

Силицирование титановых сплавов из дисилицидов переходных металлов

Менделеева О.Л.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Целью работы являлось выяснение возможности использования в качестве основных компонентов насыщающих смесей для силицирования сплавов титана дисилицидов переходных металлов и оценка защитных свойств покрытий, если таковые будут формироваться.

Исследование выполнено на сплаве ОТ4. Источником кремния в насыщающих средах в этом случае служили дисилициды переходных металлов (CrSi_2 , MoSi_2 , VSi_2 , ZrSi_2), которые получали методом СВС. В качестве исходных компонентов для получения дисилицидов использовали порошки соответствующих металлов (Ti, Cr, Mo, V, Zr) и порошок кристаллического кремния (98% элементарного кремния) марки Кр-1. Синтез проводили в корундовых тиглях с использованием смесей следующего состава (масс.%): 46,0%Ti + 55,1%Si; 62,0%Zr + 38,8%Si; 47,5%V + 53,6%Si; 48,0%Cr + 53,0%Si и 63,0%Mo + 37,0%Si (составы смесей корректировали с учетом содержания элементарного кремния в порошке Кр1). Смешивание компонентов шихты и размол полученных спеков дисилицидов проводили в шаровой мельнице с использованием шаров из оксида алюминия (Al_2O_3). На дно тигля перед упаковкой шихты задавали до 0,5 г на 100 г шихты парафина + хлористого аммония (в сумме). Затем засыпали и уплотняли шихту. Назначение парафина и хлористого аммония - эвакуировать из реакционного пространства воздух, адсорбированный порошками. Продукты диссоциации хлористого аммония также разрушают оксидные пленки на поверхности порошков и снижают температуру начала реакции СВС.

С целью изоляции тигля от воздуха его герметизировали плавким затвором на основе B_2O_3 . Подготовленный таким образом тигель загружали в печь с температурой $800\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 10-15 мин, после чего температуру в печи поднимали до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Начало и ход процесса синтеза отмечали по интенсивному разогреву тигля. По окончании реакции синтеза тигель выдерживали в печи 10-15 мин и охлаждали на воздухе.

Полученный спек измельчали и после фракционного раздела использовали для приготовления насыщающих смесей.

Предварительными экспериментами ($t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 10\text{ ч}$) установлено, что при силицировании сплава ОТ4 в смеси (% по массе): $50\%TiSi_2 + 48\%Al_2O_3 + 2\% K_2SiF_6$ образуется диффузионный слой толщиной 24-26 мкм, причем на поверхности зафиксировали дисилицид $TiSi_2$. При замене $TiSi_2$ на $Kp1$ при тех же условиях был получен диффузионный слой толщиной 38-42 мкм.

При замене $TiSi_2$ на $TiSi$ толщина диффузионного слоя уменьшалась до 12-14 мкм, а на поверхности формировался лишь моносилицид титана $TiSi$. Дисилицид $TiSi_2$ в диффузионном слое отсутствовал.

В случае ХТО в смеси на основе Ti_5Si_3 толщина слоя не превышала 6-8 мкм и в нем обнаружен только силицид Ti_5Si_3 .

Кинетика формирования силицидных слоев на сплаве ОТ4 при насыщении из порошковых смесей на основе силицидов титана показана на рис. 1.

Силицидные слои на титане получены также при насыщении в средах на основе дисилицидов переходных металлов: $CrSi_2$, $MoSi_2$, VSi_2 , $ZrSi_2$ (рис. 2).

Диффузионные слои в этом случае состояли из двух фаз: $TiSi_2$ и $TiSi$, причем содержание $TiSi_2$ в слое превалировало. Исключение составляло насыщение из смесей на основе $MoSi_2$ и $ZrSi_2$. В первом случае слои были однофазными ($TiSi_2$), а во втором - трехфазными ($TiSi_2 + TiSi + Ti_5Si_3$).

Для получения надежных сравнительных данных силицирование проводили в смесях с различным соотношением кристаллического кремния и дисилицида титана, постепенно заменяя в смеси $Kp1$ на $TiSi_2$, (рис. 3).

