

# СТРУКТУРА, СОСТАВ И СВОЙСТВА СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Бурнышев И.Н.

Институт механики УрО РАН, Ижевск, Россия  
[inburt@mail.ru](mailto:inburt@mail.ru)

Для повышения эксплуатационных свойств металлов и сплавов широко применяют защитные покрытия. К числу металлов, нуждающихся в нанесении защитных покрытий, относятся титан и его сплавы. Этот класс конструкционных материалов, обладая уникальными физико-механическими и химическими свойствами, имеет невысокие показатели износостойкости и жаростойкости, а также низкую коррозионную стойкость в неокисильтых агрессивных средах. Для титана перспективным является диффузионное силицирование, в результате которого на поверхности формируются силициды, характеризующиеся высокой жаростойкостью и коррозионной стойкостью, а их высокая твердость обеспечивает высокую износостойкость. Известные методы силицирования позволяют получать на титане диффузионные силицидные покрытия достаточной толщины только в вакууме при высоких температурах (1100 – 1300) °С. Целью данной работы являлось исследование структуры и свойств силицидных покрытий, полученных при температурах (850 – 1050) °С в высокоактивных насыщающих порошковых средах.

Силицирование проводили в контейнерах с плавким затвором в порошковых смесях с галоидной активацией. Исследованы структура и свойства покрытий, полученных в разных составах насыщающей смеси:

- в порошках кремния;
- в порошках кремния и меди;
- в порошках кремния, меди и легкоплавких металлов (Zn, Sn);
- в порошках кремния, меди и переходных металлов (Cr, Mo, Nb, Zr).

Установлено, что толщина силицидных слоев существенно зависит от состава насыщающей смеси. После силицирования в порошке кремния в течение 4 часов при 900 °С формировался слой толщиной 15 мкм. Для получения слоя толщиной (40 – 50) мкм необходима температура (1050 – 1100) °С и выдержка (4 – 8) часов. Введение меди в состав насыщающей смеси приводило к ускоренному росту диффузионных слоев (рис.1). Максимальная скорость роста получена при силицировании в порошках кремния, меди и легкоплавких элементов.

Интенсифицирующее действие меди может быть объяснено образованием в результате контактного взаимодействия частиц кремния и меди жидкотемпературной фазы (ЖМФ) в насыщающей смеси и на поверхности титана, способствующей ускорению процессов образования активных атомов кремния и их диффузии вглубь металла. Образование ЖМФ подтверждают данные дифференциального термического анализа.

Фазовый состав исследовали на дифрактометрах ДРОН-3 и D2 фирмы «Bruker». Химический состав и распределение элементов в покрытиях изучали на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 с приставкой для энергодисперсионного анализа Genesis 200 XMF. Установлено, что состав насыщающей смеси и температурно-временные параметры обработки влияют в основном на фазовый состав внутренней зоны диффузионных слоев. На поверхности титана во всех случаях присутствовал высший силицид титана  $Ti_3Si_2$ . При силицировании в порошке кремния под слоем дисилицида формировался слой из  $Ti_5Si_3$ , под которым находилась очень тонкая прослойка, состоящая, вероятно, из низшего силицида  $Ti_3Si$ . (Из-за малой толщины точно идентифицировать этот силицид затруднительно). При силицировании в остальных случаях под слоем дисилицида  $Ti_3Si_2$  находилась фаза по химическому составу близкая к  $TiSi$ . Отклонения от стехиометрического соотношения проявляются в дефиците кремния (48 атомных % вместо

50 %). Под зоной  $TiSi$  наблюдается очень тонкая прослойка из низших силицидов, соответствующая по химическому составу  $Ti_5Si_3$  и  $Ti_3Si$ .

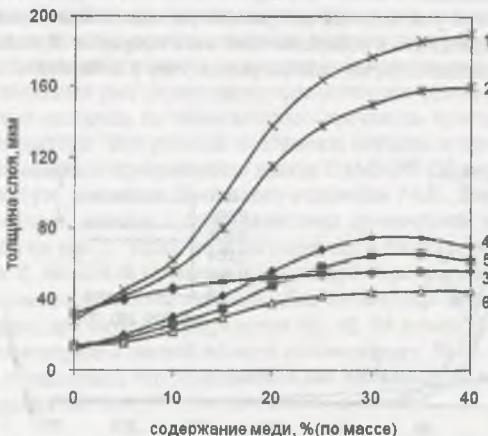


Рис. 1. Влияние меди на толщину силицидных покрытий, полученных насыщением при 850 °C в течение 2 часов в порошках кремния, меди и цинка (1, 2, 3) и в порошках кремния и меди (4, 5, 6): 1, 4 – сплав BT1-0; 2, 5 – сплав OT4; 3, 6 – сплав BT14

Легирующие элементы сплавов независимо от состава насыщающей смеси всегда оттеснялись вглубь основного металла и образовывали на границе слоя силицидов и матрицы обогащенные зоны, толщина которых зависела от температуры и времени обработки. На распределение меди по глубине диффузионных слоев влияли состав насыщающей смеси и температура обработки. При силицировании в порошках кремния и меди между силицидными фазами образуются зоны, обогащенные медью. Так при содержании меди в насыщающей смеси, равном 25 % (по массе), состав этих зон по химическому составу соответствует тройному соединению  $TiCuSi$ . С повышением температуры силицирования толщина таких зон и содержание в них меди уменьшается.

