по таким признакам как морфологические особенности микроструктуры эвтектических колоний, скорость охлаждения, механизмы роста колоний. Проанализированы работы, в которых изучались многокомпонентные системы, содержащие вольфрам, молибден и кремний. В частности, работы в которых обсуждалось влияние кристаллической структуры и особенностей химического состава на жаростойкость и механические свойства силицидов вольфрама и молибдена. Представлены данные о жаростойкости и механических свойствах покрытий, полученных с использованием как силицидных, так и иных материалов. Проанализированы возможный эффект от нанесения покрытий на

изделия и механизмы, связанный с повышением эксплуатационных характеристик и повышением сроков службы. Рассмотрены работы, в которых сообщается о повышении характеристик покрытия, полученного методом электроискрового легирования поверхности, после введения нанодисперсного компонента в электродный материал. Глава заканчивается обоснованием постановки направлений и задач исследований, выполнявшихся в диссертационной работе.

Вторая глава содержит описание методов исследования, использованных в работе, а также описание особенностей выбора определенных объектов исследования и обоснование необходимости этого выбора. Объектом исследования в рамках данной работы являлись образцы сплавов силицидов с различным соотношением атомных концентраций вольфрама и молибдена, полученные плавлением исходных порошков в различных условиях, соответствующих реальным технологическим процессам. Помимо этого объектами исследования также являлись образцы покрытий на сталях и чугуне, полученные с помощью силицидных электродов методом электроискрового легирования поверхности.

Для оценки влияния примеси углерода, сплавы силицидов по условиям получения различались содержанием углерода. Одна серия образцов была получена в условиях, способствующих загрязнению образцов углеродом: использовалась углеродная оснастка высокотемпературных печей, в которых были синтезированы и затем переплавлены силициды, а также графитовые тигли, в которых непосредственно и происходил переплав порошка силицида для получения литого образца. Другая серия образцов была получена в условиях практически исключаящих загрязнения углеродом: использование молибденовой оснастки высокотемпературных печей в процессе получения образцов силицидов, а также переплав образцов во взвешенном в магнитном поле состоянии. В работе и здесь далее эти две серии образцов условно обозначены как «углеродная» и «чистая» серии.

Покрытия, образцы которых были исследованы в рамках данной работы, были получены методом электроискрового легирования поверхности стали и чугуна с помощью силицидных и твердосплавных электродов. Нанесение покрытий осуществлял В.Я. Поддубняк, сотрудник Акустического института, которому автор выражает свою благодарность.

Образцы сплавов силицидов, а также образцы покрытий, полученных методом электроискрового легирования, исследовались рентгеновскими методами на усовершенствованном в ИФТТ РАН дифрактометре ДРОН-3. Применялись как общепринятые методики рентгенофазового анализа, так и специально разработанная

методика рентгенофазового анализа текстурированных образцов. Для изучения химического состава образцов, а также для изучения их микроструктуры применялся сканирующий электронный микроскоп-микроанализатор CamScan MV2300. Исследования микроструктуры методами световой микроскопии также имели место в рамках данной работы. Изучение распределений значений микротвердости образцов сплавов силицидов в зависимости от атомной концентрации вольфрама и молибдена было проведено с помощью микротвердометра ПМТ-3.

Все измерения и эксперименты, результаты которых представлены в данной работе были осуществлены в Институте физики твердого тела РАН автором работы, либо при его непосредственном участии.

Третья глава содержит результаты исследования двух серий образцов сплавов силицидов вольфрама и молибдена, по условиям получения различающихся содержанием углерода.

Особенности микроструктуры и химического состава твердых растворов силицидов молибдена и вольфрама. Как уже отмечалось выше, в рамках данного исследования изучались две серии образцов сплавов силицидов вольфрама и молибдена: «углеродная» и «чистая». Изначально предполагалось, что из-за особенностей условий получения серии «углеродная», содержание углерода в образцах этой серии будет заметно превышать содержание углерода в образцах серии «чистая». Для проверки этой гипотезы был использован метод масс-спектрометрии вторичных ионов на вторично-ионном времяпролетном масс-спектрометре TOF.SIMS5. Автор выражает свою благодарность сотруднице ИФТТ РАН Фроловой Е.А. за проведенные измерения. Анализ с помощью вторичной ионной эмиссии показал, что образцы «чистой» серии действительно содержали в 6-15 раз меньше углерода, чем образцы углеродной серии. Это означает, что усилия, приложенные на этапе приготовления образцов, направленные на создание такого набора объектов исследования, который позволял бы осуществить сравнение структуры и свойств силицидов в зависимости от содержания углерода, увенчались успехом.

Зависимость микроструктуры сплава от состава. Микроструктура образцов «углеродной» серии отличается большой степенью неоднородности, как в пределах всей серии, так и на отдельно взятых образцах. Для многих составов, в том числе и для составов, содержащих только молибден или только вольфрам, которым соответствуют хорошо изученные двойные диаграммы, наблюдаемая нами структура не является «классической» мелкодисперсной эвтектикой. Одни и те же фазы могут быть представлены на одном поле зрения и как крупные кристаллиты (характерный размер на

шлифе - до сотен микрон) и в виде мелкодисперсных смесей (характерный размер - порядка единиц микрон).

Наиболее вероятной причиной такой структурной неоднородности является относительно небольшая скорость охлаждения в сочетании с локальными неоднородностями температурных полей в процессе кристаллизации и охлаждения.

В процессе изучения микроструктуры сплавов силицидов нами была обнаружена характерная особенность образцов «углеродной» серии с относительно большим содержанием вольфрама: мелкодисперсные зерна, предположительно SiC, внутри зерен силицида Me_5Si_3 (Me_5Si_3C). Поперечник наиболее темных мелкодисперсных кристаллитов, хорошо различимых на светлом фоне фазы Me_5Si_3 и/или Me_5Si_3C , не превышает 5 мкм, и все они располагаются исключительно в пределах зерен фазы Me_5Si_3 и/или Me_5Si_3C .

