

Научные тезисы

УДК 621.785.539

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МОЛИБДЕНЕ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ  
В ВИБРОКИПЯЩЕМ СЛОЕ

**Александр Сергеевич Колпаков**, Наталья Игоревна  
Кардонина\*, Илья Николаевич Якушев

Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\* *powder2007@yandex.ru*

**Аннотация.** Образцы молибдена были подвергнуты низкотемпературному силицированию в виброкипящем слое в среде чистого кремния с использованием активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при температурах 850, 900, 950 °С и выдержкой 120 минут. Проведены комплексные структурные исследования полученных покрытий методами РЭМ и РСФА. Рассчитаны константы скорости роста силицидного слоя  $\text{MoSi}_2$ .

**Ключевые слова:** молибден, силицирование, виброкипящий слой, силициды молибдена

Scientific theses

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE  
AND PROPERTIES OF COATINGS ON MOLYBDENUM  
OBTAINED IN THE PROCESS OF LOW-TEMPERATURE  
SILICONIZING IN A VIBRO-BOILING BED

**Alexander S. Kolpakov**, Natalia I. Kardonina\*, Ilya. N. Yakushev

Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin,  
Yekaterinburg, Russia

\* *powder2007@yandex.ru*

**Abstract.** Molybdenum samples were subjected to low-temperature siliconization in a vibrating-boiling pure silicon layer with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  activator at a temperature 850, 900, 950 °C with a holding time of 120 minutes. Complex structural studies of the obtained coatings were carried out and the growth rate constants of the  $\text{MoSi}_2$  layer were calculated.

**Keywords:** molybdenum, siliconizing, vibroboiling layer, molybdenum silicides

Исследования сплавов на основе тугоплавких металлов, таких как ниобий и молибден, вызывают активный интерес в связи с возможностью изготовления из них деталей, работающих при температурах выше 1300 °C. Однако в данном диапазоне температур им не хватает жаростойкости. В современной практике проблема повышения жаростойкости решается несколькими путями: легированием сплавов элементами, обладающими способностью образовывать при окислении устойчивые защитные пленки; нанесением стойких при повышенных температурах защитных покрытий; комбинированным способом. Наиболее перспективным и реальным путем решения проблемы жаростойкости является применение покрытий. Самым распространенным типом высокотемпературных защитных покрытий являются силицидные покрытия, высокая жаростойкость которых объясняется способностью к формированию поверхностной оксидной пленки [1].

Наибольшее распространение сегодня получили диффузионные покрытия на молибдене, полученные в процессе высокотемпературного силицирования при температурах 1100...2000 °C [2–4]. Так как основной проблемой высокотемпературного силицирования является возникновение трещин, в работе исследовалась возможность проведения более низкотемпературного процесса при температурах 850, 900, 950 °C в виброкипящем слое. Насыщение проводилось в течение 2-х часов в среде чистого кремния с использованием активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Было установлено, что при всех температурах насыщения в виброкипящем слое было получено двухслойное покрытие, состоявшее из внешнего слоя  $\text{MoSi}_2$  — фазы и внутреннего  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Оценка толщин слоев в диффузионных зонах показала, что при температуре силицирования 850 °C средняя протяженность внешнего слоя достигала около 6 мкм, внутреннего — до 0,3 мкм (рис. 1, а). Для покрытий, полученных при температуре 900 °C, средняя толщина составляла 25 мкм для внешнего и 1 мкм для внутреннего слоев. Для температуры 950 °C толщина внешнего слоя соответствовала 46 мкм и 2 мкм — для внутреннего (рис. 2, а).

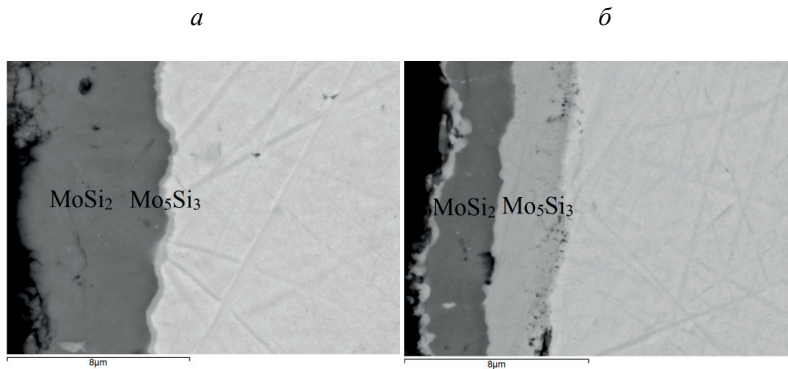


Рис. 1. Микроструктура покрытий, полученных при температуре 850 °С:  
*а* — до окисления; *б* — после окисления

Считается, что трещиноватость силицидных покрытий на молибдене связана с разницей в объемах кристаллических решеток фаз и столбчатой структурой внешнего дисилицидного слоя. Поэтому одним из путей повышения качества покрытия является правильно подобранное соотношение фаз в покрытии. Соотношение толщин внутреннего и внешних слоев в покрытиях после силицирования в ВКС составляло приблизительно 1/20. Подобная разница в протяженности силицидных слоев существенно отличалась от результатов другого варианта низкотемпературного силицирования в порошковой смеси [5], при которой были получены двухслойные покрытия с соотношением фаз близким к значению 50/50. При этом крупных трещин в слое  $\text{MoSi}_2$ -фазы обнаружено не было.

