

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 621.762:621.793.6

Л. Г. ВОРОШНИН, д-р техн. наук,
О. Л. МЕНДЕЛЕЕВА, канд. техн. наук (БНТУ),
В. В. КОЗАК, д-р техн. наук (Академия транспорта,
информатики и коммуникации, Кьшинсв)

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИОБИЕВЫХ СПЛАВАХ

Основным препятствием для более широкого промышленного применения тугоплавких металлов и сплавов в качестве высокотемпературных конструкционных материалов являются их низкая жаростойкость и недостаточно эффективные защитные покрытия.

В настоящее время для защиты тугоплавких металлов от окисления чаще всего используют силицидные защитные покрытия. Они, как правило, удовлетворительно работают при постоянной температуре, но недостаточно термостойки. В условиях циклического изменения температуры они растрескиваются и теряют защитные свойства.

В выполненных ранее на кафедре МиТОМ БПИ («Материаловедение в машиностроении» БНТУ) исследованиях [1, 2 и др.] была показана возможность легирования силицидных покрытий на сплавах ОТ4 и НЦУ переходными металлами из их дисилицидов, что существенно повышало их термостойкость.

Целью настоящей работы являлась разработка технологии получения сложнoleгированных силицидных покрытий на ниобиевых сплавах и исследование их термостойкости.

В качестве объекта исследования был выбран сплав НЦУ. Химико-термическую обработку проводили в порошковых смесях в термизируемых плавким затвором контейнерах. В качестве исходных компонентов для приготовления смесей использовали кри-

сталлический кремний марки Кр1 и дисилициды переходных металлов.

Поскольку задача создания насыщающих смесей подобного рода является многофакторной, в ее основу должна быть положена определенная система. В соответствии со схемой, выбранной авторами (рис. 1), соотношение двух компонентов смеси сохраняли постоянным, а их общее количество и количество третьего компонента изменяли с шагом 20 %.

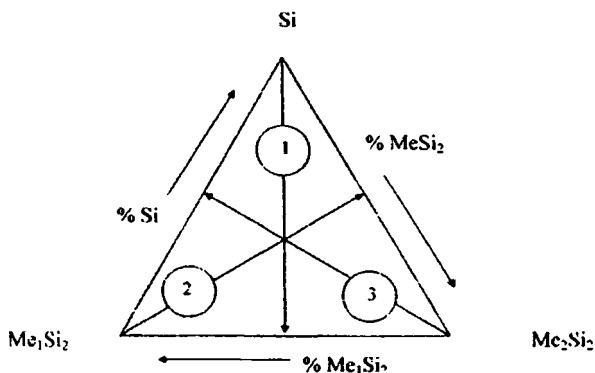


Рис. 1. Схема выбора состава трехкомпонентных насыщающих смесей для силицирования

Состав насыщающей смеси в общем виде можно записать следующим образом: $96 \% [x \% \text{Кр1} + (100 - x) \% \text{Me}_1\text{Si}_2/\text{Me}_2\text{Si}_2] + 2 \% \text{AlF}_3 + 2 \% \text{Ti}$, где $x = 100, 80, 60, 40, 20 \%$ и 0 , а $\text{Me}_1\text{Si}_2/\text{Me}_2\text{Si}_2 = \text{const}$.

В дальнейшем с целью упрощения записи оперировали только варьируемой частью насыщающих смесей: $[x \% \text{Кр1} + (100 - x) \% \text{Me}_1\text{Si}_2/\text{Me}_2\text{Si}_2]$. Химико-термическую обработку проводили при 1000°C в течение 6 ч. Термостойкость оценивали по удельному изменению массы ($\text{г}/\text{м}^2$) в условиях циклического изменения температуры. Цикл испытания ($20^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$) составлял 10 мин. База испытания составляла 200 циклов. Испытания проводили в воздушной среде.