Исходя из данных о химическом составе, полученных с помощью микроанализатора, в совокупности с литературными данными о превращениях, происходящих при кристаллизации сплавов силицидов, был сделан вывод о том, что данные темные частицы являются частицами именно карбида кремния (SiC). В пользу того, что это именно частицы SiC свидетельствует следующее. По данным микроанализа в данных частицах однозначно присутствовал кремний и также, возможно, легкие элементы, надежный качественный и количественный анализ содержания которых в образце был не возможен с помощью используемого прибора. Из легких элементов в данных образцах в заметных количествах вероятнее всего может присутствовать кислород и углерод, причем кислород с меньшей вероятностью, чем углерод (весь процесс синтеза образцов проводился либо в вакууме, либо в атмосфере аргона). Но если кремнезем (SiO_2) и присутствует в силицидных сплавах, то он обычно представлен в виде выделений (пленки) на поверхности силицидных зерен, как Me_5Si_3 и/или Me_5Si_3C так и $MeSi_2$. Это происходит из-за того, что SiO_2 не растворим в силицидах, температура его плавления 1700 °C заметно ниже температуры плавления силицидов, и при кристаллизации он «вытесняется» на межзеренные границы. Помимо этого, обсуждаемая структурная особенность в виде мелкодисперсных частиц в пределах фазы Me_5Si_3 и/или Me_5Si_3C проявляется именно в образцах «углеродной» серии, которые были получены в условиях, минимизирующих вероятность введения примеси кислорода, и содержание углерода в которых повышено. Ни в одном из образцов «чистой» серии обсуждаемая здесь структурная особенность не проявилась. Таким образом, есть все основания полагать, что данные частицы являются частицами именно SiC.

Обсуждаемые выше частицы наблюдались исключительно в пределах зерен Me_5Si_3 и/или $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{C}$, поэтому они не могут «всплывшим» SiC, образованным при взаимодействии силицидов расплавленной шихты и дна графитового тигля. Предположительно, обнаруженные частицы SiC являются результатом распада пересыщенного раствора углерода в силицидной фазе. Как уже отмечалось, данные частицы встречаются только в пределах зерен Me_5Si_3 и/или $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{C}$ (эти фазы не различимы с помощью использованного сканирующего микроскопа и микроанализатора), и их «колонии» всегда резко обрываются на границе с фазой MeSi_2 , несмотря на все многообразие изученных в данной работе структур. Поэтому можно предположить, что распад раствора происходил уже после образования поверхности раздела фаз в твердом состоянии, т.е. либо после кристаллизации, либо непосредственно в процессе кристаллизации. В течение какого времени после кристаллизации, при каких температурах существовал пересыщенный раствор пока сказать трудно. Для ответа на этот вопрос, также как и на вопрос о конкретном механизме распада, необходимы дополнительные исследования. В работе [8] были обнаружены дисперсные выделения карбида кремния в дисилициде молибдена при введении в сплав дополнительного углерода. В нашем случае, введение углерода было произведено в сплавы эвтектического состава, и выделения были заметны только внутри зерен Me_5Si_3 и/или $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{C}$ и только для составов, относительная концентрация вольфрама в которых была не менее 30 ат.% от общего содержания тугоплавких металлов. Кроме вышеуказанных особенностей, следует отметить, что эти частицы в больших количествах наблюдались в образцах с большей долей вольфрама. Наибольшая их объемная доля наблюдалась в образце с 90 ат.% W для «углеродной» серии.

В образцах «чистой» серии заметно выше, чем в «углеродной», объемная доля мелкодисперсной эвтектики, как структурной составляющей, во всем диапазоне соотношений W-Mo. В среднем более дисперсную структуру сплавов серии «чистая» по сравнению с образцами серии «углеродная» можно связать с на порядки более высокими скоростями охлаждения образцов при кристаллизации из расплава.

Особенности химического состава сплавов силицидов. На Рисунке 1 представлены обобщенные данные о химическом составе силицидных фаз во всех исследованных образцах.

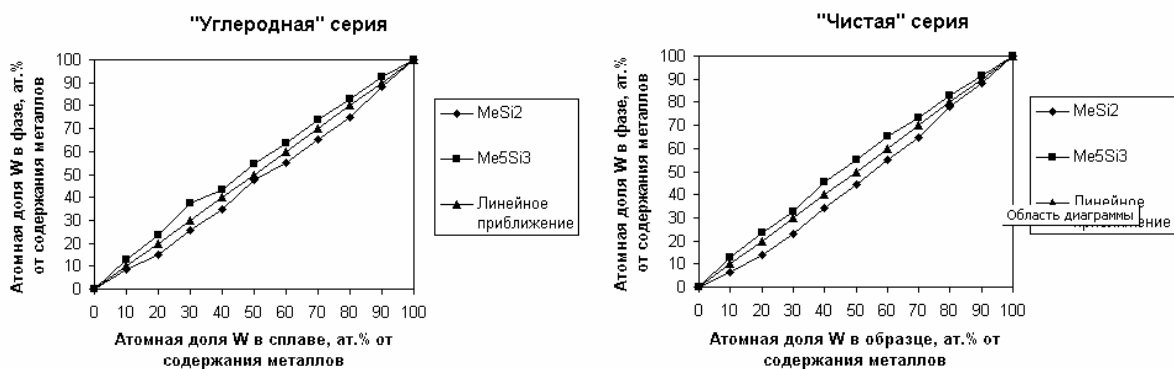


Рисунок 1 - Зависимости состава фаз от содержания W в сплаве в «углеродной» и «чистой» сериях образцов.

