

ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТОВ МОЛИБДЕН-СИЛИЦИДНОЕ ПОКРЫТИЕ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

С.В. Литовченко, А.П. Петриченко, В.М. Береснев,
И.Г. Киперь, Е.А. Витковский

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Поступила в редакцию 11.03.2011

Силициды тугоплавких металлов находят все более широкое применение в разнообразных областях науки и техники в качестве конструкционных материалов для получения специальных изделий, составной части композиционных материалов, защитных покрытий, тонкопленочных устройств. Среди силицидов весомое место занимают силициды молибдена. В работе исследованы некоторые физико-механические свойства композитов молибден-силицидное покрытие. Методом акустической эмиссии исследовано зарождение и развитие трещин при механических и термических нагрузках. Определена микротвердость и структурные особенности отдельных фаз.

Ключевые слова: молибден, силицидные покрытия, акустическая эмиссия, микротвердость, термическая стабильность.

Силіциди тугоплавких металів знаходять все більше застосування в різних галузях науки і техніки як конструкційні матеріали для одержання спеціальних виробів, складова частина композиційних матеріалів, захисних покриттів, тонкоплівкових пристроїв. Серед силіцидів вагоме місце посідають силіциди молібдену. В роботі досліджено деякі фізико-механічні властивості композитів молібден-силіцидне покриття. Методом акустичної емісії досліджено зародження та розвинення тріщин при механічних та термічних навантаженнях. Визначено микротвердість та структурні особливості окремих фаз.

Ключові слова: молібден, силіцидні покриття, акустична емісія, микротвердість, термічна стабільність.

Silicides of refractory metals are more and more widely used in various fields of science and technology as construction materials to make specific products, composition elements of composite materials, protection coatings, thin film advances. Among refractory metals silicides, molybdenum silicides occupy an important place. We have studied some physical and mechanical properties of molybdenum-silicide coating composites. The origin and development of cracks under mechanical and thermal loads are investigated using acoustic emission. Microhardness and structural features of individual phases have been determined.

Keywords: molybdenum, silicide coatings, acoustic emission, microhardness, thermal stability.

ВВЕДЕНИЕ

Силициды тугоплавких металлов, в частности молибдена, находят все более широкое применение в различных областях науки и техники в качестве как конструкционных материалов для получения специальных изделий, так и функциональных материалов для получения композитов, защитных покрытий, тонкопленочных устройств. Среди силицидов весомое место занимают силициды молибдена, интерес к которым на протяжении последних 50 лет остается стабильно высоким [1 – 3].

Большинство работ по изучению материалов на основе силицидов молибдена посвящено технологическим аспектам их получе-

ния и эксплуатации или фундаментальным вопросам термодинамики и кинетики силицирования [4, 5].

Несмотря на большой объем предыдущих исследований, ряд научно-технических проблем создания и эксплуатации силицидных покрытий по-прежнему достаточно велик. Одной из таких проблем является изучение изменения механических (конструкционных) свойств системы молибден-силицидное покрытие в процессе формирования покрытия и в ходе высокотемпературной эксплуатации, выяснение особенностей разупрочнения, растрескивания и разрушения покрытия в различных режимах работы.

Сравнительно невелико число публикаций освещают связь эксплуатационных возможностей изделий с покрытиями и структурно-фазовых характеристик покрытий, причем значительная часть таких работ – это более или менее успешные попытки прогнозирования поведения изделий расчетным путем.

В данной работе изучено разрушение композитов молибден-силицидное покрытие при термических и механических нагрузках и влияние условий формирования покрытия и структурно-фазового состояния системы подложка-покрытие на эксплуатационные возможности изделий.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В системе кремний-молибден реализуется три эвтектики:

- $\text{Mo}_3\text{Si}-\text{Mo}_5\text{Si}_3$ при 26,4 ат.% кремния и температуре 2020 °С;
- $\text{Mo}_5\text{Si}_3-\text{MoSi}_2$ при 54 ат.% кремния и температуре 1900 °С;
- MoSi_2-Si при 98,5 ат.% кремния и температуре 1400 °С.

Кроме того, при 1850 °С имеются эвтектоид $\beta\text{MoSi}_2 \leftrightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + \alpha\text{MoSi}_2$ и при 1900 °С перитектика $\beta\text{MoSi}_2 + \text{P} \leftrightarrow \alpha\text{MoSi}_2$.

