

Considerații privind sinteza MoSi_2 și obținerea compozitelor ceramometalice cu fază ceramică din alumină rezistente la coroziune

NICOLAE ANGELESCU*, ADRIAN CATANGIU, DAN UNGUREANU, ELENA STOIAN, NICOLAE MARIN

Universitatea "Valahia" din Târgoviște, F.I.M.M.R., B-dul. Unirii, 130082, Nr.18-20, Târgoviște

This work shows the authors experiments for obtaining $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramometallic composites, optimal heat treatment temperature and the best ratio between components identification, for finding the material with the best mechanical and thermal behaviour. The characteristics of the compound are related by heat treatment temperature. The structure and characteristics of the cermet will be optimal if the heat treatment temperature is 1450-1500°C.

Keywords: cermet, molybdenum disilicide, synthesis, alumina

Cermeții sunt materiale care combină ductilitatea, rezistența la șoc termic și alte proprietăți valoroase ale metalelor, cu caracteristicile materialelor ceramice oxidice și neoxidice.

MoSi_2 este un produs care are proprietatea de a fi sfărâmiabil în condiții de temperatură normală. Odată cu creșterea temperaturii, datorită creșterii granulației, scade rapid rezistența mecanică a bisiliciurii de molibden, ceea ce face ca în astfel de condiții MoSi_2 să devină inutilizabilă. Pentru ca acest produs să poată fi folosit în aplicații recomandate de caracteristicile sale valoroase, la confecționarea pieselor pe bază de MoSi_2 , se folosesc diferite adaosuri, cu rolul de a frâna procesul de creștere a granulelor la temperatură înaltă. Cermeții cu MoSi_2 intră în categoria materialelor multifazice, compozite.

Se pot obține materiale compozite în sistemul $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cu participarea MoSi_2 și a fibrelor sau granulelor de alumină. O compoziție unde proporția aluminei (sub formă de fibre care au rol de armare) este de 15% se caracterizează prin rezistență îmbunătățită la îndoire și la șoc termic [1]. Un alt tip de material compozit, folosit la temperaturi înalte, care pune în valoare calitățile MoSi_2 (refractivitate înaltă, rezistență la oxidare și plasticitate la temperatură înaltă asemănătoare metalelor) și care înalță nivelul scăzut al rezistenței mecanice constă din ranforsarea matricei de MoSi_2 cu fibre whiskers sau particule de SiC [2-4].

Cermeții pe bază de Al_2O_3 și MoSi_2 sunt utilizați la obținerea rezistorilor, conectorilor și valvelor capabile să funcționeze la temperaturi înalte [5], a elementelor de încălzire, a arzătoarelor și a electrozilor [6], întrucât astfel de materiale păstrează nealterate proprietățile mecanice până la temperaturi de 1000°C.

Ranforsarea compozitului metalo-ceramic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ cu whiskers sau particule de SiC conduce la creșterea durității și rezistenței sale mecanice, făcându-l astfel capabil să fie folosit în aplicații tehnologice cu funcționare în mediu oxidant la 1200°C, sau chiar la temperaturi mai ridicate [3,4,7,8].

Având o comportare bună la variațiile bruște de temperatură, precum și proprietăți piroscopecice apreciabile, compozitele metalo-ceramice de tip $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ se utilizează, cu foarte bune rezultate, la construcția paletelor de la turbinele centralelor electrice [9] și, respectiv, ca material de acoperire a produselor refractare speciale [10].

Utilizarea produselor pe bază de bisiliciură de molibden și alumină, în particular cermeții $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, la temperaturi

înalte (condiții în care funcționează valvele, rezistorii și conectorii), implică folosirea unor materii prime cu conținut foarte scăzut în impurități, inclusiv absența totală a siliciurii molibdenice de forma Mo_3Si . Pentru obținerea acestor cermeți se folosește alumina foarte pură și MoSi_2 sintetizată la temperatură înaltă, când gradul său de autopurificare este foarte intens [11-15], iar Mo_3Si_3 dispăre total din sistem în cazul în care acest compus se poate forma, eventual în procesul de sinteză a MoSi_2 .

Dacă nu sunt respectate aceste condiții, persistă prezența trisiliciurii pentamolibdenice și a altor impurități, care, alături de porozitatea remanentă, conduc la deprecierea și instabilitatea caracteristicilor electrofizice, caracteristici ce se doresc a fi păstrate mai ales la temperaturile înalte de funcționare a pieselor confecționate din compozitele tip $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$.