Как видно на рисунке 1, составы фаз меняются непрерывно и линии, описывающие составы фаз MeSi_2 и Me_5Si_3 сходятся в точках, отвечающих нулевому содержанию молибдена или вольфрама. Следует отметить, что согласно полученным нами данным о составах фаз, фаза MeSi_2 всегда обогащена молибденом по сравнению со средним составом сплава, а фаза Me_5Si_3 всегда обогащена вольфрамом.

В исследованных нами образцах, прошедших через двукратное расплавление и кристаллизацию из жидкой фазы, в состав которых входил и молибден и вольфрам, ни разу не было обнаружено зерен чисто молибденовых или чисто вольфрамовых силицидов. Кроме того, не наблюдались неоднородности химического состава в пределах зерен одной фазы (за исключением отдельных случаев, описанных ниже). Наблюдение в отраженных электронах позволило бы выявить все существенные неоднородности состава с размерами более 100-150 нм: таков характерный расчетный диаметр пучка электронов микроанализатора, используемого при исследовании микроструктуры в рамках данной работы. Существования неоднородностей состава с характерным размером менее 100-150 нм не представляется возможным, т.к. даже более крупные неоднородности состава (характерные размеры - десятки микрон) в силицидных фазах порошковых заготовок, наблюдаемые в порошках силицидов сразу после спекания, исчезли после переплава образцов.

Таким образом, результаты исследования сплавов с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа говорят о наличии полной взаимной растворимости вольфрама и молибдена в силицидных фазах в рядах $\text{Mo}_5\text{Si}_3 - (\text{Mo},\text{W})_5\text{Si}_3 - \text{W}_5\text{Si}_3$ и $\text{MoSi}_2 - (\text{Mo},\text{W})\text{Si}_2 - \text{WSi}_2$.

Однако, следует иметь в виду, что изученные в работе образцы получены при скоростях охлаждения, соответствующих практике технологических процессов. На самом

деле вопрос о степени равновесности полученных состояний остается открытым. С другой стороны, применение малых скоростей охлаждения от предплавильных температур будет сопряжено со значительными потерями кремния за счет его испарения с поверхности. По этой причине, а также из-за большой длительности, такие режимы термообработок материалов, содержащих силициды, до сего дня не нашли практического применения. Тогда как режимы, использованные в данной работе, соответствуют режимам, применяемым на практике и потому важны для исследования в первую очередь.

В относительно крупных (поперечник порядка нескольких десятков мкм) зернах фаз $MeSi_2$ и Me_5Si_3 нескольких образцов «углеродной» серии, и только в одном из образцов «чистой» серии, обнаружены достаточно сильные неоднородности химического состава. Чаще всего подобные неоднородности наблюдали в фазе $MeSi_2$. С точки зрения микроструктуры, эти неоднородности представляют собой включения с непрерывно меняющимся от центра к периферии составом, расположенные в пределах одного крупного зерна силицидной фазы. Характерно, что неоднородности, как правило, расположены в центре зерна и никогда не выходят за его пределы. Микроанализ позволяет говорить о том, что наблюдается обогащение силицидных фаз одним из металлов. Концентрации W и Mo в таких областях могут отличаться в несколько раз от среднего значения для образца в целом. Значения концентраций компонентов в таком зерне меняется непрерывно от центра неоднородности до состава основной части зерна, без каких-либо скачков. Этот факт дополнительно свидетельствует о взаимной растворимости изоморфных силицидных фаз вольфрама и молибдена. Следует отметить, что нет оснований рассматривать невысокие скорости диффузии в процессе формирования структуры, связанные с относительно быстрым охлаждением образцов при кристаллизации, в качестве причины возникновения подобных неоднородностей химического состава. Об этом говорит тот факт, что образцы серии «чистая» при получении охлаждались со скоростью, на порядки большей, чем образцы серии «углеродная», но неоднородностей химического состава там почти не встречалось: они были обнаружены лишь на одном образце этой серии и лишь на одном из десятков просмотренных полей зрения. Возможно, на наличие подобных неоднородностей химического состава влияет общая дисперсность структуры (в серии «чистая» она в среднем заметно выше, чем в «углеродной» серии). Не исключено влияние примесей, в частности углерода, которые могут выступать в качестве своего рода «стабилизаторов» подобных неоднородностей.

Рентгенофазовый анализ твердых растворов силицидов молибдена и вольфрама. Основная сложность в рентгенофазовом анализе литых образцов силицидов

вольфрама и молибдена заключается в том, что многие линии дифракции от разных фаз данной системы могут накладываться друг на друга, а в исследуемых образцах всегда присутствует не менее двух силицидных фаз. Кроме того, из-за заметной кристаллографической текстуры на дифрактограммах практически всегда присутствуют не все линии характерные для данных фаз, и относительная интенсивность линий не соответствует табличным данным. Для преодоления этих сложностей, обусловленных фазовым составом и условиями получения образцов, использовали три метода рентгенофазового анализа: дифрактометрический фазовый анализ шлифов литых образцов, дифрактометрический фазовый анализ порошковых образцов и специально разработанную методику фазового анализа шлифов литых образцов с текстурой после предварительной ориентации образца.

Дифрактометрический фазовый анализ текстурированных образцов. Для ряда дифрактограмм образцов «чистой» серии, без специальной предварительной ориентации шлифов все наблюдаемые линии дифракции могут быть отнесены к тетрагональным силицидным фазам. Для четырех из одиннадцати изученных составов серии «чистая», с 30, 40, 50 и 80 ат.% W от общего содержания Mo и W, не исключено присутствие линии 10,17-10,22° гексагонального дисилицида (излучение MoK_{α}). При съемке дифрактограмм без специальной предварительной ориентации шлифов линии, которые могли бы быть однозначно отнесены к фазе Новотного, не были обнаружены ни для одного образца «чистой» серии. Для ряда образцов «углеродной» серии на дифрактограммах шлифов литых образцов без специального предварительного выбора их ориентации, все наблюдаемые линии соответствуют тетрагональным силицидам. В отличие от серии «чистая», среди одиннадцати образцов серии «углеродная» уже на восьми заметны гексагональные фазы, в семи случаях это фаза Новотного и в трех случаях это и фаза Новотного и гексагональный дисилицид.

