

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МОЛИБДЕНЕ

С.В. Литовченко

*Харьковский государственный университет,
310077, Харьков, пл. Свободы, 4.*

Исследована структура и фазовый состав диффузионных силицидных слоев, полученных на молибденовых подложках разного качества. С использованием количественной металлографии в сформированных силицидах определены средний размер зерна и распределение зерен по размерам. Изучено влияние технологических параметров процесса силицирования на зеренную структуру силицидов. При активированном силицировании получаемые покрытия нео-

днородны по структуре, что можно объяснить различием лимитирующих процесс факторов в разных этапах насыщения. При вакуумном силицировании размер зерна подложки оказывает существенное влияние на скорость роста силицида, однако практически не влияет на размер зерна в нем. Морфология поверхности подложки во многом определяет форму зерен в силицидных слоях.

Повышение температуры эксплуатации многих конструкционных материалов является ключом к решению целого ряда технологических проблем аэрокосмических, энергетических, экологических, химических систем и комплексов. Высокотемпературные конструкционные материалы на основе или с использованием силицидов являются важнейшим альтернативным классом материалов, составляющим достойную конкуренцию специальным сплавам, интерметаллидам, керамикам, традиционно используемым при высоких (свыше 1500 К) температурах в окислительных средах. Силициды молибдена - одни из наиболее часто используемых материалов данного класса [1, 2].

подавляющее большинство работ, направленных на изучение высокотемпературных защитных покрытий на основе силицидов молибдена, посвящено либо технологическим аспектам формирования и эксплуатации покрытий, либо фундаментальным вопросам (термодинамике и кинетике силицирования) [3, 4].

Сравнительно небольшое число публикаций освещает связь эксплуатационных возможностей изделий с покрытиями и структурно-фазовых характеристик самих покрытий, причем значительная часть таких работ — это более или менее успешные попытки прогнозирования поведения изделий расчетным путем [5, 6].

Известны попытки связать скорость роста силицидных слоев на молибдене с размером зерна молибденовой подложки [7]. Расчеты и экспериментальные результаты показали увеличение скорости насыщения при измельчении зерна основы. Объяснялось это существенным приростом площади межзеренных границ и определяющим вкладом зернограничной диффузии кремния. Поскольку при высокотемпературной эксплуатации перераспределение фаз происходит также преимущественно за счет зернограничной диффузии, представляет интерес описание влияния зеренной структуры покрытия, во многом определяемой условиями формирования, на процессы перераспределения фаз при эксплуатации изделий. Частью этой задачи является проведенное исследование влияния условий формирования (технологических параметров процесса силицирования, состояния молибденовых подложек) на зеренную структуру силицидов.

В данной работе принципы количественной металлографии, являющейся основным методом исследований, рассматриваются применительно к задачам определения размера зерна и построению распределений зерен по размерам,

Силицидные покрытия наносились на образцы молибдена марок МЧ и МЧВП с разным качеством поверхности двумя методами: вакуумным парофазным и активированным. Вакуумное силицирование проводилось в высокотемпературной печи типа СШВЭ, а активированное – в печи с герметизированной вращающейся ретортой. При отжигах варьировались состав и дисперсность насыщающих смесей, температура, длительность и цикличность процессов.

На всех стадиях технологической обработки образцов проводился контроль их структуры и фазового состава. Определялись фазы, присутствующие на образце, их толщины (при послойном расположении), зеренная структура и другие характеристики. Элементы металлографической структуры исследовались на металлографическом микроскопе МИМ-8М и электронном микроскопе РЭМ-101.

Количественный металлографический анализ проводился с использованием компьютера IBM PC. Ввод изображения структуры осуществлялся с микроскопа РЭМ-101 непосредственно через электронные системы связи, а с МИМ-8М методом сканирования предварительно полученного фотоизображения.

Оказалось, что при активированном силицировании получаемые покрытия неоднородны по структуре. Покрытие практически полностью состоит из дисилицида молибдена, между основой и дисилицидным слоем присутствует очень тонкая прослойка низшего силицида состава Mo_5Si_3 . Структурные особенности дисилицидного слоя хорошо заметны. Внешний более тонкий слой покрытия имеет равноосную сравнительно мелкодисперсную структуру с линейными размерами зерен около 5 - 25 мкм. Зерна с размерами менее 10 мкм составляют не более 25 % общего объема покрытия. Крупные зерна (свыше 20 мкм) занимают не более 15 % объема, хотя их число, естественно, намного меньше, чем мелких. Ближе к основе структура дисилицида меняется, равноосные зерна меняются столбчатыми. При сохранении поперечных размеров зерен очень сильно увеличиваются их размеры в радиальном направлении (перпендикулярно границам раздела фаз). Даже при толщине этого слоя покрытия 400 мкм не менее половины зерен имеют длину, равную толщине самого слоя. Указанные структурные особенности можно объяснить различием факторов, лимитирующих процесс в разных этапах насыщения. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее проведенными термодинамическими расчетами и данными масс-спектрометрии [8].

При вакуумном силицировании размер зерна подложки оказывает существенное влияние на скорость роста силицида, однако практически не влияет на размер зерна в нем. Морфология поверхности, например, шероховатость молибдена или растравленные широкие границы зерен в его приповерхностном слое, существенно влияет на геометрию при зарождении силицидных фаз, что приводит к появлению большого (до 85 %) количества зерен дисилицида молибдена эллипсоидной формы. Можно утверждать, что при вакуумных условиях формирования зарождение и рост “нормальных” зерен цилиндрического или призматического типа является более случайным процессом.

