

Научная статья

УДК 621.785.539

Исследование структуры силицидных покрытий на молибдене, полученных термодиффузионной обработкой в виброкипящем слое

Илья Николаевич Якушев

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

F1eter09@yandex.ru

Аннотация. Образцы молибдена были подвергнуты низкотемпературному силицированию в виброкипящем слое в среде чистого кремния с использованием активатора NH_4Cl при температурах 850, 900, 950 °С и выдержкой 120 мин. Проведены комплексные структурные исследования полученных покрытий методами РЭМ и РСФА. Рассчитаны константы скорости роста силицидного слоя MoSi_2 .

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

Благодарности. Авторы выражают благодарность научному руководителю — кандидату технических наук, доценту Н. И. Кардоной.

Original article

Investigation of the Structure and Properties of Coatings on Molybdenum Obtained in the Process of Low-Temperature Siliconizing in a Vibro-Boiling Bed

Ilya N. Yakushev

Ural Federal University named after the first President
of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

F1eter09@yandex.ru

Abstract. Molybdenum samples were subjected to low-temperature siliconization in a vibrating-boiling pure silicon layer with NH_4Cl 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 MoSi_2 layer were calculated.

Keywords: molybdenum, siliconizing, vibroboiling layer, molybdenum silicides

Acknowledgments. The authors express their gratitude to the scientific supervisor — candidate of sciences in engineering, associate professor N. I. Kardonina.

В настоящее время в качестве материала сердечника турбин различного назначения широко используются жаропрочные сплавы на основе Ni с температурами плавления около 1300 °C. Однако, учитывая современные условия сжигания топлива в газовой турбине, возможен разогрев деталей до температуры выше 1700 °C. Чтобы решить эту задачу, продолжается поиск металлических материалов, которые могут заменить суперсплавы на основе Ni. Такими материалами могут быть тугоплавкие металлы и сплавы, в частности, на основе Mo. Однако даже в этом случае при их применении в диапазонах температур выше 1600 °C требуется нанесение защитных покрытий. Наибольшее распространение сегодня получили диффузионные покрытия на молибдене, полученные в процессе высокотемпературного силицирования при температурах 1100–2000 °C [1–3].

Поскольку основной проблемой высокотемпературного силицирования молибдена является возникновение трещин в покрытиях, в настоящей работе исследовалась возможность проведения более низкотемпературного процесса насыщения в установке с виброкипящим (ВКС) слоем. Химико-термическая обработка (ХТО) в виброкипящем слое имеет ряд уникальных преимуществ. Ситуация «идеального» перемешивания в ВКС создает максимально благоприятные условия для переноса к обрабатываемой поверхности насыщающих веществ и отвода продуктов реакций в обратном направлении, что позволяет существенно сократить время ХТО. Кроме того, инертный порошок корунда играет роль катализатора, что позволяет снизить температуру обработки. Силицирование образцов чистого молибдена производилось в среде чистого кремния с использованием активатора NH_4Cl при температурах 850, 900, 950 °C и выдержкой 120 мин.

Исследование структуры поверхности образцов после силицирования установило, что при всех температурах ХТО было получено двухслойное покрытие. Оценка толщин слоев в диффузионных зонах показала, что при температуре силицирования 850 °С средняя протяженность внешнего слоя достигала около 6 мкм, внутреннего до 0,3 мкм. Для покрытий, полученных при температуре 900 °С, средняя толщина составляла 25 мкм для внешнего и 1 мкм для внутреннего слоев. Для температуры 950 °С толщина внешнего слоя соответствовала 46 мкм и 2 мкм для внутреннего (рис. ниже).