Силицид Mo_3Si образуется при 2025 ± 20 °С по перитектической реакции.

Температура плавления силицида Mo_5Si_3 равна 2180 ± 20 °С, ширина области гомогенности при 1700 °С – от 37 до 40,35 ат.% кремния.

Дисилицид молибдена плавится при 2020 ± 20 °С, область гомогенности – от 65,8 до 66,7 ат.% кремния. Область гомогенности MoSi_2 , полученного методом диффузионного насыщения в вакууме, может составлять несколько процентов и имеет тенденцию к увеличению с повышением температуры силицирования, при этом перепады концентрации кремния достигают 2,52 ± 0,5%, а молибдена – 2 ± 0,5% [6].

Некоторые свойства силицидов молибдена приведены в табл. 1.

Анализ информации по силицидам тугоплавких металлов, в том числе молибдена, показал, что в настоящее время наибольшее распространение получили материалы на основе дисилицидной фазы [8]. Данные по экс-

Таблица 1
Свойства силицидов молибдена [7]

Свойства	Mo_3Si	Mo_5Si_3	MoSi_2
Содержание Si, % (по массе)	9,18	14,94	36,88
Температура плавления, °С	2025	2180	2020
Теплота образования – H_{298}° , кДж/моль	102,6	94,6	54,4
КТР, $\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹ (20 – 1070 °С)	3,4–6,5	4,3–6,7	8,25–9,2
Сопротивление, $\rho \cdot 10^8$ Ом·м	21,6	46,7	21,6
Термо э.д.с., $S \cdot 10^6$, В/град	–1,0	2,0	–3,0
Модуль Юнга $\cdot 10^{12}$, Па	30,90 ± 0,98	–	44,14 ± 0,49
Модуль сдвига $\cdot 10^4$, Па	96138	1029890	137293

плуатационным возможностям таких покрытий очень противоречивы, в некоторых случаях даже взаимоисключающие. Этот факт подтверждает отсутствие единого подхода при оценке функциональных связей в цепи состав покрытия – структура покрытия – свойства покрытия – свойства изделия, а также определяющее влияние конкретных особенностей каждой технологии нанесения покрытий на работоспособность изделий в целом.

В оценке разрушающих факторов наблюдается значительно большее единство. Исследование поведения композитов металл-дисилицидное покрытие при высокотемпературной эксплуатации показали, что причины деградации защитных свойств и разрушения таких материалов в конечном счете сводятся к растрескиванию и окислению покрытия, а также перераспределению фаз в системе [9].

В работе исследовались цилиндрические образцы молибдена марки МЧ с силицидным покрытием, полученным диффузионным насыщением из порошковых сред активированным и вакуумным парофазным методами (табл. 2).

Высокотемпературный отжиг образцов молибдена для синтеза силицидов вакуумным парофазным методом проводили в высокотемпературных печах типа СШВЭ. Активированное силицирование образцов проводили в воздушной печи камерного типа с герметизированной капсулой.

Режимы силицирования

Способ силицирования	Параметры отжига				Покрытие, мкм
	P , Па	Насыщ. среда	T , °C	t , часы	
Вакуумный парофазный	$< 10^{-3}$	Si	900 – 1350	10 – 50	MoSi_2 (20 – 300) + Mo_5Si_3 (до 20)
Активированный	10^5	$\text{Si} + (2 \pm 5\%) \text{AlF}_3$	800 – 1150	5 – 50	MoSi_2 (50 – 600) + Mo_5Si_3 (до 15)

На всех стадиях технологической обработки образцов проводился контроль их структуры и фазового состава металлографическими, электронно-микроскопическими и рентгенофазовыми методиками. Определялись фазы присутствующие на образце, их толщины (при послойном расположении), кристаллитная структура и другие характеристики. Микротвердость фаз определяли стандартными методиками при нагрузке на индентор 200 г.

Покрытие состоит в основном из дисилицида MoSi_2 с очень тонкой прослойкой низшего силицида Mo_5Si_3 (рис. 1).