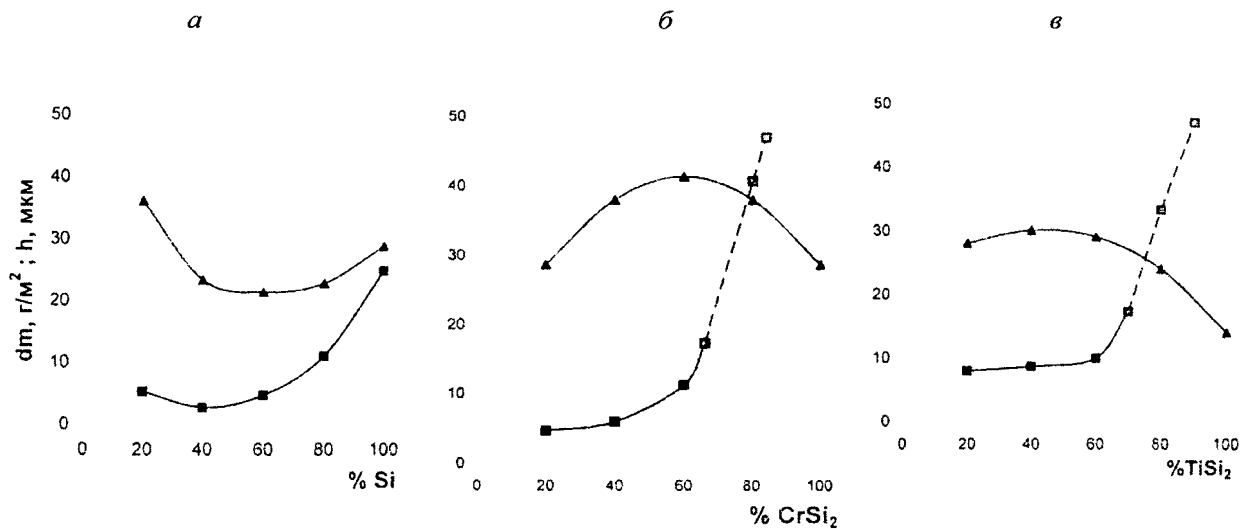


Рис. 2. Влияние состава насыщающей смеси на толщину и термостойкость силицидных слоев на сплаве НЦУ: ▲ – толщина слоя; ■ – увеличение массы; а – соотношение $\text{TiSi}_2/\text{CrSi}_2 = \text{const}$; б – соотношение $\text{Si}/\text{TiSi}_2 = \text{const}$; в – соотношение $\text{Si}/\text{CrSi}_2 = \text{const}$. Система: $\text{Si}-\text{TiSi}_2-\text{CrSi}_2$ (режим ХТО: $T = 1000^\circ\text{C}$; $\tau = 6$ ч)

При насыщении сплава НЦУ в порошковых смесях системы $Kp1 - TiSi_2/CrSi_2$ (при $TiSi_2/CrSi_2 = const$) с увеличением содержания кремния в смеси до 60 % толщина слоя уменьшалась (рис. 2, а), а термостойкость оставалась практически постоянной ($\Delta m = 5-6 \text{ г/м}^2$). Диффузионный слой при этом оставался однофазным и состоял из $NbSi_2$. Дальнейшее повышение содержания $Kp1$ в смеси увеличивало толщину слоя, но уменьшало его термостойкость.

Замена 80–40 % $Kp1$ в насыщающих смесях на $TiSi_2/CrSi_2$ повысила термостойкость диффузионного слоя на сплаве НЦУ примерно в 4 раза. Повышение в смеси содержания $CrSi_2$ (при $Kp1/CrSi_2 = const$) не изменяет фазового состава слоя, но сначала (до 60 % $CrSi_2$) увеличивает, а затем уменьшает толщину слоя. Термостойкость при этом монотонно уменьшается (рис. 2, б). Диффузионные слои, полученные в смесях с содержанием $CrSi_2$ выше 60 %, при принятых условиях испытания разрушались. Положительные результаты ($\Delta m = 5 \text{ г/м}^2$) достигаются лишь при насыщении в смеси (% по массе): 20 % $CrSi_2 + 40 \text{ % } TiSi_2 + 40 \text{ % } Kp1$.

При увеличении в смеси $TiSi_2$ (при $Kp1/TiSi_2 = const$) толщина и термостойкость силицидных слоев на сплаве НЦУ уменьшается (рис. 2, в). При содержании в смеси более 60 % $TiSi_2$ силицидные слои при принятых условиях испытания катастрофически разрушаются.

