

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{MoSi}_2$ -W В УСЛОВИЯХ НАГРЕВА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1500—1800 °C

П. И. Глушко, А. Ю. Журавлёв, Н. А. Семёнов, Н. А. Хованский,  
Б. М. Широков, А. В. Шиян, В. В. Щербакова

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 22. 04. 2014

Исследована кинетика перераспределения фаз в системе  $\text{MoSi}_2$ -W при 1500—1800 °C. Определены кинетические параметры роста низших силицидов  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$  и уменьшение слоя высшего силицида  $\text{MoSi}_2$  в зависимости от температуры окисления. Установлено, что стабильность системы  $\text{MoSi}_2$ -W превышает стабильность систем  $\text{MoSi}_2$ -Mo и  $\text{WSi}_2$ -W.

**Ключевые слова:** покрытие, силицид, диффузия, жаростойкость, вольфрам, молибден, ниобий, кремний.

## ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ УТВОРЮВАННЯ ФАЗ У СИСТЕМІ $\text{MoSi}_2$ -W В УМОВАХ НАГРІВАННЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1500—1800 °C

П. І. Глушко, О. Ю. Журавльов, М. О. Семенов, М. О. Хованський,  
Б. М. Широков, О. В. Шиян, В. В. Щербакова

Досліджено кінетику перерозподілу фаз у системі  $\text{MoSi}_2$ -W при 1500—1800 °C. Визначено кінетичні параметри росту нижчих силіцидів  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$  і зменшення шару вищого силіциду  $\text{MoSi}_2$  залежно від температури окислення. Встановлено, що стабільність системи  $\text{MoSi}_2$ -W перевищує стабільність систем  $\text{MoSi}_2$ -Mo і  $\text{WSi}_2$ -W.

**Ключові слова:** покриття, силіцид, дифузія, жаростійкість, вольфрам, молібден, ніобій, кремній.

## THE KINETICS OF PHASE FORMATION IN SYSTEM $\text{MoSi}_2$ -W UNDER HEATING AT TEMPERATURE 1500—1800 °C

P. I. Glushko, A. Yu. Zhuravlyov, N. A. Semenov, N. A. Khovanski,  
B. M. Shirokov, A. V. Shiyani, V. V. Shcherbakova

The kinetics of phase redistribution in the  $\text{MoSi}_2$ -W system has been investigated in the temperature range 1500—1800 °C. Kinetic parameters for growth of low silicides  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$  and loss of the highest silicide  $\text{MoSi}_2$  were determined depending on the temperature of oxidation. It is that stability of multicomponent and multiphase systems  $\text{MoSi}_2$ -W exceeds stability system  $\text{MoSi}_2$ -Mo and  $\text{WSi}_2$ -W.

**Keywords:** coating, silicide, diffusion, heat resistance, tungsten, molybden, niobium, silicon.

Успешное использование тугоплавких металлов в конструкциях для работы в высокотемпературных окислительно-восстановительных средах при температурах превышающих 1500 °C, остаётся актуальным и в настоящее время, в частности, для ракетно-космической, авиационной техники, атомной энергетики и других отраслей. Успех в этом направлении в значительной степени зависит

от решений, связанных с разработкой надёжных защитных покрытий.

Достойное место среди применяемых покрытий занимают силициды тугоплавких металлов. Известно, что высокотемпературному окислению в воздушной атмосфере лучше всего противостоят силициды молибдена, так как защитные покрытия из них наиболее жаростойки.

В работах [1—3] приведены результаты исследований по стабильности и кинетике перераспределения фаз в системах  $\text{WSi}_2$ -W,  $\text{MoSi}_2$ -Mo,  $(\text{MoW})\text{Si}_2$ -Nb. Под стабильностью подразумевается скорость распада силицидных покрытий в зависимости от времени нагрева образцов на воздухе при различных температурах. Поэтому для повышения стабильности покрытий, необходимо уменьшить скорость взаимодействия их с материалом основы. Анализ работ [1—3] показал, что наиболее высокой стабильностью обладают системы из многокомпонентных и многофазных барьерных слоёв из низших силицидов. Однако, несмотря на достаточно высокую жаростойкость силицидов вольфрама в области температур 1500—2000 °С, они обладают сравнительно низкой стойкостью при температурах ~1000 °С, где проявляется так называемая «чума» [3].

В этой связи были проведены исследования по изучению стабильности фаз в системе  $\text{MoSi}_2$ -W, где явление «чумы» практически не проявляется. Изучалась возможность получения барьерных слоёв из силицидов  $(\text{Mo}, \text{W})_5\text{Si}_3$  в системе  $\text{MoSi}_2$ -W, а также их стабильность при нагреве в интервале температур 1500—1800 °С.