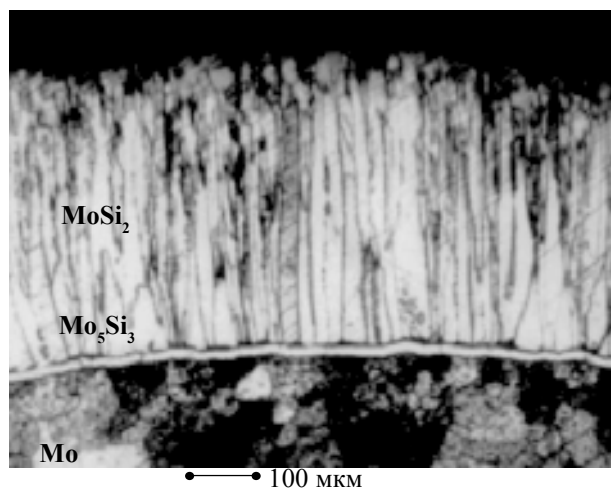


Рис. 1. Микроструктура композита молибден-силицидное покрытие.

Разрушение композитов исследовали при одновременном снятии сигналов акустической эмиссии. Влияние механических нагрузок исследовали испытаниями на разрыв, а термических – в режиме термоциклирования.

Для разрывных испытаний из молибдена марки МЧ изготавливали образцы цилиндрической формы с диаметром и длиной рабочей части соответственно 2 и 22 мм и силицидным покрытием толщиной 50 – 250 мкм.

Сигналы акустической эмиссии (табл. 3) снимали с пьезокерамического датчика, прижатого к образцу, передавали их на предва-

рительный усилитель, а затем на вход прибора-анализатора акустической эмиссии.

Таблица 3

Диапазоны измерения некоторых параметров АЭ

Параметр	Диапазон изменения	Примечание
Суммарная АЭ	$0 - 10^{17}$ имп.	За время растяжения образца до разрушения
Интенсивность АЭ	$0 - 10^5$ имп.	
Амплитуда	$10^{-7} - 10^{-2}$ В ($10^{-7} - 10^{-14}$ м)	
Энергия сигнала	$10^{-29} - 10^{-5}$ Дж	Единичный сигнал
Длительность импульсов	$10^{-4} - 10^{-8}$ с	

Разрушение образцов изучали методом акустической эмиссии, во-первых, при основном нагружении с максимально допустимой нагрузкой 500 кг и скоростью деформации до 2 мм/минуту при комнатных температурах и, во-вторых, при нагревании до 1800 °C в режиме термоциклирования без внешнего механического нагружения.

Эксперименты по термоциклированию проводили на молибденовых U-образных образцах с покрытием толщиной около 500 мкм. Исследования проводили в специальном высокотемпературном стенде шахтного типа с водоохлаждаемыми токоподводами, нагрев образцов проводили прямым пропусканием тока, сигнал АЭ снимали с датчика, закрепленного на холодной хвостовой части образца.

После нагрева образца до 1800 °C (не более минуты) следовала выдержка при этой температуре в течение 5 мин. Затем образец охлаждался до комнатной температуры в течение 10 мин. Таким образом, полный цикл отжига составлял около 15 мин. В процессе разогрева и охлаждения регистрировали параметры АЭ (табл. 3).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Механические характеристики композита молибден-силицидное покрытие в низкотемпературной области совпадают со стандартными показателями. Так, изначальная микротвердость фаз системы (рис. 2, табл. 4) хорошо согласуется с данными отдельных составляющих [7].

Таблица 4

Результаты измерения микротвердости (H_{μ}) образцов

Фаза	Диагональ X, мкм	Диагональ Y, мкм	H_{μ} , ГПа
MoSi ₂	19,5	19,7	9,66
	17,8	18,0	11,56
	17,9	20,4	10,14
	17,8	17,4	11,93
Mo	44,1	44,8	1,88
	46	47,4	1,70

Метод акустической эмиссии позволяет судить о структурных изменениях в материалах, в первую очередь о трещинах и разрывах различных размеров, начиная с зарождения микротрещин и заканчивая полным разрушением образцов, а также дает информацию о трещинообразовании во всем объеме исследуемых объектов.