При силицировании в порошках кремния, меди и легкоплавких металлов образование обогащенных медью зон между силицидами не происходит. В этом случае медь присутствует только на границе силицидного слоя и основного металла. Кроме того ее следы обнаружены на поверхности покрытий.

Силицированные титановые сплавы были испытаны на жаростойкость при температурах 700 °C, 850 °C и 1000 °C в течение 100 часов в спокойной воздушной среде. Наибольшее сопротивление высокотемпературному окислению при 1000 °C показали сплавы, силицированные в порошках кремния, меди и цинка. Изменение массы силицированных образцов в этом случае было в (20 – 30) раз меньше по сравнению с незасищенным. Из переходных металлов наиболее благоприятное влияние на повышение жаростойкости оказывали ванадий и ниобий. Невысокие значения жаростойкости сплавов, силицированных в порошках кремния и меди, обусловлены высоким содержанием меди в покрытиях.

В работе исследовано поведение силицидных покрытий в 80 %-ной серной и в концентрированной соляной кислотах, которые являются наиболее агрессивными средами для титана. Коррозионная стойкость оценивалась по потерям массы образцов в процессе 300-часовых испытаний. Наилучшие показатели получены на сплавах после силицирования в порошке кремния при температуре 1050 °C в течение 8 часов и после силицирования в порошках кремния, меди и цинка при 900 °C в течение 4 часов. Стойкость таких силицидных покрытий в серной кислоте повысилась на два порядка, а в соляной кислоте в (40

– 70) раз в зависимости от химического состава сплава. На рис.2 приведена кинетика изменения скорости коррозии титановых сплавов  $K_m$ , силицированных в порошках кремния, меди и цинка, при испытаниях в 80% - ной серной кислоте. Как видим, скорость коррозии в первые часы испытаний уменьшается по причине растворения включений и различного рода загрязнений, находящихся в поверхностном слое покрытия. При дальнейших испытаниях коррозия происходит с постоянной скоростью, что и показано на вставке в верхнем правом углу рис.2.

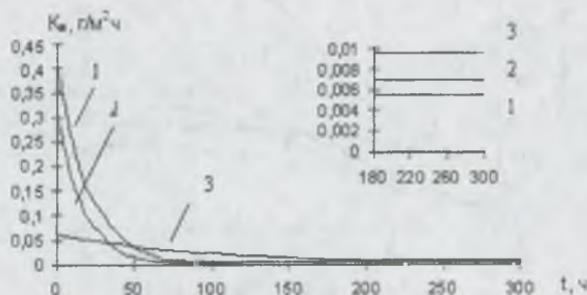


Рис. 2. Скорость коррозии титановых  $K_m$  сплавов BT1-0 (1), OT4 (2) и BT14 (3), силицированных в порошках кремния, меди и цинка (80% - ная серная кислота)

Силицирование повысило износостойкость титана в условиях механического и фреттинг-коррозионного изнашивания по сравнению с оксидированием, карбооксидированием и азотонауглероживанием. При коррозионно-механическом изнашивании силицидные покрытия по износостойкости сравнимы с карбонитридами. Коэффициент трения силицированного титана в паре с бронзой составил 0,17, что сравнимо с коэффициентом трения титана после плазменного напыления карбида TiC, плакированного медью и никелем.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт 14.740.11.0062).*

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ПРЕДЕЛЫ ПРОЧНОСТИ КРИСТАЛЛОВ Al, Fe, Ni и Pd

Нагорных И.Л., Бурнышев И.Н.

Институт механики УрО РАН, г. Ижевск,  
[inburn@mail.ru](mailto:inburn@mail.ru)

Водород значительным образом изменяет свойства почти всех металлов. Исключение составляют Cu, Au, Ag и W, хотя, возможно, что при определенных условиях влияние водорода также имеет место. Говоря о влиянии водорода на свойства металлов, исследователи имеют в виду, прежде всего, явление водородного охрупчивания (ВО) металлических материалов.

ВО – это сложное комплексное явление, в котором реализуется один (или даже несколько) из перечисленных механизмов в зависимости от условий протекания ВО. Наибо-