O caracteristică importantă a bisiliciurii de molibden este rezistența deosebită la oxidare - inclusiv la temperaturi mari, la care se dau fuzibilitatea înaltă și nu în ultimul rând, conductibilitatea electrică și termică ridicată [16, 17], datorită formării unei pelicule protectoare de SiO_2 pe suprafața granulei de MoSi_2 , bisiliciura de molibden se comportă, în condiții de temperaturi ridicate, asemănător carburii de siliciu [16], fapt ce face ca MoSi_2 să intre în categoria materialelor refractare foarte moderne și eficiente într-o gamă largă de aplicații.

Produsele compozite pe bază de bisiliciură de molibden se obțin prin mai multe procedee: turnare din barbotină, extrudare, presare la cald etc., procedee care sunt urmate ulterior, atunci când este cazul, de tratamente termice corespunzătoare.

În timpul procesului de formare a bisiliciurii de molibden au loc modificări textural-structurale (însoțite de modificări de volum) ce nu pot fi ignorate. Din acest motiv, obținerea produselor pe bază de MoSi_2 nu se realizează pornindu-se de la materiile prime inițiale (Mo și Si), prin prelucrarea amestecului stoechiometric corespunzător formulei MoSi_2 în forma piesei dorite și urmată de sinterizarea acesteia, considerându-se că odată cu tratamentul termic corespunzător piesei, are loc și sinteza bisiliciurii de molibden [19].

S-a demonstrat că produsele care se obțin urmând această alternativă tehnologică, sunt neomogene, cu defecte mari de structură și compactitate total necorespunzătoare [19] și, practic, sunt inutilizabile.

Această idee este susținută și de Kaiuk [11] care afirmă că produsele pe bază de bisiliciura de molibden se obțin

* email: angelescu@metal.icem.ro,

Tabelul 1
MATERII PRIME

Materia primă	Compoziția chimică %		
	MoSi ₂	Al ₂ O ₃	Impurități
Bisiliciura de molibden	99,18	-	0,82
Alumina	-	99,8	0,2

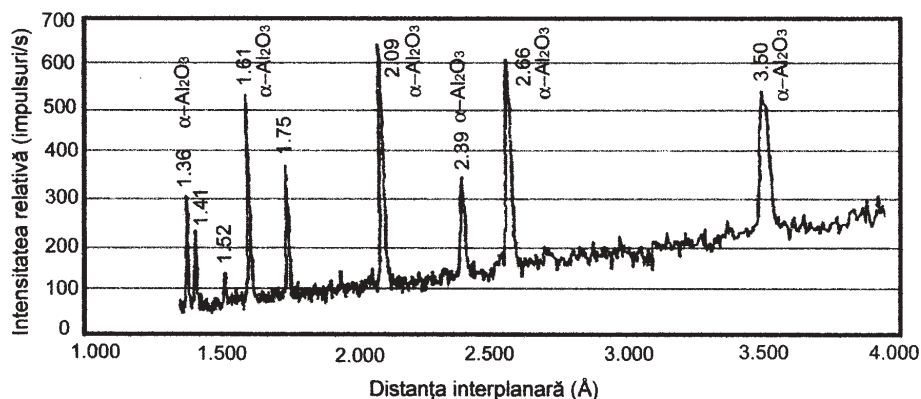


Fig. 1. Röntgenograma aluminei Martinswerk

din pulbere de MoSi₂, care, la rândul său, se prepară în prealabil, prin una din multiplele tehnologii cunoscute.

Informațiile, prezentate anterior, anticipează potențialul privind utilizarea bisiliciurii de molibden și a aluminei, în scopul obținerii unor materiale compozite metalo-ceramice situate în sistemul MoSi₂-Al₂O₃.

Autorii și-au propus realizarea de compozite din sistemul menționat, determinarea temperaturii la care se formează legătura metal-ceram, monitorizată prin urmărirea evoluției principalelor proprietăți ale cermetului investigat, în funcție de valoarea temperaturii de tratament termic.

La parametrii la care se obțin caracteristicile optime, se tratează termic și alte mase compoziționale din acest sistem (cu proporții diferite între cele două faze componente), în vederea stabilirii corelației între caracteristici și compoziție.