Термостойкость лучших силицидных слоев на сплаве НЦУ, полученных в порошковых смесях на основе системы $Kp1-TiSi_2-CrSi_2$, при принятых условиях испытания составляет ($\Delta m = 5-6 \text{ г/м}^2$).

В системе $Kp1-TiSi_2-MoSi_2$ при увеличении в смеси количества $Kp1$ (при $MoSi_2/TiSi_2 = const$) толщина слоя и его термостойкость изменяются немонотонно (рис. 3, а). Диффузионный слой при насыщении во всех смесях данной системы состоял из дисилицида ниобия. Максимум толщины и термостойкости приходится на слой, полученный в смеси (% по массе): 60 % $Kp1 + 20 \text{ % } TiSi_2 + 20 \text{ % } MoSi_2$ ($\Delta m = 5 \text{ г/м}^2$).

При увеличении в насыщающей смеси этой системы относительного количества $MoSi_2$ (рис. 3, б) толщина слоя резко падает, а термостойкость сначала (до 60 % $MoSi_2$) повышается, а затем катастрофически падает. Фазовый состав силицидного слоя при всех исследованных режимах насыщения оставался однофазным ($NbSi_2$).

Повышение относительного количества $TiSi_2$ в насыщающей смеси сопровождается уменьшением как толщины слоя, так и его термостойкости (рис. 3, в).

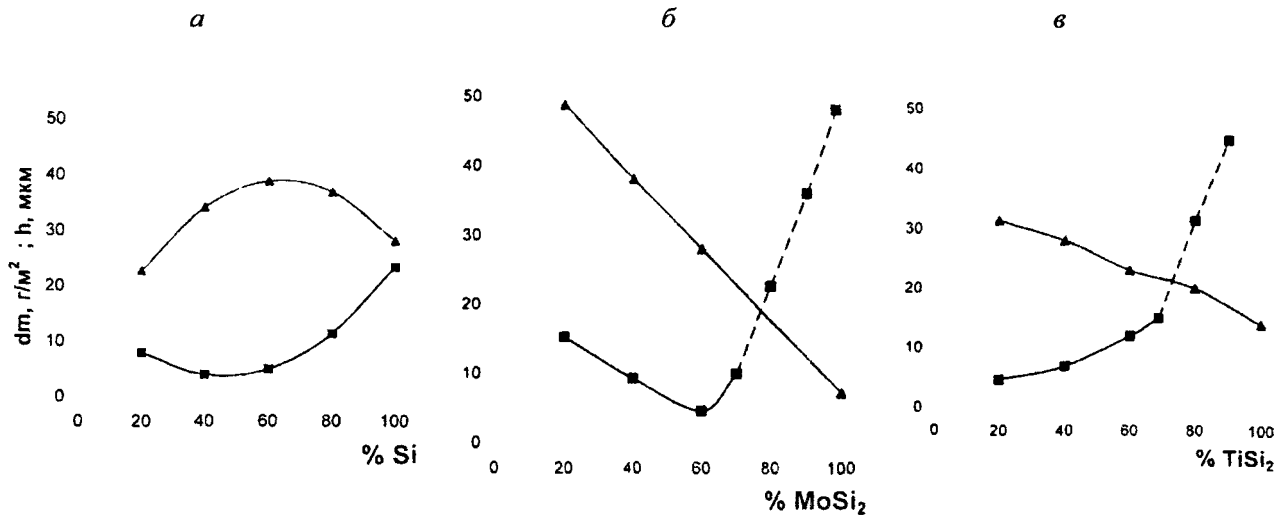


Рис. 3. Влияние состава насыщающей смеси на толщину и термостойкость силицидных слоев на сплаве НЦУ: ▲ – толщина слоя; ■ – увеличение массы; а – соотношение $\text{MoSi}_2/\text{TiSi}_2 = \text{const}$; б – соотношение $\text{Si}/\text{TiSi}_2 = \text{const}$; в – соотношение $\text{Si}/\text{MoSi}_2 = \text{const}$. Система: $\text{Si-TiSi}_2\text{-MoSi}_2$ (режим ХТО: $T = 1000^\circ\text{C}$; $\tau = 6$ ч)

В системе легирования $Kp1-TiSi_2-VSi_2$ увеличение в насыщающей смеси как количества $Kp1$ (при $TiSi_2/VSi_2 = const$), так и количества $TiSi_2$ (при $Kp1/VSi_2 = const$) приводит к уменьшению толщины и термостойкости силицидного слоя (рис. 4, а, б).

