

С.В. ЛИТОВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц.,

ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков,

В.А. ЧИШКАЛА, канд. техн. наук, доц.,

ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков

АНАЛИЗ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ В ДИФФУЗИОННЫХ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПРИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

В работе предпринята попытка сравнения теоретического расчета и экспериментальных данных по фазовым изменениям в силицидных покрытиях на молибдене и вольфраме. Для предотвращения недопустимых изменений необходимо предвидеть эволюцию структуры при формировании покрытия и в процессе эксплуатации композита. В работе проанализированы фазовые изменения, определяющие деградацию защитных свойств покрытия.

Ключевые слова: молибден, вольфрам, покрытия, силициды, фазы.

Вступление. Реализация новых технических решений зачастую сдерживается отсутствием материалов, обладающих требуемым комплексом физико-химических свойств. Не менее важным является сохранение приемлемых показателей этих свойств в эксплуатационных условиях при комплексном действии ряда разрушающих факторов (например, механических нагрузок, высоких температур, коррозии, облучения и др.). Сегодня весьма распространенным вариантом преодоления указанных проблем является использование композиционных материалов [1, 2].

Состояние проблемы. Композиции, составленные из тугоплавкой металлической основы и защитного силицидного покрытия, могут обеспечивать долговременную работоспособность изделий различного технического назначения в окислительных средах при температурах выше 1500 °С [3, 4].

Достижение наилучших эксплуатационных характеристик композитных изделий невозможно без оптимизации технологического процесса их получения, которая базируется на адекватном теоретическом представлении происходящих физико-химических процессов, прогнозировании возможных структурно-фазовых изменений в материале, экспериментальной проверке такого прогнозирования и при необходимости его корректировке, а затем определении на основе всего этого параметров корректирования технологических операций.

Постановка задачи. Известно, что потенциальные возможности защитного действия силицидных покрытий на тугоплавких металлах ограничиваются рядом факторов, одним из которых является так называемое перераспределение фаз (т.е. изменение фазового состава и структуры композиции вследствие интенсификации диффузионных процессов при высокотемпературной эксплуатации) [5, 6].

В настоящее время наиболее распространенными являются защитные силицидные покрытия, состоящие в основном (либо полностью) из высших силицидов, наиболее богатых кремнием.

Для таких тугоплавких металлов, как молибден или вольфрам, таковыми являются дисилициды – MoSi_2 и WSi_2 .

Эти соединения служат источником кремния при дальнейших диффузионных процессах в композите, вследствие которых возможно образование и активный рост менее богатых кремнием низших силицидных фаз.

Теряя кремний, дисилициды превращаются в низшие силициды (соответственно Mo_5Si_3 и W_5Si_3) с меньшим удельным объемом. Насыщаемый металл, напротив, превращается в силицид с большим объемом.

Таким образом, при высокотемпературной эксплуатации изделий из молибдена или вольфрама с дисилицидными покрытиями в окислительной атмосфере (например, в воздухе) в некоторый момент времени формируется промежуточное состояние, соответствующее слоистому композиту состава $\text{Me} - \text{Me}_5\text{Si}_3 - \text{MeSi}_2 - \text{Me}_5\text{Si}_3 - \text{SiO}_2$ (здесь $\text{Me} - \text{Mo}$ или W), граничащему с окислительной средой (рис. 1).



Рис. 1 – Возможное послойное расположение фаз в силицидном многофазном покрытии

Обобщенная постановка задачи о формировании многослойных диффузионных композиций для произвольной двухэлементной системы при ее высокотемпературном взаимодействии с окислительной средой была рассмотрена в работе [7], где были получены уравнения для расчета координат межфазных границ, скоростей перемещения этих границ, а также математически сформулированы краевые условия для этих уравнений.

Для решения задачи были сделаны определенные упрощения.

Предполагалось сохранение химического равновесия на межфазных границах, постоянство концентрации элементов в подвергнутом диффузионному растворению высшем соединении, независимость этого диффузионного растворения фазы в каждую сторону (в атмосферу и в металлическую подложку), незначительность вклада диффузии по вакансиям основного металла.

