

ОСОБЕННОСТИ АКТИВИРОВАННОЙ ВАКУУМНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

В.И. Змий, С.Г. Руденький, В.В. Кунченко

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий

ННЦ ХФТИ, Харьков, Украина

E-mail: zmiy@kipt.kharkov.ua, тел. +38(057)335-66-82

Апробирован вариант создания жаростойкого слоя для защиты изделий из ниобия на основе силицидов молибдена и ниобия. Покрытие формировали методом вакуумного диффузионного насыщения в присутствии паров хлористого натрия. В качестве насыщающей среды использовали смесь, состоящую из порошков дисилицида молибдена, кремния и легирующих добавок. Был выполнен термодинамический расчет возможных химических реакций для определения компонент газовой насыщающей среды и условий переноса молибдена в ниобий. Образцы ниобия силицировали при температуре $T = 1250$ °С в течение 7 ч и потоке активатора 1 г/ч. Покрытие состояло из двух слоев, толщина верхнего – 90 мкм, прилегающего к основе – 10 мкм. Также исследовали процесс вакуумного активированного борирования стали 45.

В работах [1-3] отмечаются некоторые особенности и ряд преимуществ вакуумного активированного диффузионного насыщения различных материалов по сравнению с получением покрытий в закрытых контейнерах с плавким затвором, где в качестве активатора чаще всего используются низкоэнтальпийные галогениды, а именно, NH_4Cl и CCl_4 . Указанные хлориды сравнительно легко разлагаются при повышенных температурах с образованием в реакционной зоне хлоридов насыщающего элемента, которые вследствие реакций диспропорционирования обеспечивают образование на защищаемой подложке соответствующих покрытий.

В случае вакуумного активированного диффузионного насыщения в качестве активатора используются высокоэнтальпийные галогениды, в частности хлористый натрий. При этом механизм образования галогенидов насыщающего элемента обусловлен поверхностной ионизацией паров активатора, что находится в зависимости как от термодинамической устойчивости активатора, так и средства насыщающего элемента к соответствующему галогену. К положительной характеристике метода следует отнести тот факт, что процесс диффузионного насыщения осуществляется в вакууме. Это приводит к существенному снижению легирования подложки и покрытия охрупчивающими элементами внедрения. Кроме этого в соответствии с принципом Лешателье появляется возможность влияния на смещение равновесия химических реакций в рассматриваемых системах и соответственно на изменение структуры, состава и свойства формируемых покрытий. В связи с квазиоткрытостью системы активатор, рекомбинируя в реакционной зоне, выходит из нее в виде паров исходного галогенида и осаждается на охлаждаемой ловушке. Процесс вакуумного активированного диффузионного насыщения в целом характеризуется высокой производительностью, безотходностью и экологической чистотой.

Однако метод вакуумного активированного диффузионного насыщения, как и другие методы получения покрытий, наряду с целым рядом досто-

инств не является универсальным и имеет определенные недостатки. Во-первых, он не решает проблему нанесения элементов покрытия, средство которых к галогенам, в частности к хлору, сравнительно невелико. Это такие металлы, как вольфрам, молибден, ниобий и другие им подобные. В этом случае при конденсации паров NaCl на их поверхности не происходит образование, например, хлоридов молибдена, о чем свидетельствуют термодинамические расчеты реакций взаимодействия молибдена с хлористым натрием [4]. Во-вторых, недостатком метода является и тот факт, что при диффузионном насыщении подложки элементами, которые имеют близкое с ней сродство к хлору, качественное покрытие получить не удается. При этом происходит частичное травление подложки, и в приповерхностном слое образуется рыхлое покрытие [5].

В этой связи с целью усовершенствования метода вакуумного активированного диффузионного насыщения применительно к созданию новых конструкционных материалов с многоцелевыми защитными покрытиями в работе были проведены исследования по устранению указанных выше недостатков метода путем создания на поверхности необходимых промежуточных слоев или введения в реакционную зону соответствующих добавок. При этом промежуточный слой должен содержать преимущественно более инертный элемент, сродство которого к хлору меньше, чем у покрываемой подложки.

Предложенные рекомендации имеют достаточно общий характер, так как реализовать такой подход на практике в полном объеме требует преодоления целого ряда трудностей. Это обусловлено объективными причинами, которые характеризуются выбором соответствующих материалов, их агрегатным состоянием в процессе получения покрытий, возможным взаимодействием выбранных компонентов, способом формирования соприкасающихся слоев с подложкой, степенью сродства выбранных элементов к галогенам, выбор которых также неоднозначен и др.