Таким образом, уже на уровне дифрактограмм шлифов плавленных образцов, для «углеродной» серии гексагональный дисилицид и фаза Новотного проявляются более отчетливо, чем в «чистой» серии. Другим качественным выводом из этой серии экспериментов является то, что основные фазы, присутствующие в образце каждый раз одни и те же: тетрагональные силициды типов Me_5Si_3 и $MeSi_2$; а также то, что в исследованных образцах имеется весьма заметная кристаллографическая текстура, различающаяся от образца к образцу.

Применение специальной методики дифрактометрического фазового анализа текстурированных образцов. Для более точного ответа на вопрос о наличии в исследуемых образцах гексагонального дисилицида и фазы Новотного, о роли

относительного содержания вольфрама и примеси углерода, была использована описанная в Главе 2 методика текстурной съемки. Она была использована, как предварительная стадия исследования, для определения ориентации образца, позволяющей определить затем положение пика, соответствующего «аналитической» линии фазы Новотного {110} (11,14-11,17°) или гексагонального дисилицида {112} (21,53-21,72°) для излучения MoK_{α} .

Были построены полюсные фигуры (ПФ) снятые с шириной приемной щели перед счетчиком 4 мм и максимальным углом наклона 60°. Из данных, полученных в результате серии экспериментов по получению ПФ линий гексагональных фаз во всех изучаемых образцах сплавов силицидов, следует, что обе рассматриваемые гексагональные фазы имеют весьма заметную кристаллографическую текстуру, причем различие в интенсивностях дифракции от этих фаз в различных ориентациях образца явно превышает десятикратное. Важно, что на ПФ для всех составов как «чистой», так и «углеродной» серий, наблюдаются пики и фазы Новотного и гексагонального дисилицида. Причем для «углеродной» серии пики сильнее, чем для «чистой».

Данные об абсолютных максимумах на ПФ образцов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Данные об абсолютных максимумах на ПФ «углеродной» серии (сигнал/фон). Приведены данные с поправками на дефокусировку и за вычетом фона, приведено количество импульсов за 3 сек, ширина приемной щели 4 мм.

Максимальная интенсивность	Относительное содержание вольфрама в переплавленной шихте, ат.% от общего содержания тугоплавких металлов										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
линия {110}	434	9606	1258	293	2056	1074	1179	1854	443	1822	445
Me ₅ Si ₃ C	/52	/56	/81	/70	/70	/48	/86	/53	/71	/70	/74
линия {112}	593	483	643	403	1696	235	344	470	268	3426	465
гекс. MeSi ₂	/20	/41	/53	/57	/71	/32	/81	/79	/47	/52	/87

Таблица 2 - Данные об абсолютных максимумах на ПФ «чистой» серии (сигнал/фон). Приведены данные с поправками на дефокусировку и за вычетом фона, приведено количество импульсов за 3 сек, ширина приемной щели 4 мм.

Максимальная интенсивность	Относительное содержание вольфрама в переплавленной шихте, ат.% от общего содержания тугоплавких металлов										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
линия {110}	1536	8196	325	347	224	812	347	293	479	274	256
Me_5Si_3C	/15	/24	/26	/40	/42	/31	/40	/47	/35	/49	/51
линия {112}	532	222	124	217	157	346	170	179	211	185	256
гекс. $MeSi_2$	/4	/9	/3	/9	/37	/25	/33	/43	/31	/48	/50

В случае, если на ПФ в указанном выше интервале полярных углов удавалось найти четкие пики линий гексагональных фаз, делался вывод об их присутствии в образце. В наиболее ответственных с точки зрения фазового анализа случаях (не четкие пики, граница присутствия гексагональной фазы по концентрации металла) проводили обычную дифрактометрическую съемку с шагом $0,05^\circ$ специальным образом ориентированного образца (в ориентации пика на ПФ). И лишь в случае наличия на отснятых таким образом дифрактограммах линий гексагональных фаз, делался вывод об их присутствии в данном образце. Примеры отснятых таким образом дифрактограмм приведены на рисунках 2, 3.