Повышение в насыщающей смеси содержания VSi_2 до 60 % (при $Kp1/TiSi_2 = const$) увеличивает и толщину слоя и его термостойкость (рис. 4, в). Дальнейшее увеличение содержания VSi_2 в смеси приводит к резкому снижению толщины слоя и его термостойкости – образцы катастрофически разрушались (при принятых условиях испытания).

Лучшие результаты в системе легирования $Kp1-TiSi_2-VSi_2$ получены при обработке ниобия в порошковых средах следующего состава (% по массе):

1. 20 % $Kp1$ + 40 % $TiSi_2$ + 40 % VSi_2 ;
2. 40 % $Kp1$ + 20 % $TiSi_2$ + 20 % VSi_2 ;
3. 20 % $Kp1$ + 20 % $TiSi_2$ + 60 % VSi_2 .

Диффузионные слои, полученные на ниобии насыщением в смесях системы $Kp1-TiSi_2-ZrSi_2$, при всех исследованных составах имели однофазное строение и состояли из дисилицида ниобия.

При увеличении в насыщающих смесях содержания кремния (рис. 5, а), дисилицида циркония (рис. 5, б) или дисилицида титана (рис. 5, в) характер изменения толщины силицидного слоя и его термостойкость монотонно уменьшаются. При обработке образцов в смесях с содержанием $TiSi_2$ выше 60 % (при $TiSi_2/ZrSi_2 = const$) в процессе испытаний они полностью разрушались.

Диффузионные слои, полученные на ниобии насыщением в смесях системы $Kp1-TiSi_2-ZrSi_2$ при всех исследованных составах имели однофазное строение и состояли из дисилицида ниобия.

Вполне удовлетворительные результаты ($\Delta m = 3г/м^2$) получены при ХТО в смесях следующего состава (% по массе):

1. 20 % $Kp1$ + 40 % $TiSi_2$ + 40 % $ZrSi_2$;
2. 40 % $Kp1$ + 40 % $TiSi_2$ + 20 % $ZrSi_2$.

Сравнительные данные по термостойкости лучших трехкомпонентных силицидных покрытий на сплаве НЦУ приведены на рис. 6.

Легирование силицидного слоя сплава НЦУ позволяет повысить его термостойкость в 7–8 раз.