Partea experimentală

S-a avut în vedere, realizarea unor mase ceramo-metalice de compoziție variabilă, pentru diverse utilizări.

Experimentul cuprinde două direcții principale :

- tratamentul termic al unui cermet cu compoziție constantă 25%MoSi₂/75%Al₂O₃ la temperaturi diferite (1375°C, 1400°C, 1450°C și 1500°C);

- realizarea de cermeți cu compoziție apropiată de cea utilizată anterior (mase ceramometalice cu raportul dintre constituenți de 20/80, 30/70, 35/65), tratați termic la temperatura la care s-au obținut rezultate optime.

Ca materie primă s-a folosit bisiliciura de molibden (99.18%) - obținută, prin sinteză la temperatură înaltă (T > 1500°C) și apoi prelucrată, iar drept component aluminos s-a utilizat alumina de puritate și finețe avansată (99.8% - tip Martinswerk - Germania). Materiile prime, destinate a fi utilizate la obținerea compozițiilor ceramometalice de tip Al₂O₃/MoSi₂, sunt prezentate în tabelul 1.

Analiza de difracție, cu raze X, a aluminei Martinswerk (fig. 1), pune în evidență existența exclusivă a formei de cristalizare α a aluminei - condiție necesară obținerii unui produs de calitate ridicată, recomandată de asemenea în literatura de specialitate [11, 20].

Conținutul de impurități (analizate) al bisiliciurii de molibden este mult diminuat față de aportul corespunzător al materiilor prime (> 1,28%), fapt care se poate explica prin procesarea la temperatură înaltă a MoSi₂ (Te ≥ 1500°C), când are loc procesul de autopurificare a sistemului cu intensitate sporită [11,12,21].

Analiza roentgenografică a bisiliciurii de molibden (tabelul 2) pune clar în evidență prezența exclusivă a MoSi₂. Nu există alte siliciuri molibdenice de tip MoSi₃ sau MoSi_{0.65} (compus molibdenosilicic ce este de fapt o formă modificată a Mo₅Si₃) întrucât după cum s-a dovedit [13,14], prezența acestora în sistem este întâlnită doar în intervalul de temperatura 1200-1475°C.

În tabelul 3 sunt prezentate, comparativ, principalele date tehnice specifice bisiliciurii de molibden obținute din reacțanți metalici (siliciu și molibden) de puritate înaltă.

Tabelul 2

ANALIZA RÖENTGENOGRAFICĂ A SINTERULUI DE MoSi₂

Linia caracteristică		Intensitatea impulsuri/s		Faza identificată
d (Å)	Intens. relativă (%)	Proba etalon	Lot experimental	
3,92	45	1950	1962	MoSi ₂ -U
2,96	95	4790	4698	MoSi ₂ -U
2,26	70	2630	2742	MoSi ₂ -U
2,08	100	6045	5942	MoSi ₂ -U
1,96	40	2470	1945	MoSi ₂ -U
1,6	30	1440	1662	MoSi ₂ -U
1,48	20	1475	1670	MoSi ₂ -U
1,41	25	1090	1286	MoSi ₂ -U

Tabelul 3
 PROPRIETĂȚI SPECIFICE ALE MoSi_2 OBTINUTĂ PRIN SINTEZA DIN REACTANȚI METALICI

Proprietăți	Date din literatură	Date proprii
Masa volumică (g/cm^3)	3,9 – 4,2 [21]	4,12
Greutatea specifică (g/cm^3)	5,9 – 6,24 [22,23]	6,16
Refractaritate ($^{\circ}\text{C}$)	2032-2200 [22,23]	>1880
Duritatea	374 HB	335 HB
Grad de interacție, %	-	100
Conținutul cumulat în elemente componente ($\text{Mo}+\text{Si}$), aflate în stare interactivă sub forma de MoSi_2	95-97,3 [24,25]	99,18
Conținutul altor forme de siliciuri molibdenice (ex. Mo_5Si_3)	max. 5 [24]	0

Fluxul tehnologic Mărunțirea

Sfărâmarea bisiliciurii de molibden s-a realizat într-un concasor de laborator cu fălci din carbură de wolfram. Sinterul sintetic a fost obținut, dintr-un amestec stoechiometric (corespunzător compusului MoSi_2) de pulberi fine de siliciu și molibden, ca brichete de formă cilindrică cu $\Phi=20$ mm și $h=5-10$ mm. Granulatul s-a măcinat într-o moară de laborator cu bile și blindaj din carbură de wolfram, în mediu de protecție de tricloretilenă (cu rezultate similare se poate folosi și xilenul).