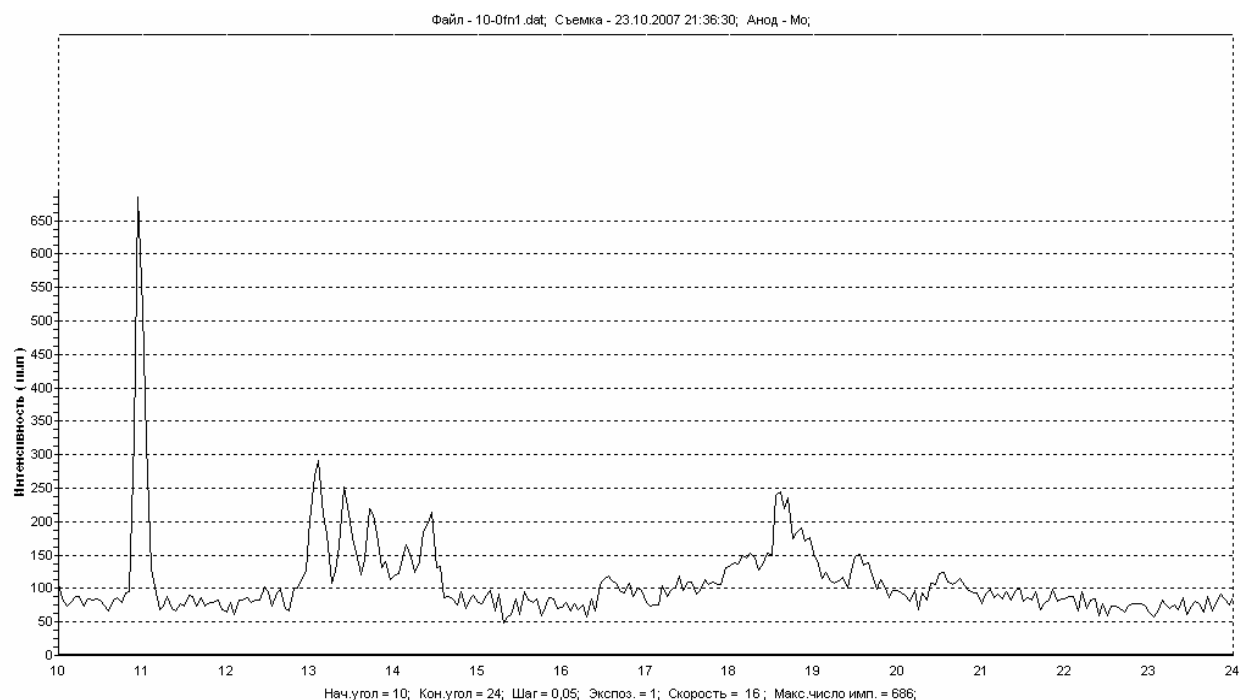


Рисунок 2 – Дифрактограмма специально ориентированного литого образца серии «углеродная». Соотношение атомных концентраций W/Mo 1:0. На дифрактограмме присутствуют линии фазы Новотного ($10,93^\circ$ и $13,08^\circ$).

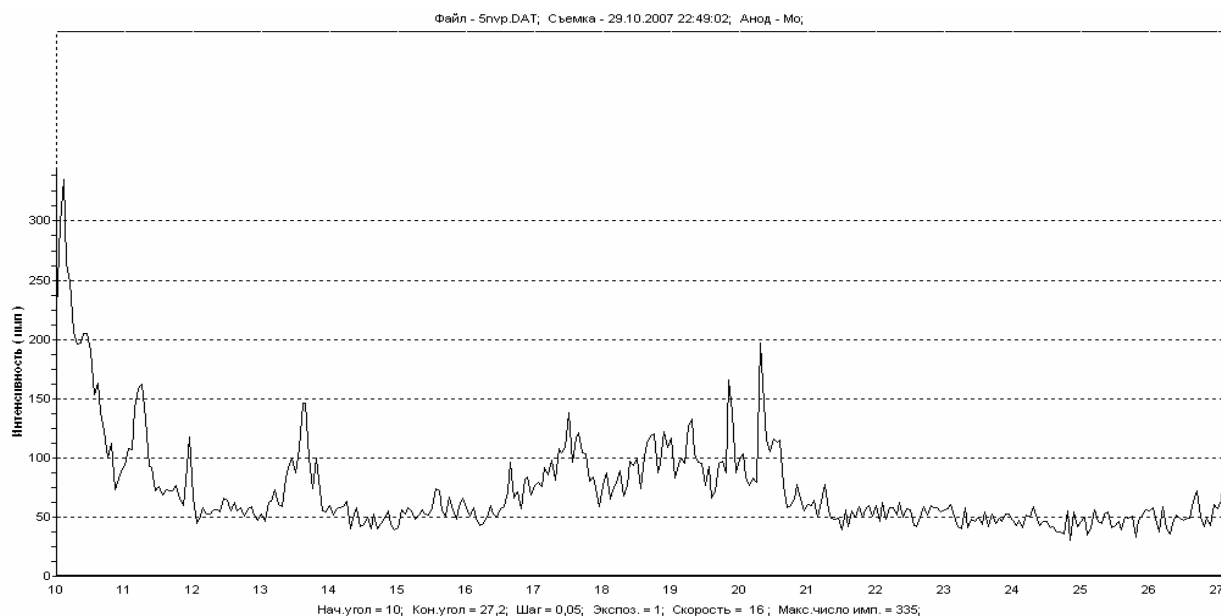


Рисунок 3 – Дифрактограмма специально ориентированного литого образца серии «чистая». Соотношение атомных концентраций W/Mo 5:5. На дифрактограмме присутствуют линии гексагонального дисилицида ($10,24^\circ$) и фазы Новотного ($11,17^\circ$)

В результате такого подхода удалось установить, что и в серии «углеродная» и в серии «чистая» во всем исследованном интервале соотношений атомных концентраций W/Mo (от 0:10 до 10:0) присутствуют незначительные количества примесных силицидных фаз изоморфных гексагональной фазе MoSi_2 . Что касается другой гексагональной фазы, фазы Новотного для силицидов Mo, то ее удалось обнаружить во всем интервале соотношений атомных концентраций W/Mo лишь в образцах серии «углеродная». В образцах серии «чистая» ее линии были зафиксированы лишь при соотношении атомных концентраций W/Mo от 0:10 до 5:5, но при большем содержании вольфрама их не удалось обнаружить. Полученные результаты свидетельствует в пользу возможности существования фазы Новотного и для силицидов вольфрама, по крайней мере, в смеси с тетрагональными фазами. Вопрос о возможности ее синтеза в «фазово-чистом» виде остается открытым.

Следует отметить, что фазовый анализ порошковых препаратов из образцов сплавов силицидов не позволил обнаружить линии гексагональных фаз ни для одного из исследованных составов. Более низкая чувствительность методики, связанной с приготовлением порошкового образца может быть объяснена малой объемной долей этих фаз, вероятно, не более 1-2 об.%. В случае предварительного специального ориентирования литого образца, наличие текстуры помогает выявить эти фазы: в предложенной в рамках данной работы методике дифрактограмма для качественного

фазового анализа снимается именно для предварительно найденной ориентации образца, в которой линии изучаемой фазы усилены текстурой.