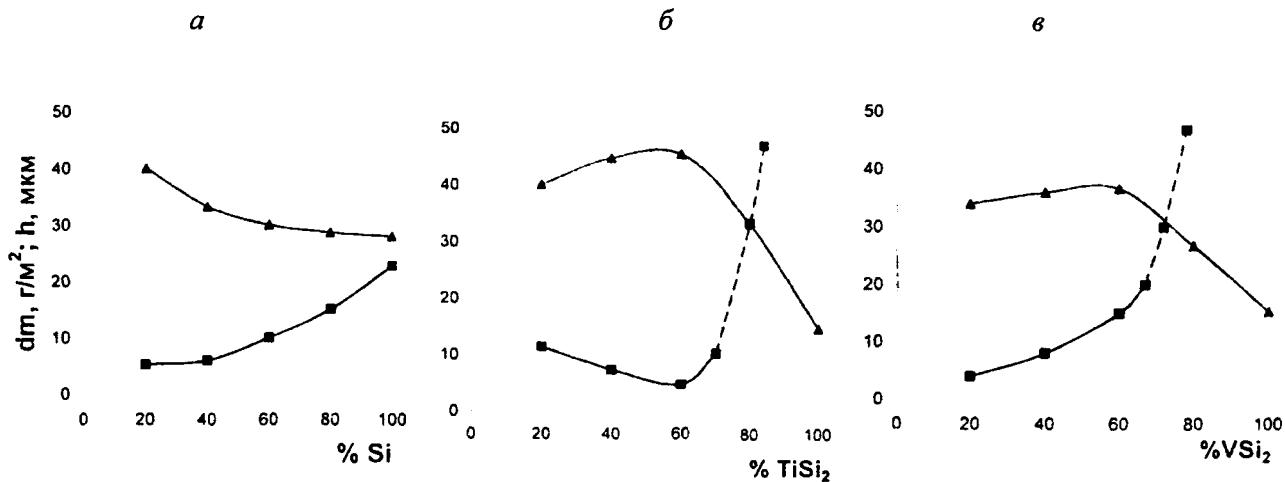


Рис. 4. Влияние состава насыщающей смеси на толщину и термостойкость силицидных слоев на сплаве NiY: ▲ – толщина слоя; ■ – увеличение массы; а – соотношение $\text{TiSi}_2/\text{VSi}_2 = \text{const}$; б – соотношение $\text{Si}/\text{VSi}_2 = \text{const}$; в – соотношение $\text{Si}/\text{TiSi}_2 = \text{const}$. Система: Si–TiSi₂–VSi₂ (режим XTO: $T = 1000$ °C; $\tau = 6$ ч)

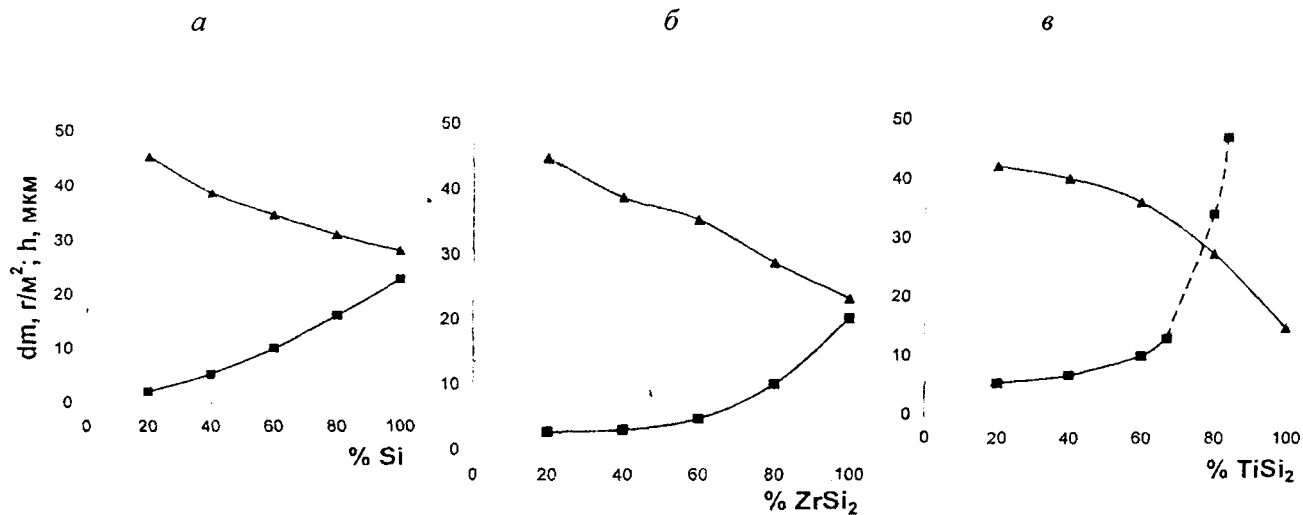


Рис. 5. Влияние состава насыщающей смеси на толщину и термостойкость силицидных слоев на сплаве NiCu: ▲ – толщина слоя; ■ – увеличение массы; а – соотношение $TiSi_2/ZrSi_2 = const$; б – соотношение $Si/TiSi_2 = const$; в – соотношение $Si/ZrSi_2 = const$. Система: Si–TiSi₂–ZrSi₂ (режим ХТО: $T = 1000^\circ C$; $\tau = 6$ ч)