Dacă alumina a fost livrată în stare de finețe avansată de firma Martinswerk, bisiliciura de molibden a trebuit să fie adusă la asemenea finețe printr-o măcinare (în xilen), într-o moară cu bile. În consecință, s-a urmărit ca bisiliciura de molibden și alumina, folosite la proiectarea și obținerea ulterioară a compozițiilor metalo-ceramice, să răspundă acestei cerințe, (tabelul 4).

Dozarea pulberilor reactante s-a făcut gravimetric cu o balanță de laborator cu sensibilitatea de $\pm 0,01$ g.

Amestecarea

Amestecarea masei pulverulente, în 0arje corespunzătoare capacității utilajului s-a realizat în moara de

laborator prezentată anterior. În general, 0arjele utilizate au fost de 100 g.

În vederea realizării unui amestec intim s-a folosit tricloretilena, ca agent de umectare, care s-a adăugat în proporție de 40% în raport cu masa uscată. După 20 min de funcționare a morii s-a considerat că materialul este suficient de omogen. S-a extras materialul din moară și s-a a0ezat, în strat subțire, într-un vas de sticlă cu deschidere mare (tip sticlă de ceas) unde s-a menținut (sub protecție pentru a nu se impurifica) până la evaporarea totală a agentului de umectare (tricloretilena).

Presarea

Amestecul intim al celor doi constituenți ai cermetului, după uscarea, s-a realizat prin presare într-o matriță cu poanson, la o presiune de min. 20 MPa. Pieseile fasonate au avut formă cilindrică cu $\Phi = h = 30$ mm și au impus un necesar de material de aprox. 70 g.

Tratamentul termic

Pieseile fasonate, s-au aranjat cu grijă (pentru a nu se deteriora), într-o nacelă de grafit care s-a a0ezat în incinta unui cuptor cu rezistență de grafit. În timpul proceselor de încălzire și respectiv, de răcire a probei, mediul din camera de reacție a cuptorului a fost sub protecție de argon la

Tabelul 4
 FINEȚEA DE MĂCINARE A MATERIELOR PRIME

Materia primă	Dimensiunea granulei (μm)	
	Metoda Fischer (dimensiunea medie)	Metoda Fritsch
Bisiliciura de molibden	11,5	sub 44
Alumina	7,5	sub 44

Tabelul 5
 PROPRIETĂȚILE CERMEȚILOR OBTINUȚI LA DIVERSE TEMPERATURI

Caracteristica cermetului	Temperatura de obținere $^{\circ}\text{C}$				
	1350	1375	1400	1450	1500
Densitatea specifică, (g/cm^3)	-	4,35	4,45	4,46	4,46
Densitatea aparentă, (g/cm^3)	-	4,3	4,37	4,38	4,39
Absorbția, (%)	-	4	1	-	-
Rezistența mecanică la compresiune, (daN/cm^2)	-	500	1420	>1420	>1420
Rezistența la șoc termic, cicluri în aer 20-1200 $^{\circ}\text{C}$	-	3	>20	>20	>20
Rezistența la oxidare, creșterea în greutate la 1200 $^{\circ}\text{C}$ pentru 96 ore, (g/cm^3)	-	-	0,002	0,001	0,001

Tabelul 6
PROPRIETĂȚILE MASELOR CERAMOMETALICE OBȚINUTE LA 1500°C

Caracteristica cermetului	Masa ceramometalică		
	I (20/80)	II (30/70)	III (35/65)
Densitatea specifică, g/cm ³	4,4	4,47	4,66
Densitatea aparentă, g/cm ³	4,34	4,42	4,45
Absorbția, %	0	0	0
Rezistența mecanică la compresiune, daN/cm ²	>1420	>1420	>1420
Rezistența la soc termic, cicluri în aer 20-1200°C	>20	>20	>20
Rezistența la oxidare, creșterea în greutate la 1200°C pentru 96 ore, g/cm ³	0,001	0,001	0,001
Duritatea HB	300	325	330

presiunea de 0,3 atm peste presiunea atmosferei. Valoarea maximă a temperaturii care s-a dezvoltat în incinta de lucru a cuptorului, a fost de 1500°C.