Дифрактометрическое определение параметров решетки на порошковых образцах. Исследование зависимости параметров решетки тетрагональных фаз Me_5Si_3 и $MeSi_2$ провели на порошках, полученных из плавленных образцов «чистой» серии, для которой следовало ожидать меньшего влияния на результаты, по крайней мере, примеси углерода. Обнаруженные в результате этой серии экспериментов различия в положениях пиков рентгеновской дифракции при повторных съемках для выбранных линий заметно превышали величину $0,02^\circ$, характерную для воспроизводимости при съемках эталона. Кроме того, явно отсутствует монотонный характер зависимости параметров ячейки от относительной концентрации вольфрама и молибдена. Вероятными причинами таких особенностей полученных данных может быть сочетание влияния неоднородности порошка и его заметной неравновесности, унаследованной от неоднородности и неравновесности полученных в данной работе образцов. Некоторые колебания значения параметров ячейки для фаз, присутствующих в исследуемых в данной работе образцах, заметны даже при анализе данных картотеки ICDD. На наш взгляд, проявления нестабильности параметров ячейки изучаемых здесь силицидов Mo и W как в данных картотеки ICDD, так и в наших экспериментах, в которых явно проявилась и неоднородность этих параметров в пределах одного поликристаллического образца, могут быть связаны с дефектами кристаллической решетки силицидов. В настоящее время, наиболее обоснованным считается представление об образовании гексагональных дисилицидов из тетрагональных при введении в последние дефектов упаковки, [9]. На наш взгляд, локальные неоднородности в плотности точечных дефектов, а возможно и отклонений от точной стехиометрии также могут сыграть существенную роль. В случае справедливости такого предположения можно ожидать значительного влияния этих дефектов на кинетику окисления, на диффузию в этих силицидах. Вопрос требует дальнейшего изучения.

Зависимость микротвердости от состава сплава. Средний уровень твердости, для всех исследованных образцов силицидов в рамках данной работы соответствует литературным данным и находится в пределах 1100-1300 HV. Следует отметить, что сплавы серии «углеродная» в среднем имеют более низкую микротвердость, чем сплавы серии «чистая». Несмотря на заметное различие в микроструктуре и составах исследованных силицидных сплавов, изменения микротвердости в зависимости от состава сплавов в пределах одной серии образцов относительно малы. В работе [10] для сплавов

системы Mo-W, также был отмечен слабый эффект твердорастворного упрочнения в испытаниях на растяжение.

В **Главе 4** представлены результаты исследования покрытий на стали и чугуне, нанесенных методом электроискрового легирования.

Нанесение покрытий методом электроискрового легирования. Электроды на основе силицидов молибдена и вольфрама, использованные в данной работе, имели составы с различным содержанием молибдена и вольфрама. Силицидные электроды были получены в ИФТТ РАН в соответствии с имеющимся у ИФТТ патентом [4]. Помимо этого, исследовали покрытия, полученные с помощью твердосплавных электродов ВК6. В качестве материала-основы, на который наносилось покрытие, использовались образцы углеродистых сталей Ст3, Ст45 и S75 (германский аналог У8 с дополнительным легированием хромом и никелем) и высокопрочного чугуна ВЧ45.

Для ограничения вредного воздействия окисления материала-основы в процессе нанесения покрытия в настоящей работе было проведено опробование электродов РЕФСКОТ запатентованных ИФТТ РАН, [4] на основе силицидов молибдена и вольфрама. Как показали первые же эксперименты, силицидный электрод действительно оказался более устойчивым к окислению, чем твердосплавный. При этом заметное окисление материала-основы при использовании силицидного электрода практически прекратилось. Кроме того, в ходе данной работы удалось установить, что в некоторых случаях, над нанесенным покрытием непосредственно во время электроискрового легирования (ЭИЛ) на поверхности покрытия происходит образование стеклофазы. Основной стеклофазы, по данным рентгеновского микроанализа, является SiO_2 , в относительно малых количествах стеклофаза содержит окислы железа, вольфрама и молибдена и легирующих сталь (чугун) элементов. Точный анализ химического состава стеклофазы затруднен ее малой толщиной: от долей микрона до нескольких микрон. Было обнаружено, что наиболее интенсивное образование стеклофазы характерно не для самых плотных, а для более пористых силицидных электродов.

Микроструктура покрытия. Важной особенностью стеклофазы, образующейся при использовании только силицидных электродов, является то, что она плотно заполняет имеющиеся в покрытии дефекты – трещины и поры. Во многих случаях стеклофаза ложится почти сплошным слоем по поверхности покрытия. В случае использования твердосплавных электродов при ЭИЛ поверхности стали и чугуна стеклофаза вообще не образуется (это не удивительно - и в материале основе и в электроде отсутствует кремний), образующие электрод и покрытие фазы не обладают стойкостью на воздухе при высоких температурах, нет никаких препятствий для окисления обрабатываемой основы и

покрытия. На поверхности остаются незалеченными иногда весьма многочисленные поры и трещины. В случае использования для ЭИЛ поверхности стали и чугуна силицидных электродов, могут быть получены практически сплошные покрытия. В покрытии имеются трещины, но все они плотно заполнены стеклофазой. Следует отметить, что даже в случаях, когда не удается получить заметной толщины и сплошного слоя покрытия с заметным уровнем легирования основы, большую часть поверхности над таким покрытием может закрывать стеклофаза, обеспечивая определенный уровень защиты от окисления материала-основы.

Особенности распределения легирующих элементов в покрытии.

Распределение легирующих элементов по глубине материала-основы носит сложный характер, совсем не похожий на результат диффузии. На относительно больших расстояниях вглубь материала-основы концентрация легирующих элементов может оказаться выше, чем на меньших расстояниях от поверхности, что было неоднократно подтверждено нами, с помощью данных о распределении легирующих элементов по глубине покрытия. Контуры равных концентраций для легирующих элементов, проникших в сталь при искровом разряде, напоминают контуры расслоившейся по составу жидкости, кристаллизовавшейся в неравновесных условиях. В покрытии могут существовать несколько локальных максимумов концентраций кремния, молибдена и вольфрама в зависимости концентрации от расстояния от поверхности.