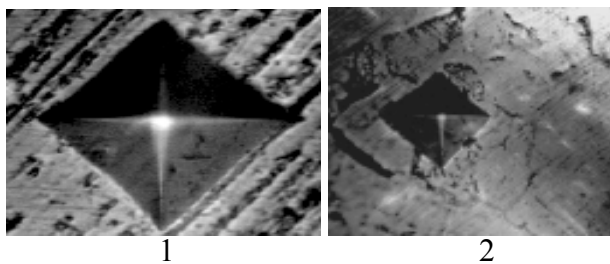
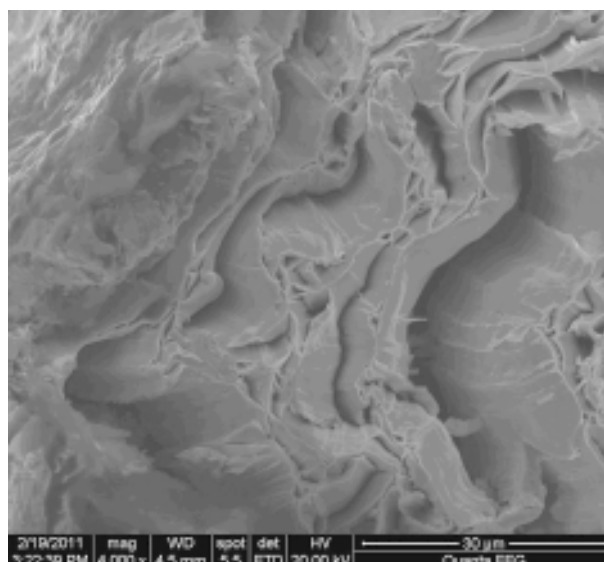


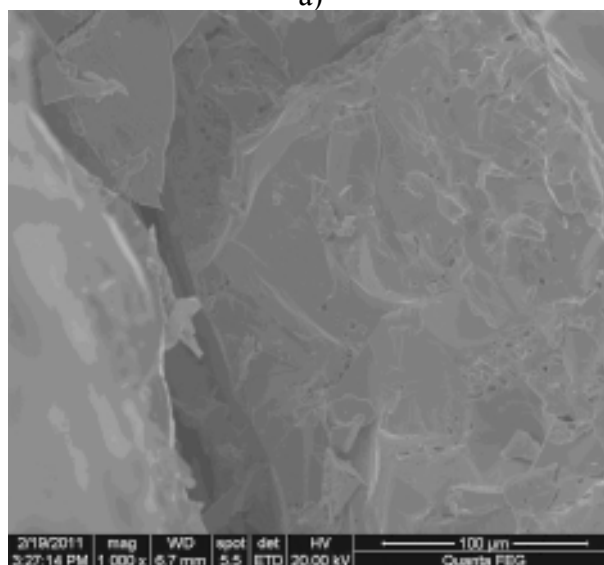
Рис. 2. Отпечатки индентора в фазах: 1 – молибден, 2 – дисилицид молибдена.

Известно, что разрушение силицидов (рис. 3) происходит по механизму хрупкого разрушения [10], при этом существенна роль поверхностных оксидов [11], а акустическая эмиссия при деформации молибдена в упругой области существенно отличается по характеру от эмиссии хрупко разрушающихся керамик [12].

Изначальная дефектность покрытия обусловлена технологическими факторами. Во-первых, при формировании силицидных слоев



а)



б)

Рис. 3. Фрактография разрушения композита молибден-силицид: а) – по молибдену; б) – по силициду.

в результате реакционной диффузии кремния в молибденовую подложку покрытие наследует стартовую дефектность подложки. Во-вторых, фазовые превращения сопровождаются объемными изменениями, создающими внутренние напряжения и повышающими склонность к их релаксации. При достижении критических напряжений развитие трещины от дефекта (например, микро- и макротрещины, поры) до основы происходит с высокой скоростью и в один акт. Можно предположить, что количество зарегистрированных импульсов АЭ должно быть пропорционально числу дефектов в покрытии.

Анализ интенсивности \dot{N} акустической эмиссии (рис. 4) позволяет утверждать, что увеличение нагрузки в области упругой де-

формации основы сопровождается увеличением интенсивности АЭ. Увеличение толщины покрытия интенсифицирует АЭ, причем определяющим является толщина дисилицидного слоя. В области пластической деформации основы существует максимум интенсивности АЭ, наличие которого есть следствие проявления эффекта Кайзера.