Formarea legăturii ceram-metal

Temperatura la care se formează legătura metal-ceram s-a evidențiat prin urmărirea evoluției principalelor proprietăți ale cermetului investigat, în funcție de valoarea temperaturii de tratament termic. Pentru acest scop au fost confecționate epruvete cilindrice cu dimensiunile prezentate anterior din amestecul de bisiliciură de molibden și alumină reactivă, unde raportul dintre componenta metalică și componenta ceramică este de 25:75. Aceste epruvete au fost fasonate prin presare la o presiune de 20 MPa, după amestecarea intimă, în tricloretilenă, a celor doi componenți aflați în stare de pulbere. Epruvetele, astfel obținute, au fost supuse, după o uscare formală la 110°C, unui proces de tratament termic, sub protecție de argon, într-un cuptor electric cu rezistența de grafit, la diferite temperaturi [v.(1, 12)], în intervalul 1350-1500°C.

În mod similar, au fost pregătite trei mase metoloceramice în sistemul MoSi₂-Al₂O₃, din bisiliciură de molibden și alumină reactivă în conformitate cu procedura descrisă anterior cu compozițiile MoSi₂/Al₂O₃: 20/80, 30/70, 35/65.

Aceste mase au fost supuse procesului de tratament termic la 1500°C (temperatură la care s-au obținut rezultatele cele mai bune (tabelul 5)) în atmosferă de argon (la o presiune cu 0,3 atm peste presiunea atmosferică).

Rezultate și discuții

Cermeții cu compoziția 25%MoSi₂/75%Al₂O₃

Din analiza datelor prezentate în tabelul 5 se constată că legătura ceram-metal, pentru compoziția studiată, nu se formează la temperaturi mai mici de 1350°C. Începutul formării legăturii metal-ceram are loc în intervalul de temperatură 1350-1375°C [15]. La 1375°C compoziția este deja structurată, caracterizându-se printr-o rezistență mecanică cu valoare apreciabilă (R_c=500 daN/cm²) și rezistența la °oc termic de 3 cicluri. Structura se consolidează la 1400°C, când absorbția scade de la 4% (valoare definitorie pentru cermetul obținut la 1375°C) la 1%, valoarea densității specifice crește la 4,45 g/cm³ (față de 4,35 g/cm³ la 1375°C) și implicit, densitatea aparentă are valoarea de 4,37 g/cm³.

De asemenea creșterea rezistenței mecanice este spectaculoasă, astfel încât valoarea rezistenței la compresiune atinge 1420 daN/cm² iar rezistența la °oc termic depășește 20 cicluri.

Rezistența la oxidare (exprimată prin creșterea specifică de masă la încălzirea și menținerea la temperatura de 1200°C un anumit timp [5]) este de 0,002 g/cm², valoare care indică un comportament, în această privință, considerat ca excelent în cazul cermeților din sistemul studiat [5].

La 1450°C și, în mod deosebit la 1500°C, structura cermeților se desăvârșește când se constată o îmbunătățire generală a proprietăților cermetului, fără evidențierea unor diferențe valorice spectaculoase, față de cele dovedite la 1400°C, cu excepția, poate, a rezistenței la oxidare când valoarea creșterii în greutate scade de la 0,002 g/cm² la 0,001 g/cm². Proprietățile cermetului obținut la 1500°C nu se deosebesc de cele dezvoltate când temperatura de tratament este 1450°C, ceea ce dovedește că cermetizarea se definitivează la aceste temperaturi.

Cermeții MoSi₂-Al₂O₃ de compoziții diversificate

Cermeții cu compozițiile studiate prezentate în tabelul 6 posedă în astfel de condiții rezistența mecanică, rezistența la °oc termic, rezistența la oxidare și duritatea cu valori comparabile cu cele rezultate la 1500°C, în cazul masei cu raportul dintre bisiliciura de molibden și alumină de 25:75, la aceeași temperatură de tratament.

Masa ceramometalică II (tabelul 6), unde raportul între faza metalică și faza ceramică este 30:70, prezintă unele diferențe față de compoziția III (35% MoSi₂ și 65% Al₂O₃) în ceea ce privește densitatea aparentă și densitatea specifică (valori mai mici), fenomen explicabil prin faptul că bisiliciura de molibden, cu o participare mai mică (30%), decât cea a aluminei (70%), are densitate mai mare (greutatea specifică = 6,16 g/cm³) față de alumină (greutatea specifică = 3,96 g/cm³).