Отметим, что такие предположения вполне корректны, так как достаточно часто соответствуют условиям, наблюдавшимся в экспериментах по диффузии и при практическом высокотемпературном использовании слоистых материалов.

С учетом сделанных предположений были решены уравнения работы [7] и выведены условия роста промежуточных соединений в системе [8].

Исследование и результаты. Сохраняя использованные в работах [7, 8] условные обозначения, применим полученные в работе [8] выражения (17)

$$\sigma(\alpha\delta - \gamma\beta)\mu_{B_e} + \alpha\rho\mu_3 > \varepsilon(\alpha\delta - \gamma\beta)\mu_1 + \gamma\rho\varepsilon\mu \quad (1)$$

$$(\alpha\delta - \gamma\beta)\mu_5 + \beta\mu_3 > \delta\mu \quad (2)$$

для анализа эволюции дисилицидных покрытий на молибдене и вольфраме при высокотемпературной эксплуатации в кислородосодержащей атмосфере.

Промежуточное состояние системы, соответствующее упомянутому выше слоистому композиту состава $Me - Me_5Si_3 - MeSi_2 - Me_5Si_3 - SiO_2$ (рис. 1), в выражениях (1) и (2) соответствует значениям

$$\rho = \gamma = 1; \varepsilon = \sigma = \delta = 2; \beta = 3; \alpha = 5.$$

Такое соответствие можно корректно применять для образцов цилиндрической формы в случаях, когда радиус цилиндра существенно превосходит толщину покрытия.

На рис. 1 внешняя кислородосодержащая среда обозначена как «Фаза 0», Me – молибден или вольфрам, кроме номеров фаз на схеме приведены вещества, участвующие в реакциях.

В соответствии с выражениями (5) и (6) в [8] рассмотрение нашей системы приводит к таким выражениям для скоростей перемещения слоев:

$$\dot{G}_5^3 = \dot{G}_4^3 - V_{5,4} = -\sqrt{\frac{5}{21} \frac{D(C_4^4 - C)}{t} \frac{2N_5 - 7N}{2N_5}} \quad (3)$$

$$\dot{G}_5^4 = \sqrt{\frac{35}{3} \frac{D(C_4^4 - C)}{t} \frac{N}{2N_5}} \quad (4)$$

Для анализа приемлемости сделанных расчетов были проведены экспериментальные исследования фазовых изменений в композитах тугоплавкий металл – силицидное покрытие.

Вакуумным силицированием в порошке кремния были получены цилиндрические образцы молибдена и вольфрама с дисилицидными покрытиями. Диаметр исходных прутков металлов составлял 6 мм, длина – 250 – 300 мм.

Силицирование проводили при температурах 1150 – 1300 °С.

Длительность отжигов составляла до 40 часов.

Необходимую толщину дисилицидного слоя (80 – 550 мкм) получали варьированием температуры и длительности процесса, основываясь на известных данных [9, 10] по кинетике вакуумного насыщения молибдена и вольфрама.

Для обеспечения максимального соответствия сравниваемых объектов одновременно готовили партии по 12 образцов.

По данным металлографического анализа (МИМ-8) разброс средней толщины дисилицидного слоя в образцах одной партии не превышал 4 %.

Образцы нагревали в воздушной среде прямым пропусканием тока до температуры 1820 °С, которую контролировали пирометрическим способом (ЭОП-66, «Промінь»), выдерживали в течение 1 – 60 часов, после чего металлографическим анализом фиксировали произошедшие в композите изменения, фазы также идентифицировали рентгеновскими методами (ДРОН-3).

Экспериментальные кривые изменения положения границ фаз относительно исходного положения границы молибденовой подложки и дисилицидного слоя, т.е. величины $G_5^i(t)$, близки к параболическим (соответствует идеальной диффузионной теории).

При временах отжига по крайней мере до 20 часов наблюдается достаточно хорошее согласие теоретических и экспериментальных результатов, особенно для дисилицидных покрытий на молибденовой подложке (рис. 2).

Аналогичная картина наблюдается при перераспределении фаз в силицидном покрытии на вольфраме, особенно в поведении дисилицидной фазы.