Осаждение металлических слоёв из тугоплавких металлов проводили в установке, схема которой приведена на рис. 1.

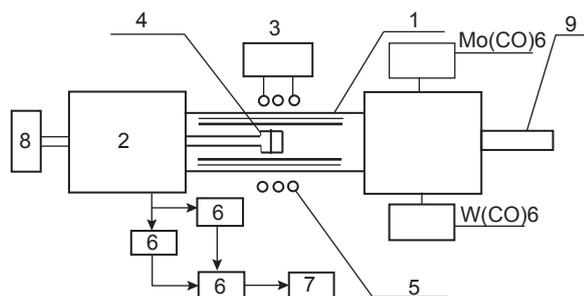


Рис. 1. Схема установки для осаждения W и Mo из карбониллов. 1 — реакционная камера, 2 — форкамеры, 3 — ВЧ-генератор, 4 — образцы, 5 — индуктор, 6 — азотные ловушки, 7 — форнасос, 8 — источник питания нагревателя, 9 — смотровое окно

Установка представляет собой аппарат проточного типа с горизонтальным расположением реактора и с ВЧ-нагревом металлических подложек с помощью высокочастотного генератора. Дополнительно

можно было нагревать образец прямым пропуском тока. Реактор выполнен в виде трубы из кварцевого стекла с наружным диаметром 150 мм и длиной 600 мм. Внутри трубы коаксиально установлена медная щелевая водоохлаждаемая камера для защиты кварцевой трубы от перегрева.

В качестве образцов для проведения исследований использовали прутки вольфрама  $\varnothing$  2 мм и длиной 80 мм, на которые путём термического разложения карбонила молибдена при температурах 800 °С наносился слой молибдена толщиной ~40—45 мкм. Затем образцы силицировали при остаточном давлении  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па при температуре 1250 °С в течение 7 часов.

Испытания образцов проводились в атмосфере воздуха в интервале температур 1500—1800 °С в течение 30 часов на стенде (рис. 2). Нагрев осуществлялся прямым пропуском тока.

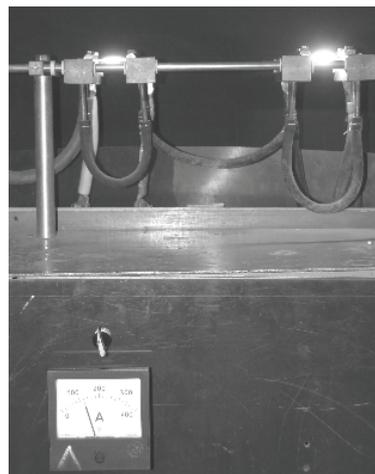


Рис. 2. Стенд для испытания образцов с силицидным покрытием

На рис. 3 приведены кинетические кривые распада фазы  $\text{MoSi}_2$  для системы  $\text{MoSi}_2$ -W. Диффузия кремния в низших силицидах происходит медленнее, чем в высших, что связано с меньшей концентрацией узлов кремниевой подрешётки и более прочными межатомными связями в фазах  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ . С ростом межатомных связей в структурно-однотипных силицидах коэффициент диффузии кремния в  $\text{W}_5\text{Si}_3$  меньше, чем в  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . Это увеличивает диффузионное сопротивление  $X/D_2$  (где  $X$  — толщина слоя низшего силицида, а  $D_2$  — коэффициент диффузии кремния в низших силицидах) и

существенно повышает стабильность системы по сравнению с системами  $WSi_2$ -W и  $MoSi_2$ -Mo при тех же условиях отжига.

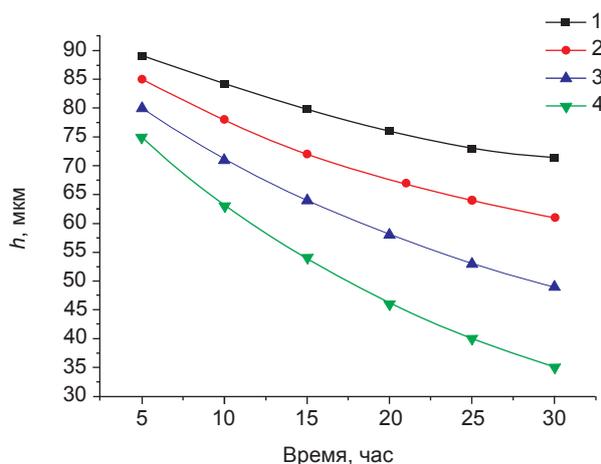


Рис. 3. Зависимость скорости распада  $MoSi_2$  от времени нагрева. 1 — 1500 °C; 2 — 1600 °C; 3 — 1700 °C; 4 — 1800 °C

При распаде дисилицида молибдена в результате обменной реакции между молибденом и вольфрамом на межфазной границе  $MoSi_2$  —  $W_5Si_3$  образуется новая фаза  $(Mo, W)_5Si_3$  представляющая собой твёрдый раствор низших силицидов молибдена и вольфрама.