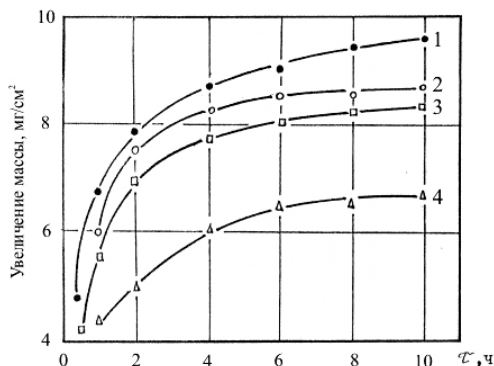


Рис. 1. Кинетика формирования силицидных слоев на сплаве ОТ4 при насыщении из порошковых смесей на основе силицидов титана:

1. 50%TiSi₂ + 48%Al₂O₃ + 2%Na₃AlF₆ (t = 1100°C);
2. 50%TiSi₂ + 48%Al₂O₃ + 2%Na₃AlF₆ (t = 1050°C);
3. 50%TiSi₂ + 48%Al₂O₃ + 2%Na₃AlF₆ (t = 1000°C);
4. 50%Ti₅Si₃ + 48%Al₂O₃ + 2%Na₃AlF₆ (t = 1050°C)
- 5.

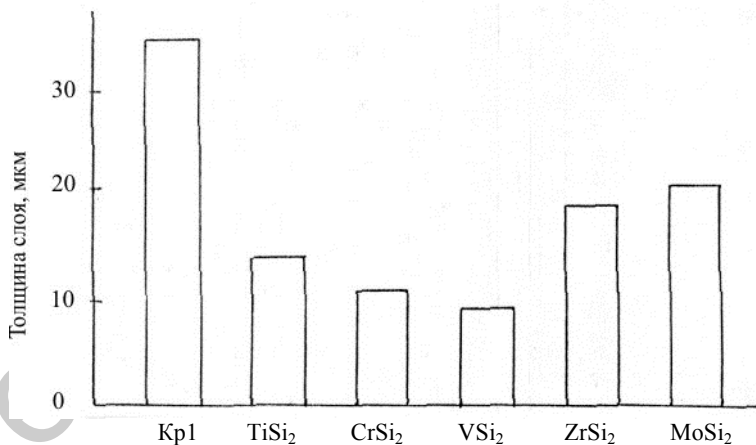
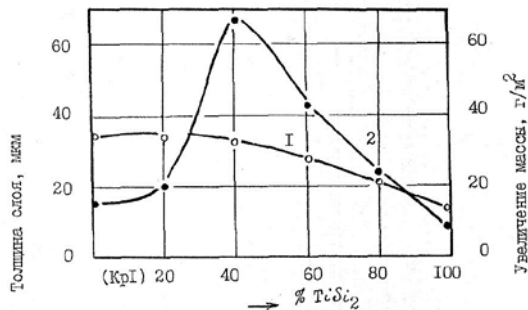


Рис.2. Влияние природы дисилицида на толщину диффузионного слоя на титановом сплаве ОТ4 (98% MeSi₂ + 2%AlF₃; t = 1000°C, τ = 6 ч).



1 - толщина слоя, мкм; 2 - увеличение массы, г/м²

Рис. 3. Влияние добавок TiSi₂ в насыщающую смесь на основе кристаллического кремния Кр1: (96%(100% - x)%Кр1 + x% TiSi₂) + 2%Ti + 2%AlF₃; t = 1000°C; τ = 6 ч) на толщину и термостойкость силицидного слоя на титановом сплаве ОТ4

Добавки TiSi₂ в насыщающую смесь на основе кристаллического кремния уменьшают толщину слоя на сплаве ОТ4, почти вдвое увеличивая толщину слоя низших силицидов (с 0-3 мкм до 5-7 мкм), а при 40-60% TiSi₂ приводят к образованию в слое силицида Ti₅Si₃. Введение в насыщающую среду на основе Кр1 дисилицида титана резко уменьшает термостойкость диффузионного слоя (рис. 3).

Удовлетворительные результаты по термостойкости получены лишь при насыщении в порошке чистого кремния Кр1 или TiSi₂.

Этими предварительными экспериментами была доказана возможность получения силицидных покрытий на сплавах титана.

Систематические исследования были выполнены с целью получения на титане и его сплавах легированных силицидных покрытий при насыщении из смесей на основе TiSi₂ и силицидов переходных металлов: 96% [x%TiSi₂ + (100-x)%MeSi₂] + 2%AlF₃ + 2%Ti (t = 1000°C; τ = 6 ч).

Термостойкость покрытий оценивали весовым методом по удельному изменению массы (г/м²) в условиях циклического изменения температуры (20-1000-20 °C; τ = 10 мин) на базе 200 циклов испытания.