Prin procedurile de investigare aplicate nu au putut fi evidențiate deosebiri esențiale între valorile celorlalte caracteristici, ceea ce demonstrează că a avut loc dezvoltarea unor puternice legături metal-ceram, comparabile cu cele dezvoltate în cazul masei III, pentru care s-a dovedit că la această temperatură procesul de cermetizare este desăvârșit. Similar se comportă și masa compozită I a cărei densitate specifică are valoarea 4,40 g/cm³ iar densitatea aparentă este de 4,34 g/cm³. Aceste valori sunt mai mici decât valorile corespunzătoare celorlalte două mase, explicația constituind-o motivul prezentat anterior.

Din analiza proprietăților definitorii ale cermeților, prezentate în (tabelul 5), rezultă că procesul de formare a legăturilor metal-ceram este definitivat pentru toate cele trei mase studiate la 1500°C.

Imaginile microscopice ale compozitelor studiate (fig. 2, 3 și 4) vin în sprijinul acestei afirmații. Imaginile arată cu

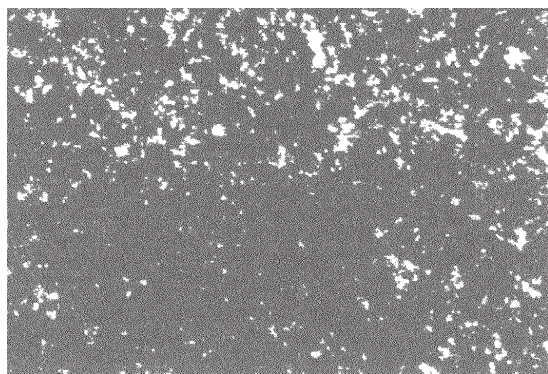


Fig. 2. Cermet $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20:80) obținut la 1500°C (x 200)

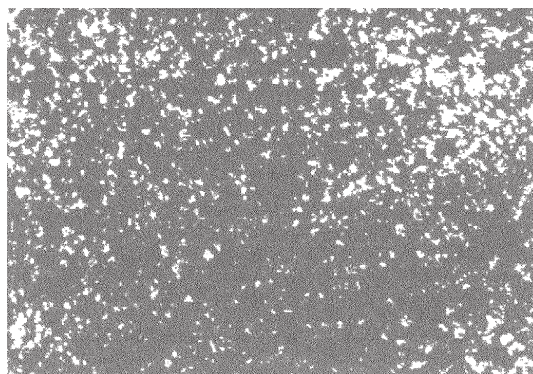


Fig.4. Cermet $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (35:65) obținut la 1500°C (x 200)

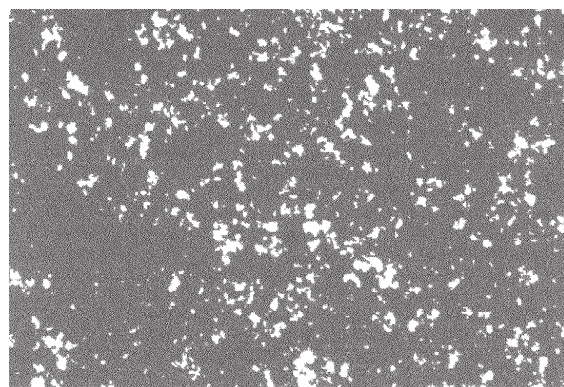


Fig. 3. Cermet $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30:70) obținut la 1500°C (x 200)

claritate că pe suprafața prelucrată a cermeților nu există microfisuri, sau fenomene datorate exsudării, o dovadă suplimentară că cermetizarea este definitivată la 1500°C .

Compozitele metaloceramice din sistemul $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se comportă foarte bine în medii corozive [26]. Această caracteristică benefică se datorează atât rezistenței fiecărui constituent în parte, cât și faptului că structura compozitului prezintă un comportament superior în medii corozive.