При анализе данных о химическом составе в различных точках покрытий выяснилось, что отношения атомных (или массовых) концентраций молибдена и вольфрама C_{Mo}/C_W для случая силицидного электрода и кобальта и вольфрама C_{Co}/C_W для твердосплавного электрода оказываются относительно устойчивыми в пределах одного покрытия. При этом оказалось не важным, каков абсолютный уровень легирования в данной конкретной точке покрытия. Отношения концентраций оказались практически постоянными как в пределах твердого раствора на основе железа (концентрация на уровне нескольких атомных процентов), так и сильно легированной фазы (концентрация легирующих элементов из электрода до нескольких десятков атомных процентов). Для случая использования одинаковых электродов и материалов-основ, эти величины оказываются относительно устойчивыми уже в пределах ряда образцов.

Дифрактометрический фазовый анализ покрытий. Фазовый состав полученных с помощью ЭИЛ покрытий исследовали, проводя съемки дифрактограмм на шлифах, параллельных поверхности образца, на который было нанесено покрытие. Съемки повторялись для различных величин сполитованного слоя покрытия. Большая часть зарегистрированных пиков дифракции, как в случае применения твердосплавного, так и

силицидного электродов, соответствовала наборам межплоскостных расстояний, характерным для карбидов быстрорежущей стали Fe_6W_6C ; Fe_3W_3C , Fe_2W_2C и FeW_3C . Если рассмотреть всю совокупность полученных дифракционных данных, то чаще всего встречались линии, близкие к приводимым в картотеке ICDD для фазы Fe_6W_6C . Не точное совпадение некоторых экспериментально найденных и табличных межплоскостных расстояний пиков может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, способ получения покрытия не предполагает получения равновесных фаз: велики скорости охлаждения от температуры солидус. Во-вторых, для карбидов быстрорежущей стали характерны широкие допустимые пределы отклонения в концентрациях железа, вольфрама и изоморфно замещающего его молибдена. Кобальт также может входить в состав этих фаз.

Оценка микротвердости покрытий. Среди покрытий, полученных в ходе данного исследования наибольшую твердость покрытия (до 13,5 ГПа) обеспечивает применение твердосплавных электродов, но и для силицидных электродов этот параметр имеет достаточно высокое значение (до 11,5 ГПа). Для электроискровой обработки характерно заметное изменение характеристик распределений твердости покрытий при смене режимов его нанесения (изменения напряжения, емкости, частоты и других параметров процесса). Важно отметить, что измеренные значения микротвердости ни разу не достигали характерного для самих твердосплавных электродов уровня твердости – до 18 ГПа. Это является косвенным подтверждением того, что основной упрочняющей фазой в исследованных покрытиях являются не карбиды вольфрама, а, вероятнее всего, карбиды типа Fe_3W_3C и FeW_3C , характерные для быстрорежущей стали.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Во всем интервале соотношений атомных долей вольфрама и молибдена в сплавах, фигуративные точки которых принадлежат линейному приближению линии двойных эвтектик $MoSi_2$ - Mo_5Si_3 - WSi_2 - W_5Si_3 в системе W-Mo-Si, основными фазами являются два семейства изоморфных тетрагональных силицидов: $MoSi_2$ - $(Mo,W)Si_2$ - WSi_2 и Mo_5Si_3 - $(Mo,W)_5Si_3$ - W_5Si_3 . Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что во всем интервале соотношений атомных долей вольфрама и молибдена в исследуемых сплавах образуются твердые растворы на основе пар фаз Mo_5Si_3 - $(Mo,W)_5Si_3$ - W_5Si_3 и $MoSi_2$ - $(Mo,W)Si_2$ - WSi_2 . Эти фазы занимают основной объем исследованных образцов, как с повышенным содержанием углерода, так и относительно чистых по углероду.
2. При полном или частичном замещении молибдена на вольфрам во всем исследованном интервале относительных концентраций вольфрама (соотношение

концентраций W/Mo от 0:1 до 1:0) удалось по характерным рентгеновским линиям обнаружить незначительные количества примесных силицидных фаз изоморфных гексагональной фазе MoSi_2 . С увеличением содержания углерода в сплаве проявления этой фазы более отчетливы.

3. В эвтектических сплавах силицидов молибдена и вольфрама с повышенным содержанием углерода, линии фазы, изоморфной фазе Новотного для молибдена, были обнаружены во всем интервале соотношений атомных концентраций вольфрама и молибдена, вплоть до относительной концентрации вольфрама 100 % от общего количества молибдена и вольфрама. В случае относительно низкой концентрации углерода в таких сплавах линии этой фазы были зафиксированы при соотношении концентраций W/Mo от 0:1 до 5:5, но при соотношении концентраций W/Mo 1:0 их не удалось обнаружить. Полученные результаты свидетельствуют о возможности существования фазы Новотного для силицидов с повышенным содержанием углерода вплоть до относительной концентрации вольфрама 100 % от общего количества молибдена и вольфрама, по крайней мере, в смеси с тетрагональными фазами. Вопрос о возможности ее синтеза в «фазово-чистом» виде остается открытым.

4. Исследованные в данной работе силицидные фазы проявляют сложный характер зависимости параметров элементарных ячеек от относительной концентрации вольфрама. Обнаружена значительная неоднородность этих параметров в пределах серии образцов. Вероятной причиной такого поведения может быть неравновесное и неоднородное состояние полученных в данной работе силицидных фаз в связи с наличием примесей и дефектов кристаллической решетки.