При последовательной замене в насыщающей смеси порошка TiSi_2 на порошок CrSi_2 был получен диффузионный слой на сплаве ОТ4, имеющий сложный характер изменения как толщины, так и термостойкости слоя в зависимости от состава смеси (рис.4а). При небольших добавках CrSi_2 толщина слоя несколько уменьшается, а его термостойкость практически не изменяется и остается на уровне термостойкости слоя, полученного в среде кристаллического кремния. Дальнейшее увеличение количества CrSi_2 от 40 до 60% сопровождается замедленным ростом толщины слоя и уменьшением его термостойкости. При содержании CrSi_2 в смеси более 60% толщина слоя уменьшается, а термостойкость растет. При насыщении в смеси 96% $\text{CrSi}_2 + 2\%\text{AlF}_3 + 2\%\text{Ti}$ термостойкость резко падает. Практический интерес может представлять насыщающая смесь 96%(80% $\text{TiSi}_2 + 20\% \text{CrSi}_2$) + 2% $\text{AlF}_3 + 2\%\text{Ti}$.

Насыщающие среды на основе дисилицидов TiSi_2 и MoSi_2 практического интереса не представляют (рис. 4 б). При введении в насыщающую среду MoSi_2 толщина слоя практически не изменяется, но в нем растет доля низших силицидов (до 50%). Жаростойкость покрытий при добавлении в смесь MoSi_2 резко уменьшается в условиях термоциклирования.

При введении в смесь на основе TiSi_2 дисилицида VSi_2 толщина слоя растет, а термостойкость - уменьшается (рис.5а). Максимум толщины слоя и термостойкости приходится на смесь с 60% VSi_2 . Дальнейшее увеличение в смеси количества VSi_2 сопровождается уменьшением как толщины слоя, так и его термостойкости.

Введение ZrSi_2 в смеси на основе TiSi_2 не изменяет толщины слоя (рис. 5б), но заметно изменяет его фазовый состав: толщина зоны дисилицида TiSi_2 уменьшается с 90 до 50% от общей толщины слоя, а толщина зоны низших силицидов (преимущественно TiSi) увеличивается, кроме того, появляется тонкая (1-2 мкм) прослойка силицида Ti_5Si_3 .

На термостойкость силицидного слоя на сплаве ОТ4 благоприятное влияние оказывают добавки до 60% ZrSi_2 . Дальнейшее увеличение количества ZrSi_2 в смеси приводит к резкому уменьшению термостойкости. Лучшие покрытия, полученные на сплаве ОТ4 в смесях системы $\text{TiSi}_2\text{-ZrSi}_2$, по термостойкости в три

раза превосходят ($\rho_m = 6 \text{ г/м}^2$) диффузионные слои, полученные насыщением в кристаллическом кремнии ($\rho_m = 18 \text{ г/м}^2$).

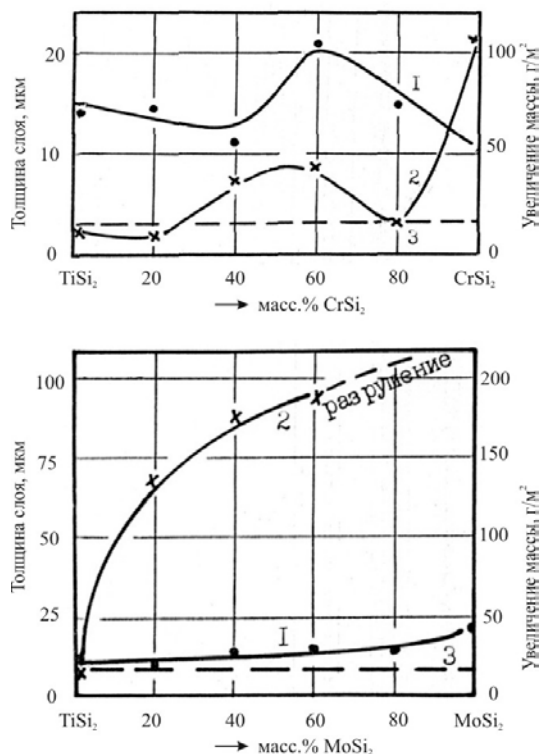


Рис. 4. Влияние содержания в насыщающей смеси дисилицида переходного металла на скорость формирования силицидного слоя на сплаве ОТ4 и его термостойкость:

а - (96%(TiSi₂ + CrSi₂) + 2%Ti + 2%AlF₃; t = 1000°C; τ = 6 ч);

б - (96%(TiSi₂ + MoSi₂) + 2%Ti + 2%AlF₃; t = 1000°C; τ = 6 ч):