Естественно, что там присутствуют только силицидные фазы WSi_2 и W_5Si_3 , несколько тоньше слой диоксида кремния.

Анализ результатов. Для анализа выражений (3) и (4) сначала рассмотрим второй сомножитель в формуле (3).

Для системы кремний – тугоплавкий металл (молибден или вольфрам) легко убедиться в справедливости соотношения

$$2N_5 - 7N \approx 2 \frac{\rho_5}{A_{Me}} - 7 \frac{\rho}{5A_{Me} + 3A_{Si}} > 0 \quad (5)$$

Здесь в числителях слагаемых стоят соответствующие плотности ρ при нужной температуре, а в знаменателях – атомные веса соответствующих элементов.

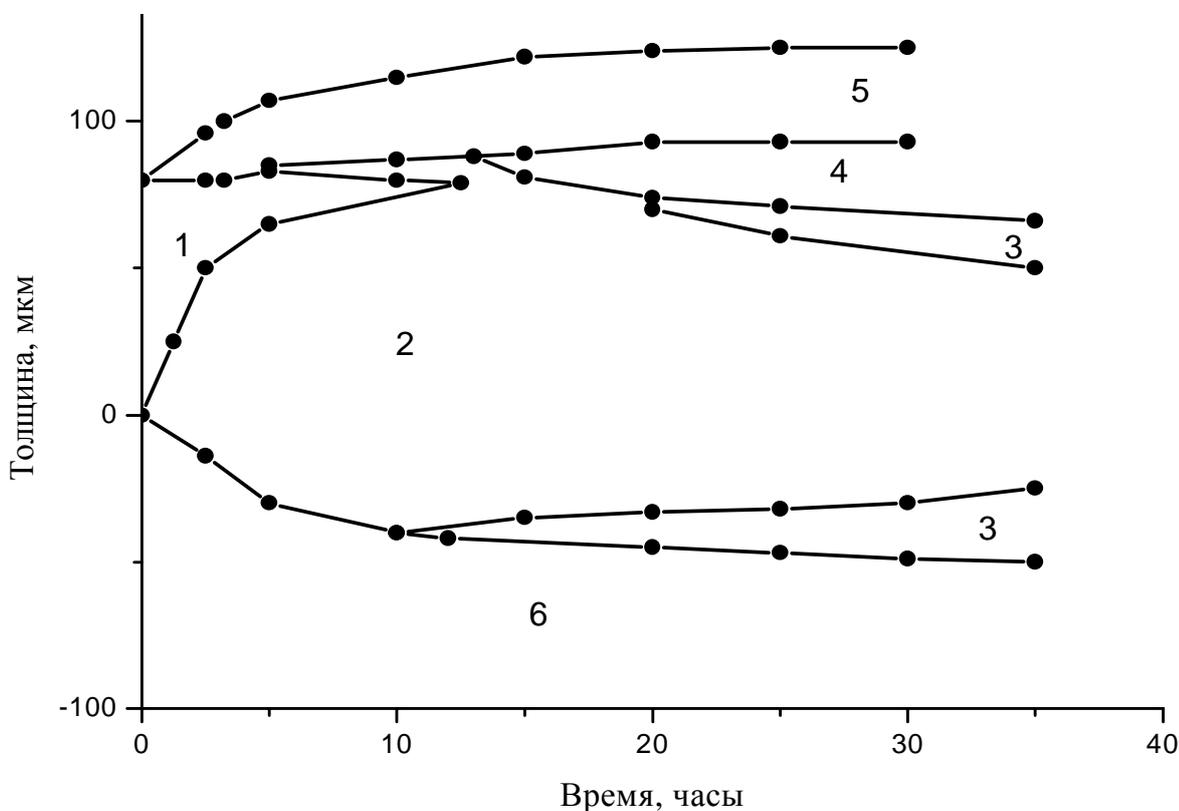


Рис. 2 – Перераспределение фаз в тонкослойном (80 мкм) покрытии MoSi₂ на молибдене в процессе окисления на воздухе при 1820 °C: 1 – MoSi₂, 2 – Mo₅Si₃, 3 – Mo₃Si, 4 – пористый Mo+ SiO₂, 5 – SiO₂, 6 – Mo.