На рис. 4 приведены кинетические кривые роста фазы  $(Mo, W)_5Si_3$  от времени в интервале 1500—1800 °C.

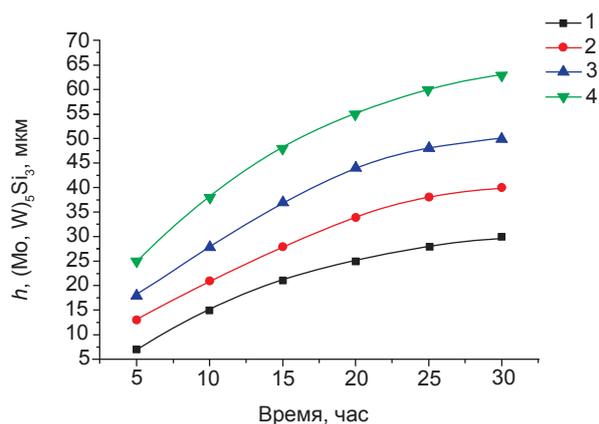


Рис. 4. Зависимость скорости роста фазы  $(Mo, W)_5Si_3$  от времени нагрева. 1—1500 °C; 2—1600 °C; 3—1700 °C; 4—1800 °C

С повышением температуры скорость роста возрастает. Для выяснения полной картины роста фаз низшего силицида, построены кривые роста фазы  $(Mo, W)_5Si_3$  от

времени в логарифмических координатах (рис. 5).

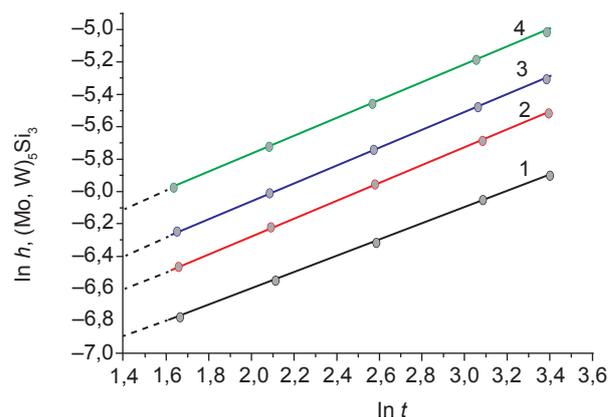


Рис. 5. Рост фазы  $(Mo, W)_5Si_3$  в системе  $MoSi_2$ -W при 1 — 1500 °C; 2 — 1600 °C; 3 — 1700 °C; 4 — 1800 °C

Анализ кинетических кривых роста фазы  $(Mo, W)_5Si_3$  показал, что увеличение толщины слоя описывается параболическим законом. Показатель степени  $n$  в уравнении  $h^n = k_0 t$  (где  $h$  — толщина слоя,  $t$  — время,  $k_0$  — константа роста слоя) равен 2.

Проведенные эксперименты показали, что за 3 часа отжига на воздухе при 1700 °C в системе  $MoSi_2$ -Mo толщиной 80 мкм полностью превращается в  $Mo_5Si_3$ , а в системе  $MoSi_2$ -W из 80 мкм слоя  $MoSi_2$  осталось 15 мкм, при этих же условиях в системе  $MoSi_2$ -W в низшую фазу  $(Mo, W)_5Si_3$  превращается 5—7 мкм исходного слоя  $MoSi_2$ -W. Уменьшение скорости распада в многокомпонентной системе  $(MoW)Si_2$ -W обусловлено увеличением диффузионного сопротивления за счёт многофазности образующейся при нагреве системы.

На рис. 6 приведено распределение концентраций молибдена, вольфрама и кремния по толщине покрытия в образце, испытанном при температуре 1700 °C в течение 25 часов. Данные получены с помощью растрового электронного микроскопа РЭМА-200.

Проведенные исследования поверхности роста образцов силицидных покрытий показали, что их характерной особенностью является практически полное отсутствие трещин (рис. 7).