Однако при решении отдельных, практически важных задач имеется возможность получения положительных результатов. Например, известно, что ниобий и его сплавы, будучи перспективными конструкционными материалами в области высокотемпературной техники, требуют защиты от воздействия окислительных сред. Как показано в работе [3], лучшими для ниобия и его сплавов являются покрытия на основе дисилицида молибдена. При этом чаще всего молибден на ниобий наносится газофазным методом (карбонильным или хлоридным), а затем боросилицируется методом вакуумного активированного диффузионного насыщения. Учитывая тот факт, что газофазный метод малопродуктивный и предполагает наличие градиента температур между подложкой и насыщающей средой, а также при этом возникают трудности нанесения покрытия на скрытые участки изделий сложной конфигурации, появляется необходимость в разработке нового метода получения защитных, в том числе и молибденового, покрытий.

В связи с вышеизложенным в качестве промежуточных слоев или добавки в реакционную зону были апробированы алюминий, никель и кремний. Так

как кремний является основным компонентом жаростойкого покрытия на основе дисилицида молибдена, а стандартная теплота образования хлорида кремния (SiCl) – $\Delta H_{298} = 38$ ккал/моль, т.е. более чем в 2 раза меньше, чем для хлористого натрия (NaCl), была рассмотрена термодинамика возможного образования хлоридов молибдена и их переноса на поверхность покрываемого ниобия. При этом в качестве молибденосодержащего соединения был выбран дисилицид молибдена, так как в данном случае следует ожидать, что связь молибдена с кремнием в силицидах будет несколько меньше, чем в чистом молибдене.

Результаты термодинамического расчета соответствующих химических реакций приведены в табл. 1. Как следует из таблицы по реакциям (1-3) имеется определенная вероятность взаимодействия хлоридов кремния с MoSi_2 и образованием хлоридов молибдена, а следовательно, и перенос молибдена на поверхность ниобия. При этом тенденция переноса молибдена должна увеличиваться с ростом давления и снижением температуры в реакционной зоне.

Таблица 1

Степень превращения « α » для представленных реакций в зависимости от температуры и давления

Номер реакции	Уравнение химической реакции	1400 К		1500 К		1600 К	
		10 мм рт. ст.	10^{-1} мм рт. ст.	10 мм рт. ст.	10^{-1} мм рт. ст.	10 мм рт. ст.	10^{-1} мм рт. ст.
1	$\text{SiCl}(\text{r}) + 1/2\text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow 1/2\text{MoCl}_2(\text{r}) + 2\text{Si}(\text{r})$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-9}$
2	$\text{SiCl}(\text{r}) + 1/3\text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow 1/3\text{MoCl}_3(\text{r}) + 5/3\text{Si}(\text{r})$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
3	$\text{SiCl}(\text{r}) + 1/4\text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow 1/4\text{MoCl}_4(\text{r}) + 3/2\text{Si}(\text{r})$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
4	$\text{SiCl}(\text{r}) + 1/5\text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow 1/3\text{MoCl}_5(\text{r}) + 7/5\text{Si}(\text{r})$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-20}$
5	$\text{SiCl}(\text{r}) + 1/6\text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow 1/6\text{MoCl}_6(\text{r}) + 4/3\text{Si}(\text{r})$	$4 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-24}$	$1 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-27}$	$8 \cdot 10^{-21}$	$8 \cdot 10^{-31}$
6	$\text{SiCl}_2(\text{r}) + \text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow \text{MoCl}_2(\text{r}) + 3\text{Si}(\text{r})$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$
7	$\text{SiCl}_2(\text{r}) + 2/3\text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow 2/3\text{MoCl}_3(\text{r}) + 7/3\text{Si}(\text{r})$	$4 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$4 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-15}$
8	$\text{SiCl}_2(\text{r}) + 1/2\text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow 1/2\text{MoCl}_4(\text{r}) + 2\text{Si}(\text{r})$	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-16}$
9	$\text{SiCl}_2(\text{r}) + 2/5\text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow 2/5\text{MoCl}_5(\text{r}) + 9/5\text{Si}(\text{r})$	10^{-21}	10^{-24}	$2 \cdot 10^{-21}$	$2 \cdot 10^{-24}$	$3 \cdot 10^{-21}$	$3 \cdot 10^{-24}$
10	$\text{SiCl}_2(\text{r}) + 1/3\text{MoSi}_2(\text{r}) \leftrightarrow \leftrightarrow 1/3\text{MoCl}_6(\text{r}) + 5/3\text{Si}(\text{r})$	$2 \cdot 10^{-31}$	$2 \cdot 10^{-35}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$6 \cdot 10^{-35}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$	$1,5 \cdot 10^{-34}$