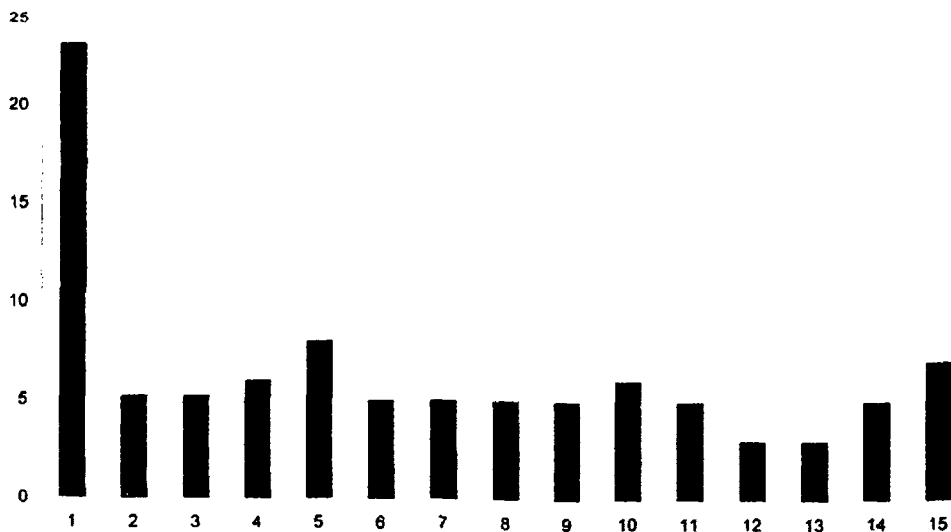


Рис. 6. Сравнительная диаграмма термостойкости лучших трехкомпонентных силицидных покрытий на сплаве НЦУ: 1 – 100 % Si; 2 – 60 % Si + 20 % TiSi₂ + 20 % CrSi₂; 3 – 20 % CrSi₂ + 40 % TiSi₂ + 40 % Si; 4 – 20 % Si + 40 % TiSi₂ + 40 % CrSi₂; 5 – 20 % TiSi₂ + 40 % CrSi₂ + 40 % Si; 6 – 60 % Si + 20 % MoSi₂ + 20 % TiSi₂; 7 – 60 % MoSi₂ + 20 % TiSi₂ + 20 % Si; 8 – 20 % TiSi₂ + 40 % MoSi₂ + 40 % Si; 9 – 20 % Si + 40 % TiSi₂ + 40 % VSi₂; 10 – 20 % TiSi₂ + 40 % VSi₂ + 40 % Si; 11 – 60 % VSi₂ + 20 % TiSi₂ + 20 % Si; 12 – 40 % ZrSi₂ + 40 % TiSi₂ + 20 % Si; 13 – 20 % ZrSi₂ + 40 % Si + 40 % TiSi₂; 14 – 60 % ZrSi₂ + 20 % TiSi₂ + 20 % Si; 15 – 40 % ZrSi₂ + 20 % TiSb + 40 % Si

Таким образом, проведенные исследования показали, что при ХТО сплава НЦУ в порошковых насыщающих смесях всех исследованных составов фазовый состав диффузионного слоя не изменяется и состоит из дилицида $NbSi_2$. Это позволяет утверждать, что изменение термостойкости силицидного слоя на сплаве НЦУ происходит в результате легирования дилицида ниобия переходными металлами и изменения его толщины. При этом между толщиной слоя и его термостойкостью нет даже качественной однозначной зависимости. Последнее позволяет предположить, что существует оптимальная толщина силицидного слоя на сплаве НЦУ, которая обеспечивает при прочих равных условиях его максимальную термостойкость.

Многокомпонентное легирование силицидного слоя на сплаве НЦУ позволяет повысить его термостойкость по сравнению с нелегированными до восьми раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурнышев, И. Н. Диффузионное насыщение титановых сплавов в порошковых средах на основе кремния: дис. ... канд. техн. наук / И. Н. Бурнышев. – Свердловск, 1983.

2. Ворошнина, О. Л. Совершенствование технологии силицирования титана и ниобия / О. Л. Ворошнина, А. В. Никончик // *Металлургия*. – 1991. – Вып. 23. – С. 93–99.

УДК 691

В. М. КОНСТАНТИНОВ, канд. техн. наук (БНТУ),
М. В. СЕМЕНЧЕНКО, **В. Г. ДАШКЕВИЧ**
(УО «Полоцкий государственный университет»)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ И НАПЛАВКЕ ДИФФУЗИОННО- ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ

Наряду с активно внедряемым в последние годы диффузионным легированием металлических порошков ведутся исследования диффузионного легирования стальной проволоки для наплавки и напыления. Переход от диффузионного легирования полидисперсных порошковых систем к легированию металлической проволоки