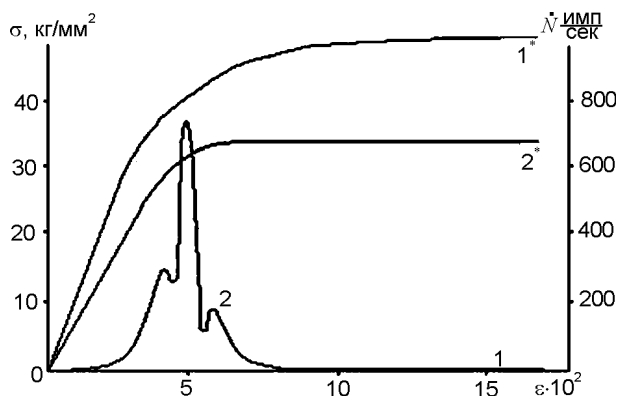


Рис. 4. Интенсивность АЭ от деформации образцов с покрытием (вакуумное силицирование). Изменение нагрузки при деформации: 1* – образцов без покрытия; 2* – образцов с покрытием; 1 и 2 – интенсивность АЭ для образцов 1* и 2* соответственно.

Все образцы, даже полученные в идентичных условиях, характеризуются индивидуальными особенностями структурно-фазового состояния, влияющими на разброс получаемых характеристик (рис. 5). Этот разброс невелик для вакуумных покрытий и весьма существенен для активированных. Относительно стабильными свойствами обладают покрытия толщиной 70 – 80 мкм. Более толстые покрытия резко теряют стабильность характеристик. Это заключение справедливо не только для механических свойств, но и для жаростойкости, коррозионной стойкости и других показателей.

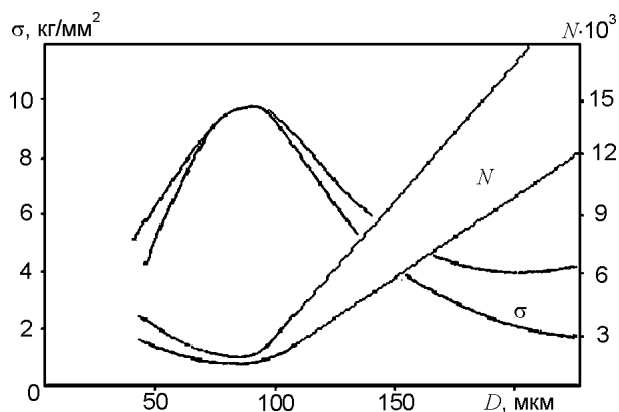


Рис. 5. Суммарная эмиссия N и прочность σ от толщины покрытия D (активированное силицирование).

При термоциклировании АЭ наблюдается в основном на стадии охлаждения, при этом весьма велики интенсивность и пиковая амплитуда сигналов. Анализ суммарной АЭ при охлаждении образцов (рис. 6) показал, что сначала происходит ее постепенное снижение, после 8 – 10 циклов уровень эмиссии стабилизируется, после 30 – 40 циклов снова растет, а после 60 – 65 снова уменьшается.

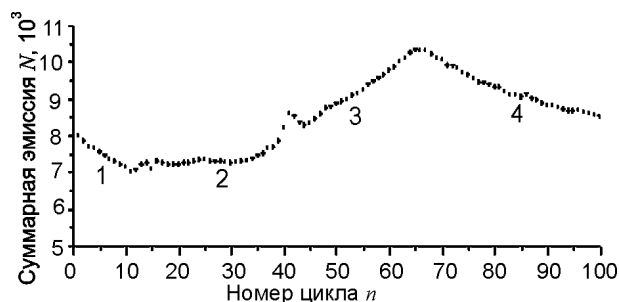


Рис. 6. Изменение суммарной АЭ (ΣN) при охлаждении композита Mo-MoSi_2 в зависимости от числа термоциклов (n): 1 – стартовый уровень АЭ (исходная дефектность, загрязнение покрытия продуктами реакций, окисление силицида); 2 – участок стабильной работы; 3 – рост эмиссии (перераспределение фаз в силицидном покрытии, возникновение новых трещин, разрушающее влияние избытка SiO_2); 4 – срачивание трещин, срыв покрытия, его дробление на блоки, развите поперечных трещин.

Стартовый уровень суммарной АЭ связан с исходной дефектностью и загрязнением покрытия продуктами реакций при формировании силицида, а также его активным окислением при начальном нагреве. Сначала прирост толщины оксидной пленки не сопровождается активным растрескиванием покрытия, суммарная эмиссия уменьшается и остается достаточное время относительно стабильной.