Были проведены эксперименты по нанесению защитных покрытий на ниобий при молибденосилицировании его в смеси $\text{MoSi}_2 + \text{Si}$ при температуре 1250 °С в течение 7 ч и скорости испарения хлористого натрия – 1 г/ч. На рис. 1 показана микрофотография поперечного сечения образца ниобия после диффузионного отжига. Как следует из рисунка, образовавшееся диффузионное покрытие состоит из двух слоев, толщина верхнего слоя со-

ставляет ~90 мкм, прилегающего к основе – ~10 мкм, а их микротвердость при нагрузке $P = 0,05$ Н составляет $H_{005} = (10 \pm 1,0)$ и $(16,5 \pm 1,5)$ ГПа соответственно. Качественный спектральный анализ поверхности подтвердил наличие в покрытии Nb, Si, Mo и Cr. Элементный состав, определенный при помощи рентгеновского спектрометра «Спрут», приведен в табл. 2.

Таблица 2
Элементный состав силицированного Nb

Химический элемент	Содержание элементов, вес. %	
	Исходная поверхность	Поверхность после сошлифования ~ 40 мкм
1. Si	27,8	25,2
2. Ti	0,3	0,2
3. Cr	0,4	0,3
4. Nb	71,5	68,2
5. V	—	0,1
6. Mo	—	6,0

На дифрактограммах, снятых в $\lambda\text{CuK}\alpha$ -излучении на ДРОН-3.0 с поверхности исходного образца и после сошлифования ~60...70 мкм, практически не обнаруживается изменения фазового состава (рис. 2). Структура диффузионного слоя соответствует NbSi_2 с гексагональной кристаллической решеткой, параметры которой $a=0,483$ нм, $c=0,660$ нм. Идентификация фазового состава проведена с использованием данных ICPDS 2000 International Centre for Diffraction Data [72-1032].

Однако, учитывая тот факт, что в чистом дисилициде ниобия кремния должно быть 37,7 %, следует предположить, что структурно диффузионный слой на ниобии представляет собой молекулярный твердый раствор низших силицидов, указанных в табл. 2 элементов в дисилициде ниобия.

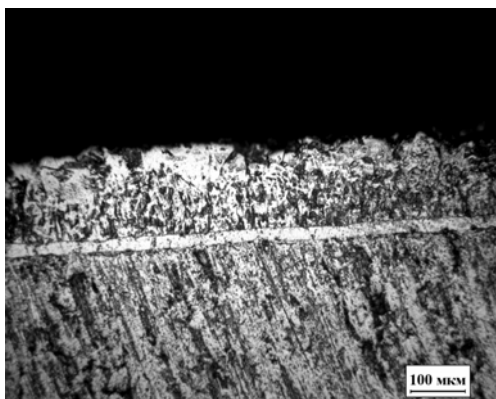


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения ниобия после молибденосилицирования ($\times 400$)

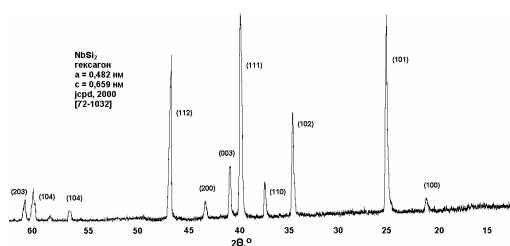


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы ниобия после молибденосилицирования

При решении задачи по устранению рыхлости покрытия в случае активированного диффузионного насыщения подложки элементами, средство которых к хлору близкое к таковому для подложки, исследовались на примере борирования стали 45 в порошке кристаллического бора. В частности, на рис. 3 показана микрофотография шлифа борированной стали 45 в кристаллическом боре при 1100 °С в течение 7 ч при скорости испарения хлористого натрия 0,5 г/ч. Как следует из рисунка, в приповерхностном слое борида железа наблюдается значительная шероховатость, которая связана с образованием пористости, обусловленной травлением хлоридами бора железа с образованием летучего хлорида железа.

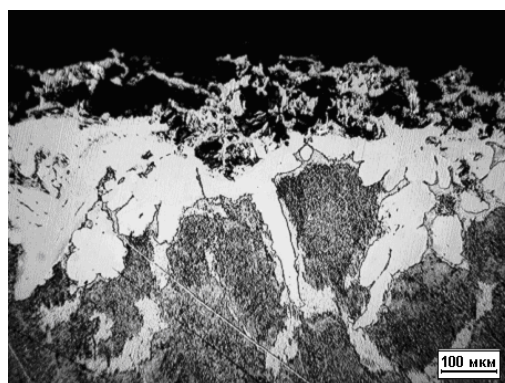


Рис. 3. Микрофотография борированной стали 45 ($\times 400$)

В случае, когда на поверхность образца из стали 45 предварительно нанести слой углерод + алюминий и затем борировать при вышеуказанных параметрах, рыхлость в приповерхностном слое борида железа практически будет отсутствовать (рис. 4).