Проведенные по выражениям (3) и (5) вычисления показывают, что $\dot{G}_5^3 < 0$; $\dot{G}_5^4 > 0$. Это означает, что образовавшаяся между дисилицидом и металлической основой прослойка фазы Me₅Si₃ будет расти на обеих границах, «погружаясь» в основу и «разбавляя» часть дисилицида. Такое двустороннее расширение фазы Me₅Si₃ хорошо заметно на экспериментальных кривых (зо-

на 2 на рис. 2). К аналогичным выводам приводит и анализ экспериментальных данных по кинетике фазовых изменений в силицидных покрытиях, полученных ранее как нами, так и другими авторами [11 – 13].

Аналогичное сравнение для знаков скоростей движения слоя диоксида кремния, внешней прослойки низшего силицида Me_5Si_3 и остающейся прослойки дисилицида относительно металлической подложки (т.е. величин \dot{G}_5^0 , \dot{G}_5^1 , \dot{G}_5^2) провести не удается.

Из формул (7), (9), (16) работы [8] получается следующее соотношение для силицидного покрытия на молибдене:

$$|\dot{G}_5^3|/|\dot{G}_5^4| = 1,1 \quad (6)$$

$$3,7\dot{G}^1 = 2,7\dot{G}^2 + \dot{G}^0; \quad (7)$$

Для силицидного покрытия на вольфраме получаем

$$|\dot{G}_5^3|/|\dot{G}_5^4| = 0,9 \quad (8)$$

$$5\dot{G}^1 = 2,2\dot{G}^2 + 1,3\dot{G}^3 + 1,5\dot{G}^4 \quad (9)$$

Выводы.

Необходимо отметить, что при достаточно хорошем общем соответствии расчетных и экспериментальных данных перераспределения фаз в начальный период высокотемпературного окисления, полученных разными авторами, наблюдается весьма существенный разброс как по срокам существования отдельных фаз, так и по фазовым изменениям при достаточно длительном окислении (более 40 – 50 часов).

Это в первую очередь относится к данным по низшим силицидным фазам в системе кремний – молибден (Mo_5Si_3 , Mo_3Si), по длительности существования дисилицидных фаз в композите, по росту диоксида кремния.

Поскольку структурно-фазовое состояние композиций тугоплавких металлов – силицидное покрытие определяется целым рядом факторов (например таких, как исходная структура металлической подложки, форма и размер образца, технологические особенности способа силицирования и применяющегося оборудования, особенности проведения окисления, его режим, скорость

нагрева, температура выдержки и др.), эти факторы могут оказывать влияние друг на друга и далеко не всегда подробно описываются в публикациях, зачастую сравнению подвергаются весьма различающиеся по состоянию объекты, что в первую очередь и является причиной расхождения данных, полученных разными авторами.

Кроме того, при сравнении теоретических результатов с опубликованными данными необходимо учитывать особенности рассмотрения и использованных в каждом случае подходов. Так, например, в работах [14, 15] совершенно не конкретизировался механизм массопереноса, а на границах предполагались только химические реакции первого порядка, в которые вступает весь элемент (как избыточный, так и стехиометрически связанный). При этом кинетические соотношения получаются одинаковыми, в работе [8] – это выражения (8), (10), (15), также по порядку величины совпадают выражения для толщин фаз при больших временах.

Например, в нашем рассмотрении

$$\Delta_4(t) \approx \sqrt{D(C_4^4 - C)t} \quad (10)$$

В работе [14] аналогичное выражение выглядит как

$$\Delta_4(t) \approx \sqrt{D't} \quad (11)$$

В этих формулах D' и D – коэффициенты диффузии кремния и вакансий кремния соответственно. Отметим, что из рассмотрения [14, 15] не следуют термодинамические неравенства, аналогичные выражениям (1) и (2). Предположения, высказанные в [14, 15], и используемые там условия имеют достаточно ограниченное применение, хотя положение о линейности концентрации может быть справедливым для многих случаев.