Стартовые процессы окисления и поведения тонкой пленки диоксида кремния (до 10 циклов) хорошо прослеживается по АЭ-граммам пиковой амплитуды импульсов при охлаждении образца. Дальнейшие изменения, происходящие в покрытии при термоциклировании, можно условно назвать второй стадией работы покрытия (10 ÷ 35 термоциклы). Особенностью этой стадии является относительная стабильность суммарной АЭ при охлаждении образца. Следовательно, число ис-

точников АЭ в процессе термоциклирования на второй стадии изменяется незначительно. При этом происходит постепенное затекание трещин силицида пленкой диоксида кремния, трещины развиваются в глубину покрытия, интенсифицируется рост фазы Mo_5Si_3 между молибденовой основой и дисилицидной фазой за счет уменьшения объемной доли последней. Процесс постепенного затекания трещин пленкой SiO_2 влечет за собой изменение вида АЭ-грамм интенсивности и пиковой амплитуды импульсов в процессе охлаждения. Имеет место незначительное увеличение максимального значения величины интенсивности АЭ и смещение заднего фронта пика интенсивности в область более высоких температур (сужение пика интенсивности АЭ). При быстром охлаждении образца композита процесс его охлаждения идет от поверхности в глубину. Увеличение количества диоксида кремния в устье трещины приводит к тому, что он реализуется как источник АЭ при охлаждении. С другой стороны, вследствие различия коэффициентов термического расширения пленки SiO_2 и покрытия $MoSi_2$, увеличение массы SiO_2 в трещине увеличивает напряжения в ней, что приводит к аналогичному явлению.

Следующий прирост эмиссии (интервал от $30 \div 35$ до $60 \div 65$ термоциклов) связан с перераспределением фаз в силицидном покрытии, где повышается доля фазы Mo_5Si_3 , и новые трещины в ней становятся дополнительными источниками АЭ. Кроме того, к этому этапу в устьях трещин дисилицидного слоя накапливается диоксид кремния, который способствует его растрескиванию при охлаждении.

После 60 – 65 термоциклов суммарная АЭ при охлаждении уменьшается, так как развитие трещин приводит к их сращиванию. Данная стадия характеризуется разрушением композита, срывом силицидного покрытия, происходит дробление покрытия на блоки за счет развития поперечных трещин. Источниками равноосных трещин в фазе Mo_5Si_3 являются наиболее глубокие трещины, зародившиеся в процессе формирования силицидного слоя и развившиеся при термоциклировании композита.

Для силицидных слоев, полученных вакуумным способом, менее выражена первая стадия, более длительна вторая. Данные отличия связаны с лучшим исходным качеством покрытия и его большей стабильностью при высоких температурах.

Анализ микроструктуры образца после 100 термоциклов показал, что покрытие почти полностью отслоилось от основы по фазе Mo_5Si_3 . Отдельные блоки покрытия связаны между собой, и частично с основой, благодаря наличию SiO_2 . На некоторых участках, где не было достаточно глубоких трещин, полный срыв не произошел.

ВЫВОДЫ

1. Метод акустической эмиссии позволяет определить начало стадии разрушения композита (опасное растрескивание силицидного слоя).
2. Образцы композитов, полученные вакуумным парофазным способом, имеют лучшие механические характеристики.
3. Образцы, полученные активированным способом, характеризуются большим разбросом прочностных показателей, обусловленных индивидуальными особенностями структурно-фазового состояния, и повышенной дефектностью.
4. Можно предположить, что многослойные силицидные покрытия, полученные через низшие фазы, заметно повысит механические характеристики композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. High Temperature Structural Silicides//Pros. of the First High Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991 – Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. – 278 p.
2. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б. Защита металлов от коррозии. – Х.: Вища школа, 1985. – 112 с.
3. Дзядикевич Ю. Шляхи підвищення жаростійкості виробів із тугоплавких металів від високотемпературного окислення//Українська наука: минуле сучасне, майбутнє: Зб. наук. праць. – Терноп. нац. екон. ун-т. – 2008. – Вип. 13. – С. 20-28.
4. Литовченко С. В. Параметри утворення фаз у дифузійних силіцидних покриттях. Задача та крайові умови//Вестник национального