Lucrarea evidențiază că temperatura la care se definitivează procesul de cermetizare în sistemul $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, atât în cazul masei 25% MoSi_2 / 75% Al_2O_3 , cât și a celorlalte mase-diversificate compoziționale, este de 1500°C în atmosferă de argon (la presiunea relativă de 0.3 atm.) și în condiții de puritate avansată a constituenților reactanți, fapt care a permis schișarea unei tehnologii de laborator.

Concluzii

S-a sintetizat bisiliciura de molibden pornindu-se de la elementele constitutive (molibden și siliciu) dozate stoechiometric conform formulei MoSi_2 .

Formarea bisiliciurii de molibden se definitivează la 1500°C în atmosferă protectoare de argon.

S-au proiectat compozite metaloceramice tip $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ în următoarele proporții 25/75, 20/80, 30/70, 35/65.

Tratarea termică a avut loc în mediu de protecție de argon (pentru evitarea oxidării bisiliciurii de molibden).

S-a constatat că procesul de cermetizare începe la 1350°C și este complet la temperatura de 1500°C .

Nu există diferențe majore din punct de vedere al caracteristicilor mecanice funcție de compoziție, dacă procesul de cermetizare este complet.

Apar modificări semnificative ale caracteristicilor, chiar și pentru aceeași compoziție dacă temperatura la care se realizează cermetizarea este diferită.

Bibliografie

1. ZACHAROVA, G. I., Izv. Akad. Nauk. URSS, Neorganicheskie Materiali **20**, 7, 1984, p.1143
2. ZACHAROVA, G. I. s. a. -Izv. Akad. Nauk. URSS, Neorganicheskie Materiali **19**, 4, 1983, p. 615
3. *** Advanced Materials and Processes, **1**, 1992, p. 21
4. *** Interceram **41**, nr. 31, 1992, p.160
5. HUFFADINE, J.B. - Special Ceramics, Heywood and Company LTD. Londra, 1960, p.220
6. MATSUSHITA, Y., s.a. - Brevet Japonia nr. 82/187598 - 1982
7. ANGELESCU N., Molybdenum Disilicide Obtaining Processes, III Ceramic Congress ECERS, Istambul, Turcia, **2**, 1996, p.267
8. MARIN N. – Lucrare licență, Universitatea Valahia Târgoviște, 2006.
9. LONG, R., PRESCHÉ, I., National Advise Aeronautics Research Metallurgy, /E 52, A11/, 1952, p.15
10. *** Brevet Japonia, nr. 563371
11. KAIUK, V., s.a. - Poroscovaia Metallurghia, **8**, 1978, p. 20
12. OPREA, R., ANGELESCU, N., MoSi_2 Self - Purification through high - Temperature Synthesis. Proceedings of the 5th European Ceramic Society Conference. Versailles, France, June, 1977. Key Engineering Materials, **132-136**, p. 806 Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1997.
13. ANGELESCU, N., OPREA, F., Molybdenum Silicides Temperature Evolution. World Ceramic Congress, Florenta, Italia, 1998, part.B, p.836.
14. ANGELESCU, N. - Molybdenum Silicides Coexistence Conditions, Proceeding of 4th European Ceramic Society Conference, Rimini, Italia, 1995, **IV**, p. 284
15. ANGELESCU, N., Some Considerations Regarding MoSi_2 Synthesis, Ceramics International **24**, nr. 1, 1998, p. 73
16. KISLYI, P.S., s.a., Sov. Powder Met. Metal Ceram., **3**, 1970, p.225
17. *** Chemical Abstracts vol. 84/154584 g
18. SCHLICHTING, J., Revue International de Hautes Temperatures Refractaires, **16** /1/, 1979, p.67
19. SAMSONOV, G., s.a., mOgneupori, **1**, 1958, p. 28
20. SHEVLIN, T., S., Cermet, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960, p. 97
21. FISHER, R.B. - Applied Electron Microscopy. Indiana University Press, Bloomington, Ind. 1953.
22. BUDNICOV, P. P., Bazele fizico-chimice ale ceramicii. Ed. de Stat pentru Literatura în Materiale de Construcții, Moscova, 1956, p. 339.
23. LATVA, J. D., Metal Progr., **82**, 1962, p. 97
24. *** Patent Anglia nr. 1.156.466
25. ABRAMOVICI, R., Ker. Zeit. **19**, 1968, 6
26. ANGELESCU, N., $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Cermet Type, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, vol. 206-213, 2002, p.665

Intrat în redacție: 11.12.2006