Список литературы: 1. *Kaw Autar K. Mechanics of composite materials / Autar K. Kaw. – [2-nd ed.]. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, , 2006. – 473 p.* 2. *Литовченко С.В. Поведение композитов молибден – силицидное покрытие при механических и термических нагрузках / [С.В. Литовченко, А.П. Петриченко, В.М. Береснев и др.] // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 78 – 84.* 3. *Дзяди́кевич Ю.В. Шляхи підвищення жаростійкості виробів із тугоплавких металів від високотемпературного окислення / Ю.В. Дзяди́кевич // Українська наука: минуле, сучасне, майбутнє. – 2008. – Вип. 13. – С. 20 – 28.* 4. *Vasudevan A.K. High temperature structural silicides / A.K. Vasudevan; J.J. Petrovic. – Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1992. – 278 p.* 5. *Нечипоренко Е.П. Защита металлов от коррозии / Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко,*

Ю.Б. Павленко. – Х.: «Вища школа», 1985. – 112 с. **6.** Змий В.И. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия / В.И. Змий, С.Г. Руденький. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2010. – 158 с. **7.** Литовченко С. В. Параметри утворення фаз у дифузійних силіцидних покриттях. Задача та крайові умови / С.В. Литовченко // Вестник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 33. – С. 95 – 102. **8.** Литовченко С.В. Розрахунок швидкостей перерозподілу фаз у дифузійних силіцидних покриттях при їхній експлуатації в повітрі / С.В. Литовченко // Вісник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 46. – С. 43 – 51. **9.** Иванов В.Е. О вакуумном силицировании молибдена с регулируемой скоростью доставки кремния / [В.Е. Иванов, Е.П. Нечипоренко, А.Д. Осипов, Н.Н. Матюшенко] // Жаростойкие покрытия. – Л.-М.: Наука, 1965. – С. 83 – 86. **10.** Змий В.И. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика / В.И. Змий, С.Г. Руденький // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т. 20, № 10. – С. 69 – 75. **11.** Змий В.И. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия / В.И. Змий, С.Г. Руденький. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2010. – 158 с. **12.** Нечипоренко Е.П. Влияние температуры эксплуатации на структуру силицидных покрытий / [Е.П. Нечипоренко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко]. – К., 1993. – 8 с. – Деп. в ГНТБ Украины 28.06.93, №1240-Ук93. **13.** Литовченко С.В. Исследование структуры силицидных покрытий на молибдене / С.В. Литовченко // Вісник Харківського університету, 1998. – № 421. – С. 222 – 224. **14.** Змий В.И. Исследование диффузии в системе Mo-Si / В.И. Змий, А.С. Серюгина // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1971. – Т.7, № 10. – С. 1730 – 1734. **15.** Змий В.И. Особенности реакционной диффузии в бинарных системах // В.И. Змий, А.С. Серюгина // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1971. – Т. 7, № 10. – С. 1725 – 1729.

Поступила в редколлегию 23.09.13

УДК 538.9+539.219.3+66.017+66.021.3

Анализ перераспределения фаз в диффузионных силицидных покрытиях при их эксплуатации в воздушной среде / С.В. ЛИТОВЧЕНКО, В.А. ЧИШКАЛА // Вісник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 160 – 167. – Бібліогр.: 15 назв.

У роботі зроблена спроба порівняння теоретичного розрахунку і експериментальних даних по фазових змінах в силіцидних покриттях на молибдені і вольфрамі. Для відвертання неприпустимих змін необхідно передбачати еволюцію структури при формуванні покриття і в процесі експлуатації композиту. У роботі проаналізовані фазові зміна, такі, що визначають деградацію захисних властивостей покриття.

Ключові слова: молибден, вольфрам, покриття, силіциди, фази.

This paper is an attempt to compare the theoretical calculations and experimental data to the study on the phase changes in the silicide coatings on molybdenum and tungsten. To prevent unacceptable changes, it is necessary to foresee the evolution of structure during formation of the coating and during operation of the composite. This paper analyzes the phase change that determine degradation of properties of the coatings.

Keywords: molybdenum, tungsten, coatings, silicides, phases.