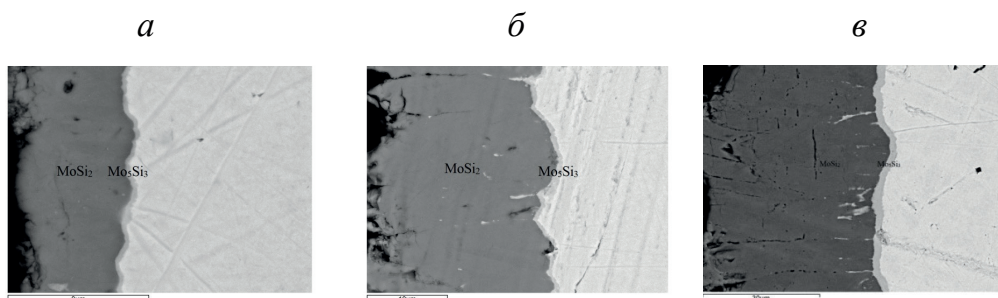


Рис. Микроструктура покрытий, полученных силицированием молибдена в виброкипящем слое при химико-термической обработке — 2 ч при различных температурах:

a — 850 °С; *б* — 900 °С; *в* — 950 °С

Таким образом, соотношение толщин внутреннего и внешних слоев, полученных в покрытиях после силицирования в ВКС, составляло приблизительно 1/20. Это существенно отличается от другой технологии низкотемпературного силицирования в порошковой смеси [4], при которой были получены двухслойные покрытия с соотношением фаз близким к значению 50/50.

Рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы показали, что покрытия на всех образцах состояли из двух фаз: внешней MoSi_2 и внутренней Mo_5Si_3 .

Основная «защитная» функция дисилицидного покрытия на молибдене принадлежит внешней фазе — MoSi_2 , поэтому была оценена кинетика роста данной фазы. В табл. ниже приведены результаты расчетов константы скорости роста фазы, сформированной в процессе силицирования. Рассчитанные значения на порядок отличаются от значений, достигнутых в исследованиях [2; 3], что позволяет рас-

смагивать виброкипящий слой как перспективную среду для низкотемпературного силицирования молибдена.

Константы скорости роста MoSi_2 -фазы

$T, ^\circ\text{C}$	k^2 [ВКС], $\text{м}^2/\text{с}$	k^2 [2], $\text{м}^2/\text{с}$	k^2 [3], $\text{м}^2/\text{с}$
850	$5,22 \times 10^{-15}$	$2,44 \times 10^{-15}$	$2,61 \times 10^{-16}$
900	$5,52 \times 10^{-14}$	$4,36 \times 10^{-15}$	$8,15 \times 10^{-16}$
950	$1,44 \times 10^{-13}$	$7,43 \times 10^{-15}$	$2,31 \times 10^{-15}$

Полученные значения указывают на то, что оптимальной «низкой» температурой силицирования в виброкипящем слое можно считать 950°C , а время обработки должно быть не менее 6 ч.

Список источников

1. Tortorici P. C., Dayanada M. A. Growth of Silicides and Interdiffusion in the Mo-Si System // Metallurgical and Materials Transactions A. 1999. Vol. 30. P. 545–550.
2. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si–Mo coating on Mo alloy at 1650°C / C. Zhenyang [et al.] // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 324. P. 182–189.
3. Силицидные покрытия на молибдене: получение, структура, свойства / С. В. Литовченко [и др.] // Физическая инженерия поверхности. 2012. Т. 10, № 2. С. 110–137.
4. 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. Tortorici P. C., Dayanada M. A. Growth of Silicides and Interdiffusion in the Mo-Si System // Metallurgical And Materials Transactions A. 1999. Vol. 30. P. 545–550.
2. Oxidation behavior and microstructural evolution of a slurry sintered Si-Mo coating on Mo alloy at 1650°C / C. Zhenyang [et al.] // Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 324. P. 182–189.

3. Silicide coatings on molybdenum: preparation, structure, properties / S. V. Litovchenko [et al.] // *Physical engineering of the surface*. 2012. Vol. 10, no. 2. P. 110–137.
4. Burnashev I. N., Valiakhmetova O. M., Lys V. F. Siliconization of niobium and molybdenum in highly active saturating media // *Chemical Physics and Mesoscopy*. 2010. Vol. 12, no. 1. P. 78–82.