- технического университета “ХПИ”, тем. вып. “Химия, химич. технол. и экология”. – 2008. – № 33. – С. 95-102.
5. Змий В.И., Руденький С.Г. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия. – Харьков.: ННЦ ХФТИ, 2010. – 158 с.
 6. Нечипоренко Е.П., Полтавцев Н.С., Капустин В.Л., Кондратов Ю.Т. Область гомогенности $MoSi_2$ //Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9. – С. 1829-1830.
 7. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. – М.: Metallurgia, 1979. – 271 с.
 8. Дзядыкевич Ю.В. Защитные покрытия на ниобии, тантале, молибдене и вольфраме для повышения стойкости к высокотемпературному окислению//Порошковая металлургия. – 1992. – № 4. – С. 37-42.
 9. Литовченко С.В. Исследование структуры силицидных покрытий на молибдене//Вісник Харківського університету. Серія фізична “Ядра, частинки, поля”. – 1998. – № 1301. – С. 222-224.
 10. Поляков Н.И., Грицына В.Т., Змий В.И. Исследование механических свойств $MoSi_2$ и термонапряжений в силицированном молибдене//Защита металлов. – 1976. – № 4. – С. 468-470.
 11. Прошкин Д.А., Барзов А.А., Лоскутов В.С., Дарасов А.А. Изучение растрескивания окисных пленок на $MoSi_2$ методом акустической эмиссии//Высокотемпературная защита материалов. – 1981. – С. 25-30.
 12. Гусев О.В. Акустическая эмиссия при деформировании монокристаллов тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1982. – 101 с.
 3. Dzyadkevich Yu. Shlyakhi pidvishchennya zharostiykosti virobiv iz tugoplavkikh metaliv vid visokotemperaturnogo okislennya//Ukrainska nauka: minule suchasne, maybutne: Zb. nauk. prats. – Ternop. nats. yekon. un-t. – 2008. – Vip. 13. – S. 20-28.
 4. Litovchenko S. V. Parametri utvorenniya faz u difuziynikh silitsidnykh pokrytyakh. Zadacha ta krayovi umovi//Vestnik natsionalnogo tekhnicheskogo universiteta “KhPI”, tem. vyp. “Khimiya, khimich. tekhnol. i ekologiya”. – 2008. – № 33. – S. 95-102.
 5. Zmiy V.I., Rudenkiy S.G. Reaktsionno-aktivirovannaya diffuziya i vakuumnyye pokrytiya. – Kharkov.: NNTs KhFTI, 2010. – 158 s.
 6. Nechiporenko Ye.P., Poltavtsev N.S., Kapustin V.L., Kondratov Yu.T. Oblast gomogennosti $MoSi_2$ //Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskiye materialy. – 1973. – Т. 9. – С. 1829-1830.
 7. Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rud B.M. Silitsidy. – М.: Metallurgiya, 1979. – 271 s.
 8. Dzyadykevich Yu.V. Zashchitnyye pokrytiya na niobii, tantale, molibdene i volframe dlya povysheniya stoykosti k vysokotemperaturnomu okisleniyu//Poroshkovaya metallurgiya. – 1992. – № 4. – С. 37-42.
 9. Litovchenko S.V. Issledovaniye struktury silitsidnykh pokrytiy na molibdene//Visnik Kharkivskogo universitetu. Seriya fizichna “Yadra, chastinki, polya”. – 1998. – № 1301. – С. 222-224.
 10. Polyakov N.I., Gritsyna V.T., Zmiy V.I. Issledovaniye mekhanicheskikh svoystv $MoSi_2$ i termnapryazheniy v silitsirovannom molibdene//Zashchita metallov. – 1976. – № 4. – С. 468-470.
 11. Proshkin D.A., Barzov A.A., Loskutov B.C., Darasov A.A. Izucheniye rastreskivaniya okisnykh plenok na $MoSi_2$ metodom akusticheskoy emissii//Vysokotemperaturnaya zashchita materialov. – 1981. – С. 25-30.
 12. Gusev O.V. Akusticheskaya emissiya pri deformirovaniy monokristallov tugoplavkikh metallov. – М.: Nauka, 1982. – 101 s.

LITERATURA

1. High Temperature Structural Silicides//Pros. of the First High Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991 – Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. – 278 p.
2. Nechiporenko Ye.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B. Zashchita metallov ot korrozi. – Kh.: Vishcha shkola, 1985. – 112 s.