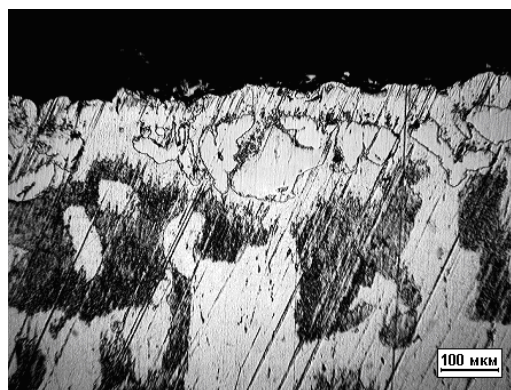


Рис. 4. Микрофотография борированной стали 45 с промежуточным слоем из хромоалюминия ($\times 400$)

Таким образом, в каждом конкретном случае, используя метод вакуумного активированного диффузионного насыщения, можно получать качественные многоцелевые защитные покрытия на конструкционных материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Змий, С.Г. Руденький. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика // *Металлофизика и новейшие технологии*. 1998, т. 20, №10, с. 69-75.
2. В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.В. Ковтун, Н.Ф. Карцев. Активированная вакуумная химико-термическая обработка как способ получения многоцелевых защитных покрытий на металлических и углеродных материалах // *Труды Научно-практического симпозиума «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении»*. Харьков, 2000, с. 138-144.
3. В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н. Ф. Карцев, В.В. Кунченко, М.Ю. Бредихин, Т.П. Рыжова, С.А. Крохмаль, А.Н. Григорьев. Коррозионно-эрозионно-стойкие покрытия применительно к защите внутренних поверхностей труб второго контура АЭС // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных поврежденных и радиационное материаловедение»*. 2009, №2, с. 164-168.
4. М.Ю. Бредихин, В.И. Змий, Г.Н. Картмазов, Н.С. Ломино, С.Г. Руденький, Ю.И. Поляков. Жаростойкие композиционные покрытия на ниобии и его сплавах // *Труды Международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов»*. Харьков, 2005, ч. 1, с.216-218.
5. С.Г. Руденький, В.И. Змий. Вакуумное активированное диффузионное борохроммирование сталей // *Сборник докладов 2-го Международного симпозиума «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении»*. ОТТОМ-2. Харьков, 2001, с. 11-41.

Статья поступила в редакцию 29.12.2010 г.

ОСОБЛИВОСТІ АКТИВОВАНОЇ ВАКУУМНОЇ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ МАТЕРІАЛІВ

В.І. Змій, С.Г. Руденький, В.В. Кунченко

Апробовано варіант створення жаростійкого шару для захисту виробів з ніобію на основі силіцидів молібдену і ніобію. Покрыття формували методом вакуумного дифузійного насичення у присутності парів хлористого натрію. Як середовище, що насичує, використовували суміш, що складається з порошків дісиліцида молібдену, кремнію і легуючих добавок. Був виконаний термодинамічний розрахунок можливих хімічних реакцій для визначення компонент газозовища, що насичує, і умов перенесення молібдену в ніобій. Зразки ніобію силіцидували при температурі $T = 1250$ °С на протязі 7 годин і потоці активатора 1 г/годину. Покрыття складалося з двох шарів, товщина верхнього – 90 мкм, прилеглого до основи – 10 мкм. Також досліджували процес вакуумного активованого борування сталі 45.

FEATURES OF THE VACUUM ACTIVATED THERMO-CHEMICAL TREATMENT OF MATERIALS

V.I. Zmiy, S.G. Rudenkiy, V.V. Kunchenko

In this study the option of a heat-resistant layer is approved for protecting products from niobium was tested and based on silicides of molybdenum and niobium. Coating was formed by method of vacuum diffusion saturation in presence vapors of sodium chloride. As the saturating environment was used mixture, consisting of powders disilicide of molybdenum, silicon and alloying additions. The thermodynamics calculation of possible chemical reactions was executed for determination of components saturation environment of gas and terms transfer of molybdenum in niobium. Niobium samples were siliconized at the temperature of $T = 1250$ °C within 7 hours and stream activator 1 g/hour. The coating consisted of two layers, thickness upper layer – 90 mkm, adjoining to basis – 10 mkm. Also the process of vacuum- activated boriding of steel 45 was investigated.