5. В сплавах с повышенным содержанием углерода выявлена ранее не описанная для исследуемых сплавов структурная составляющая: мелкодисперсные зерна, вероятнее всего SiC, внутри зерен силицида Me_5Si_3 или не отличимого от него в сканирующем микроскопе силицида $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{C}$ (фаза Новотного). Вероятно, это результат распада пересыщенного твердого раствора углерода в силицидной фазе. Данная структурная составляющая наблюдалась только в образцах с относительным содержанием вольфрама более 30 ат.% от общего количества тугоплавких металлов. Совокупность полученных в работе данных, дает основание полагать, что с ростом относительной доли вольфрама в сплаве снижается способность фаз Me_5Si_3 и $\text{Me}_5\text{Si}_3\text{C}$ растворять в себе углерод.

6. Полученные в данной работе данные говорят о том, что на величину микротвердости исследуемых сплавов практически не оказали влияния такие факторы как дисперсность микроструктуры, наличие или отсутствие мелкодисперсных высокотвердых включений (SiC) в структурных составляющих, химический состав конкретного сплава.

Но при этом зафиксировано, что микротвердость сплавов силицидов вольфрама и молибдена возросла с увеличением скорости охлаждения образцов при их кристаллизации из расплава. Вероятно, сильнее всего на твердость в данном случае влияют дефекты кристаллической структуры, концентрация которых в сплаве растет с ростом скорости охлаждения.

7. Если в случае нанесения на сталь электроискрового покрытия с помощью твердосплавных электродов на поверхности наблюдается значительный разгар в результате интенсивного высокотемпературного окисления во время нанесения покрытия, то для покрытий, наносимых с помощью силицидных электродов характерно значительно меньшее окисление. Возможно, а для ряда применений желательно, образование стеклофазы, плотно заполняющей поры и трещины в таком покрытии, дополнительно защищающей электроискровое покрытие от окисления при высокой температуре.

8. Наиболее твердыми фазами в покрытиях, полученных как с помощью нового типа электродов, так и с помощью твердосплавных электродов, вероятнее всего являются сложные карбиды типа Fe_2W_2C , Fe_3W_3C , Fe_6W_6C и FeW_3C , известные как карбиды быстрорежущих сталей. В покрытиях, полученных с помощью твердосплавных электродов, среди наиболее твердых фаз также присутствуют и карбиды изоморфные W_2C

9. Отношение концентраций легирующих металлических компонентов, входящих в состав электродов, в различных точках покрытий почти постоянно по всему легированному объему, в независимости от абсолютных значений этих концентраций. Это справедливо для покрытий нанесенных как с помощью силицидных электродов, так и с помощью твердосплавных электродов. Для объяснения этого факта может быть полезно представление о кристаллизации расплава, полученного смешиванием материала электрода, обладающего постоянным отношением легирующих металлов, и материала-основы в различных соотношениях на различных участках покрытия.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Гнесин Б.А., В.Я. Поддубняк, Ф.Х. Бурумкулов, В.И. Иванов, Е.Б. Борисенко, И.Б. Гнесин, Электроискровое легирование поверхности на углеродистых сталях и чугуна с помощью электродов из силицидов молибдена и вольфрама, *Материаловедение*, №7, 2007, стр. 41-54.

2. Гнесин И.Б., Гнесин Б.А., Некрасов А.Н. Исследование влияния примеси углерода на микротвердость, химический и фазовый составы двойных силицидных эвтектик

Me_5Si_3 — MeSi_2 системы Mo—W—Si на литых образцах, Материаловедение, №8, 2008, стр. 21-35.

3. Б.А. Гнесин, И.Б. Гнесин, Исследование плавяных силицидных эвтектик Me_5Si_3 - MeSi_2 системы Mo-W-Si с помощью рентгеновских методов. Влияние примеси углерода. Работа будет опубликована в журнале Материаловедение в №1 за 2009 год.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Б.А. Гнесин, П.А. Гуржиянц, Е.Б. Борисенко “Использование в композиционных материалах и некоторые свойства эвтектик $(\text{Mo,W})_5\text{Si}_3$ - $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$. Неорганические материалы”, 2003, т.39, №7, с.827-836.
2. Б.А. Гнесин, П.А. Гуржиянц, Патент РФ № 2160790, Композиционный жаропрочный и жаростойкий материал, Бюллетень №35, 2000.
3. Б.А. Гнесин, И.Б. Гнесин «Возможности получения высокотемпературных защитных покрытий РЕФСИК и РЕФСИКОНТ на углеродных материалах», Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения» 26-27 июня 2007, ГНЦ ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», М., 2007, стр. 93-94.
4. Б.А. Гнесин, П.А.Гуржиянц, Патент РФ № 2178958, Жаростойкий материал, Бюллетень №3, 2002
5. Г.В. Самсонов, А.Д. Верхотуров, Г.А. Бовкун, В.А. Сычева, “Электроискровое легирование металлических поверхностей” Киев, Наукова Думка, 1976, 219 стр
6. Е.А. Левашов, А.Е. Кудряшов, О.В. Малочкин, Т.А. Свиридова, С.А. Глухов, Ф. Гаммел, Р. Зухентрунг; О влиянии нанокристаллических порошков на процесс формирования, структуру и свойства электроискровых покрытий на основе титанохромового карбида; Известия вузов. Цветная металлургия; 2001, №3, с. 44-51.
7. Б.А. Гнесин, Патент РФ № 2232736, Жаропрочный материал на основе карбида кремния. Бюллетень №20, 2004
8. Chawla, K. K.; Petrovic, J. J.; Alba, Jose; Hexemer, R.; Phase identification in reactively sintered molybdenum disilicide composites; Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 1999, A261(1-2), p. 181-187
9. H. Inui, M. Yamaguchi, Deformation and microstructure of transition metal disilicides, TMS 130th International Meeting and Exhibition, New Orleans, 11-15 February 2001, p.21
10. R. H. Zee, M.F. Rose, High temperature materials research for advanced thermoionic systems, US energy Department, DE-FG03-93SF-19645-93, 1993, 21p.