1 - толщина слоя, мкм; 2 - увеличение массы, г/м²; 3 - уровень жаростойкости при силицировании в смеси: (96%Kp1 + 2%Ti + 2%AlF₃);

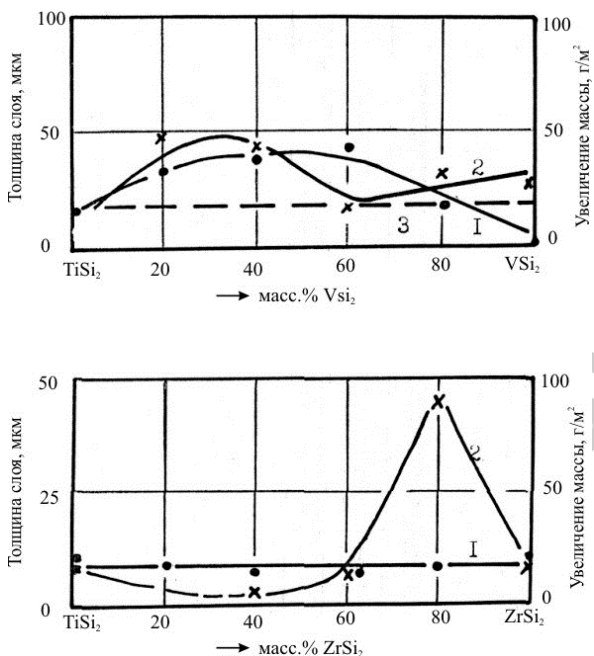


Рис. 5. Влияние содержания в насыщающей смеси дисилида переходного металла на скорость формирования силицидного слоя на сплаве ОТ4 и его термостойкость:

а - (96%(TiSi₂ + VSi₂) + 2%Ti + 2%AlF₃; t = 1000°C; τ = 6 ч);

б - (96%(TiSi₂ + ZrSi₂) + 2%Ti + 2%AlF₃; t = 1000°C; τ = 6 ч):

1 - толщина слоя, мкм; 2 - увеличение массы, г/м²; 3 - уровень жаростойкости при силицировании в смеси: (96%Kp1 + 2%Ti + 2%AlF₃)

Таким образом, проведенное исследование показало принципиальную возможность получения силицидных защитных покрытий на титане и его сплавах в смесях на основе порошков дисилицидов переходных металлов.

Сравнительные данные по термостойкости силицидных слоев на ОТ4, полученных в насыщающих средах на основе дисилицидов переходных металлов приведены на рис. 6. Заслуживают внимания насыщающие среды на основе TiSi₂-CrSi₂ и TiSi₂-ZrSi₂.

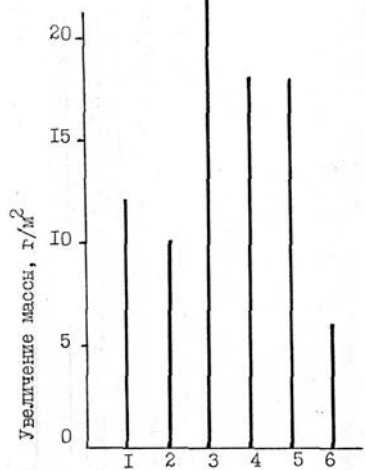


Рис. 6. Сравнительные данные по термостойкости силицидных слоёв на титановом сплаве ОТ4, полученных в насыщающих средах на основе дисилицидов переходных металлов:

- 1 - 96%TiSi₂ + 2% AlF₃ + 2% Ti;
- 2 - 96%(80%TiSi₂ + 20%CrSi₂) + 2% AlF₃ + 2% Ti;
- 3 - 96%VSi₂ + 2% AlF₃ + 2% Ti;
- 4 - 96%ZrSi₂ + 2% AlF₃ + 2% Ti;
- 5 - 96%(40%TiSi₂ + 60%VSi₂) + 2% AlF₃ + 2% Ti;
- 6 - 96%(60%TiSi₂ + 40%ZrSi₂) + 2% AlF₃ + 2% Ti.

Лучшие силицидные покрытия, полученные в порошковых смесях на основе дисилицидов переходных металлов, в 1,5-3 раза превосходят силицидные слои, формирующиеся в смеси на основе кристаллического кремния.

Фазовый состав покрытий изменялся в довольно широком диапазоне, как количественно так и качественно, в зависимости от состава насыщающей смеси.

Корреляции между толщиной слоя и его термостойкостью не установлено. Поэтому можно предположить, что основной причиной изменения термостойкости силицидных слоев является легирование фаз слоя и изменение фазового состава слоя.