На количественные параметры зеренной структуры силицидных покрытий заметное влияние оказывают условия отжига, в первую очередь его температура (рис. 1). Естественно, что снижение температуры отжига приводит к существенному замедлению скорости роста покрытий, однако, это делает процесс насыщения более стабильным, уменьшается разброс в размерах зерен практически во всех рассмотренных случаях.

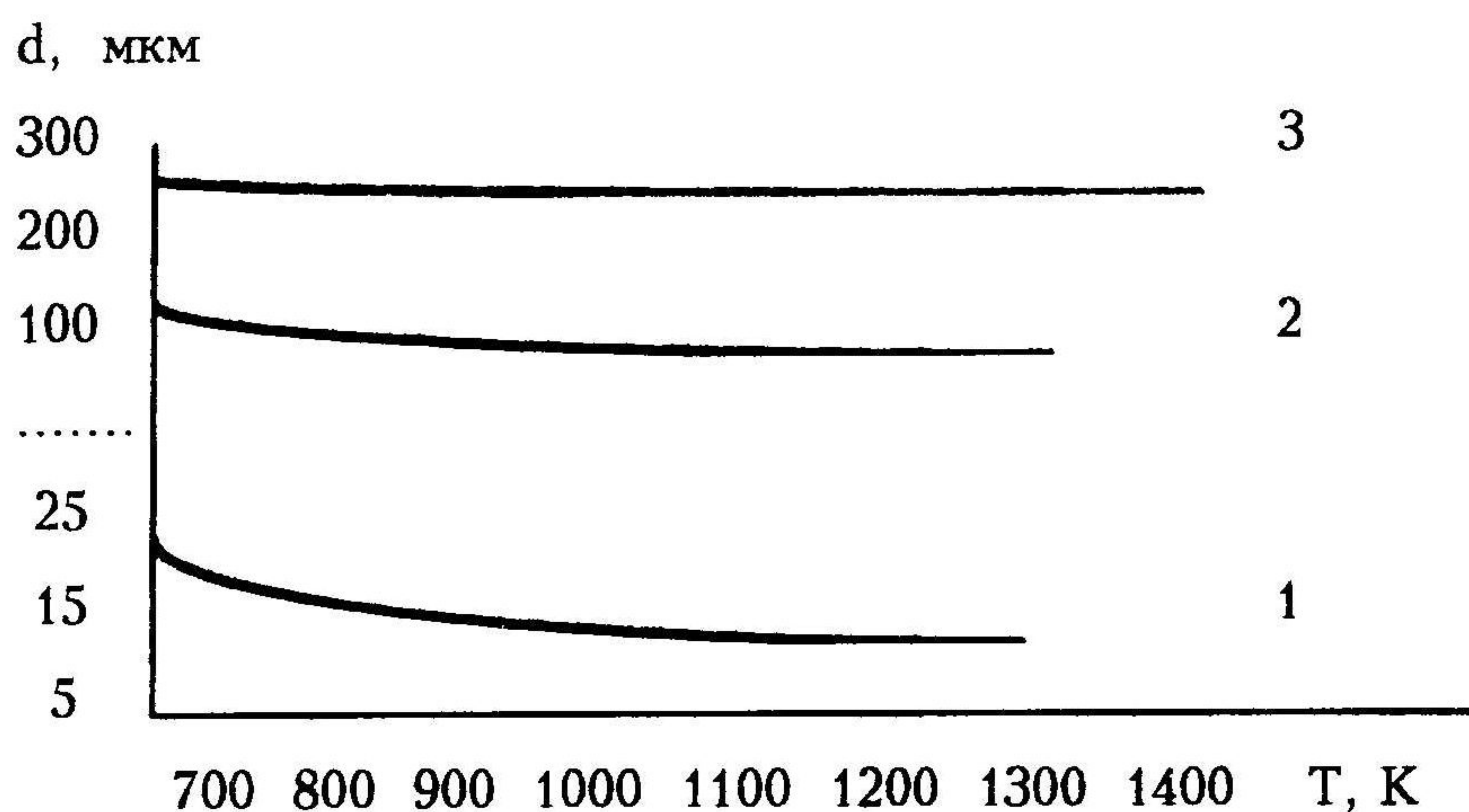


Рис. 1. Зависимость среднего линейного размера зерен силицида от температуры при диффузионном насыщении: 1 - активированное силицирование, 2 - вакуумное силицирование образцов МЧ, 3 - вакуумное силицирование образцов МЧВП.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Schlichting, High Temp. High Press., 10, 1978, p. 241.
- [2] T. E. Mitchell R. G. Kastro J. J. Petrovic and other. High temperature structure silicide. - North-Holland, Amsterdam-New York-Tokio, 1992, p. 241-249.
- [3] Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. - М.: Металлургия, 1979. - 271 с.
- [4] Змий В.И. Некоторые вопросы реакционной диффузии в бинарных многофазных системах // Металлофизика и новейшие технологии. - 1996. - Т. 18, № 1. - С. 53 - 61.
- [5] Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. - М.: Наука, 1981. - 351 с.
- [6] Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б. Защита металлов от коррозии. - Харьков: Вища школа, 1985. - 112 с.
- [7] А.П. Новицкий. Формирование силицидных термостойких покрытий на молибдене в условиях активированно-рекристаллизационной диффузии: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. - Харьков, 1988.
- [8] Нечипоренко Е. П., Петриченко А. П., Павленко Ю. Б. и др. Высокотемпературные физико-химические процессы на границе раздела твердое тело - газ. М.: Наука, 1984, с. 111-113.