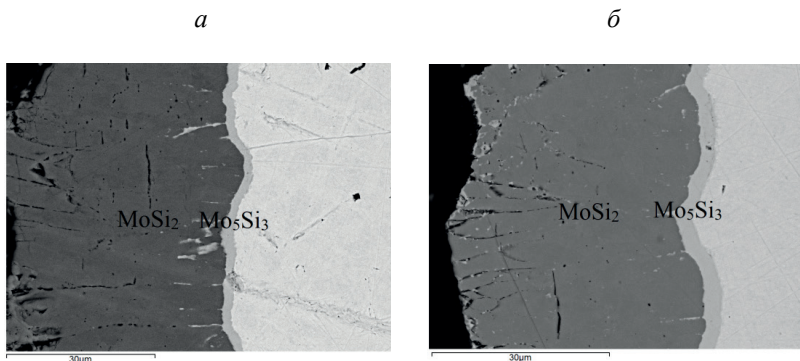


Рис. 2. Микроструктура покрытий, полученных при температуре 950 °С:  
*а* — до окисления; *б* — после окисления

Образцы после силицирования были подвергнуты окислению при температуре 1300 °С в течение 90 минут. Исследование структуры покрытий показало, что в случае самого тонкого покрытия произошло значительное изменение фазового состава (рис. 1, б). Протяженность слоя  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  силицида увеличилась в 10 раз, а соотношение фаз стало 50/50. Кроме того, тонкий слой  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -фазы был обнаружен на поверхности, что было связано с обеднением данной области по кремнию в процессе образования оксидной пленки  $\text{SiO}_2$ . Для самого толстого покрытия не было обнаружено существенного перераспределения кремния в объеме (рис. 2, б).

Однако после коррозионных испытаний были обнаружены значительные дефекты покрытий и основного металла. В случае тонкого покрытия были обнаружены крупные каверны в основном металле, связанные с образованием глубоких областей окисления молибдена (рис. 3, а). В более толстых покрытиях появились одиночные магистральные трещины от поверхности до основного металла, которые привели к образованию неглубоких каверн (рис. 3, б). Во всех случаях в районе подобных дефектов было обнаружено окисление молибдена по границе с  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -фазой.

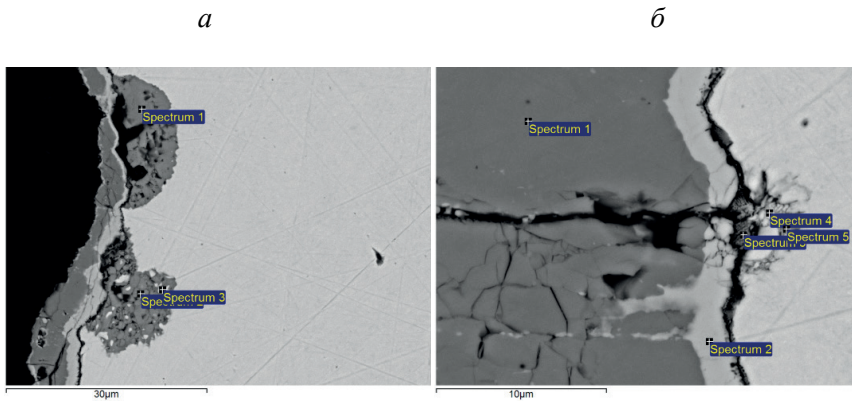


Рис. 3. Дефекты покрытий после окисления:  
силицирование 850 °С (а) и 950 °С (б)

Таким образом было установлено, что оптимальной «низкой» температурой силицирования в виброкипящем слое можно считать 950 °С, а время обработки должно быть не менее 6 часов. Это позволит получить покрытия необходимой толщины и качества.

### Список источников

1. Бялобжеский А. В., Цирлин М. С., Красилов Б. И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. М. : Атомиздат, 1977. 225 с.
2. Tortorici P. C., Dayanada M. A. Growth of Silicides and Interdiffusion in the Mo-Si System // Metallurgical And Materials Transactions A. 1999. V. 30A. P. 545–550.
3. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si–Mo coating on Mo alloy at 1650 °C / Zhenyang C. [et al.] // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 324. P. 182–189.
4. Силицидные покрытия на молибдене: получение, структура, свойства / С. В. Литовченко [и др.] // Физическая инженерия поверхности. 2012. Т. 10, № 2. С. 110–137.
5. Бурнашев И. Н., Валиахметова О. М., Лыс В. Ф. Силицирование ниобия и молибдена в высокоактивных насыщающих средах // Химическая физика и Мезоскопия. 2010. Т. 12, № 1. С. 78–82.

### References

1. Byalobzheskiy A. V., Tsirlin M. S., Krasilov B. I. High-temperature corrosion and protection of super-refractory metals. M. : Atomizdat, 1977. 225 p.
2. Tortorici P. C., Dayanada M. A. Growth of Silicides and Interdiffusion in the Mo-Si System // Metallurgical And Materials Transactions A. 1999. V. 30A. P. 545–550.
3. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si–Mo coating on Mo alloy at 1650 °C / Zhenyang C. [et al.] // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 324. P. 182–189.
4. Silicide coatings on molybdenum: preparation, structure, properties / S. V. Litovchenko [et al.] // Physical engineering of the surface. 2012. T. 10, No. 2. P. 110–137.
5. Burnashev I. N., Valiakhmetova O. M., Lys V. F. Siliconization of niobium and molybdenum in highly active saturated media // Chemical Physics and Mesoscopy. 2010. T. 12, No. 1. P. 78–82.