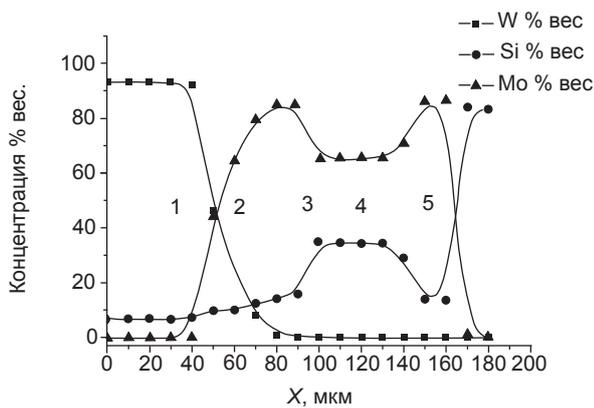


Рис. 6. Распределение элементов по толщине покрытия  $MoSi_2$  на вольфраме после отжига при  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 25 ч. Отсчёт толщины покрытия производился от границы с вольфрамом. 1 —  $W_5Si_3$ ; 2 —  $(W, Mo)_5Si_3$ ; 3 —  $Mo_5Si_3$ ; 4 —  $MoSi_2$ ; 5 —  $Mo_3Si_3$

Температурная зависимость константы скорости роста фазы  $(Mo, W)_5Si_3$  описывается экспоненциальным законом:  $k = 10^{-3}e^{-40000/T}$ .

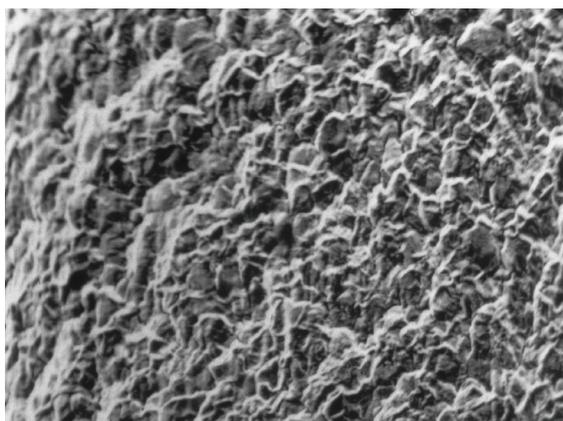


Рис. 7. Морфология поверхности силицидного покрытия,  $\times 500$

На рис. 8 приведена зависимость константы скорости роста фазы  $(Mo, W)_5Si_3$  от  $1/T$ .

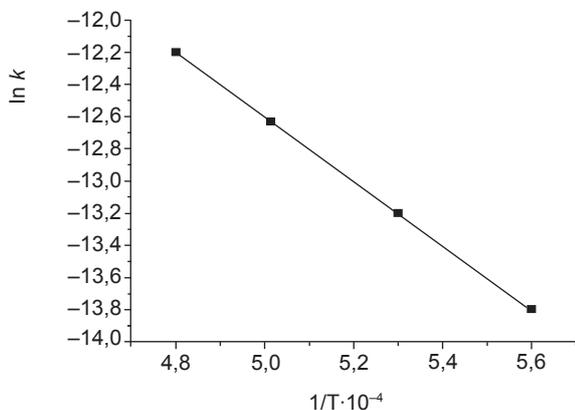


Рис. 8 Зависимость логарифма константы скорости роста фазы  $(Mo, W)_5Si_3$  от  $1/T$

Таким образом, выполненные исследования показывают, что стабильность системы  $MoSi_2$ -W значительно превышает стабильность систем  $MoSi_2$ -Mo и  $WSi_2$ -W.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Змий В. И., Ковтун Н. В., Глушко П. И., Руденький С. Г. Стабильность и жаростойкость силицидных покрытий на вольфраме и молибдене при температурах  $1500\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$  // Порошковая металлургия. — 2003. — № 1/2. — С. 57—62.
2. Глушко П. И., Змий В. И., Семёнов Н. А., Широков Б. М. Стабильность силицидных покрытий на ниобии в условиях высокотемпературного нагрева на воздухе при  $1500\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$  // Порошковая металлургия. — 2003. — № 3/4. — С. 55—59.
3. Нечипоренко Е. П., Петриченко А. П., Павленко Ю. Б. Защита металлов от коррозии // «Вища школа». — Харьков, 1985. — С. 112.

### LITERATURA

1. Zmij V. I., Kovtun N. V., Glushko P. I., Ruden'kij S. G. Stabil'nost' i zharostojkost' silicidnyh pokrytij na vol'frame i molibdene pri temperaturah  $1500\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$  // Poroshkovaya metallurgiya. — 2003. — No. 1/2. — P. 57—62.
2. Glushko P. I., Zmij V. I., Semenov N. A., Shirokov B. M. Stabil'nost' silicidnyh pokrytij na niobii v usloviyah visokotemperaturnogo nagreva na vozduhe pri  $1500\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$  // Poroshkovaya metallurgiya. — 2003. — No. 3/4. — P. 55—59.
3. Nechiporenko E. P., Petrichenko A. P., Pavlenko Yu. B. Zashchita metallov ot korrozii // «Vischa shkola». — Har'kov, 1985. — P. 112.