

Ковбашин В. Технологічні особливості формування силіцидного покриття на карбіді кремнію та дисиліциді молібдену / В. Ковбашин, І. Бочар // Вісник ТНТУ — Тернопіль : ТНТУ, 2014. — Том 75. — № 3. — С. 127-131. — (Механіка та матеріалознавство).

УДК 621.762

В. Ковбашин¹, канд. хім. наук; І. Бочар², канд. техн. наук

¹Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

²Тернопільський національний педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СИЛІЦИДНОГО ПОКРИТТЯ НА КАРБІДІ КРЕМНІЮ ТА ДИСИЛІЦИДІ МОЛІБДЕНУ

Резюме. Описано процес силіціювання карбідокремнієвої та дисиліцид молібденової кераміки. Подальше підвищення робочих температур і жорсткіші умови експлуатації нагрівачів вимагають покращення їх фізико-механічних і хімічних властивостей. Одним із напрямів підвищення характеристик електронагрівачів є вдосконалення технології. Встановлено, що насичення кремнієм дозволяє зменшити у понад двічі вміст у неметалевих матеріалах діоксиду кремнію. Силіціювання карбідокремнієвої та дисиліцид молібденової кераміки зменшує у них вміст шкідливих домішок і тим самим покращує їх експлуатаційні характеристики.

Ключові слова: керамічні матеріали, силіціювання, карбід кремнію, дисиліцид молібдену, покриття.

V. Kovbashyn, I. Bochar

TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF FORMING SILICIDE COATING ON SILICON CARBIDE AND DISILICIDE MOLYBDENUM

Summary. The process of carbide silicon and disilicide molybdenum ceramics saturation is described in the article. The subsequent increase of operating temperatures and more severe conditions of heaters operation require the improvement of their physical-mechanical and chemical properties. One of the directions of improving the electric heaters characteristics is the improvement of technology. It was found that the silicon saturation can reduce more than twice the content of non-metallic materials of silicon dioxide. The saturation of silicon, carbide silicon and disilicide of molybdenum ceramics reduces the content of harmful admixtures and thereby improves their performance. The main disadvantage of the silicon carbide and disilicide molybdenum products is their low resistance to high temperature oxidization. To our mind, the promising method is a method of combination of admixtures in different compounds under chemical-thermal treatment. Thus, the process of silicon-carbide and disilicide molybdenum based non-metal materials saturation with the purpose of disilicide molybdenum recovering, which makes worse the operating parameters of heaters, has been investigated in the paper. Studying of the influence of exposure time on the rate of the silicon saturation of non-metallic materials testified that with the increase of saturation duration from 2 to 12 hours the specific gain of silicon carbide specimens sharply increases, while in the molybdenum disilicide specimens only a slight increase is observed. The saturation of silicon carbide and molybdenum disilicide during more than 12 hours leads to sintering of mixtures, which greatly complicates the removal of specimens. X-ray analysis of silicon carbide and molybdenum disilicide saturation showed that the amount of silicon dioxide in non-metallic materials is reduced by more than 50%.

Thus, we consider the diffusive saturation to be the effective way to remove silicon dioxide from the silicon carbide and molybdenum disilicide.

Key words: ceramic materials, silicon saturation, carbide silicon, disilicide of molybdenum, coverage.

Постановка проблеми. Електронагрівачі на основі карбиду кремнію та дисиліциду молібдену широко використовуються у різних галузях техніки завдяки низькому коефіцієнту теплового розширення, високотемпературній міцності й жаростійкості. Подальше підвищення робочих температур і жорсткіші умови експлуатації нагрівачів вимагають покращення їх фізико-механічних і хімічних властивостей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із напрямів підвищення характеристик електронагрівачів є вдосконалення технології [1]. Проте наявність домішок, зокрема кремнію, який вводиться з вихідними компонентами з метою зменшення температури спікання виробів призводить у подальшому до погіршення експлуатаційних параметрів нагрівачів. У процесі спікання виробів відбувається окислення кремнію з утворенням диоксиду кремнію. Наявність SiO_2 , як свідчать результати рентгенофазового аналізу, призводить до зростання електроопору й перенавантаження виробів з SiC і $MoSi_2$, а різка зміна температурного режиму викликає руйнування зв'язків між зернами кераміки і втрату міцності матеріалу [2]. Головним недоліком виробів з карбіду кремнію та дисиліциду молібдену є їх низька стійкість до високотемпературного окислення. Перспективним, на наш погляд, є спосіб зв'язування домішок у різні з'єднання шляхом хіміко-термічної обробки [3]. У зв'язку з цим у роботі досліджували процес силіціювання неметалевих матеріалів на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену з метою відновлення диоксиду кремнію, який погіршує експлуатаційні параметри нагрівачів.

Метою роботи є дослідження технологічних особливостей формування силіцидного покриття на керамічних матеріалах (карбід кремнію та дисиліцид молібдену).

Реалізація результатів роботи. Технологічні особливості формування силіцидного покриття на карбіді кремнію та дисиліциді молібдену. Силіціювання зразків карбіду кремнію та дисиліциду молібдену проводили в контейнерах із плавким затвором у порошковій суміші, яка містила кремній, фтористий активатор (NaF) і оксид алюмінію (Al_2O_3). Концентрацію кремнію змінювали в межах від 20 до 80 мас.%, процес вивчали при температурі $1100^\circ C$ протягом 8 годин.

Дослідження впливу концентрації кремнію на швидкість процесу насичення неметалевих матеріалів показало, що при силіціюванні в суміші, яка містить до 40 мас.% Si спостерігається збільшення питомого приросту ваги зразків карбіду кремнію. Подальше підвищення кількості кремнію у порошковій суміші суттєво не впливає на насичувальну здатність суміші. На відміну від карбіду кремнію силіціювання дисиліциду молібдену відбувається інтенсивніше. Навіть при невеликій концентрації кремнію питомий приріст ваги зразків дисиліциду молібдену в 10 разів перевищує приріст питомої ваги карбідокремнієвих зразків. При вмісті кремнію в суміші від 20 до 60 мас.% насичувальна здатність суміші зростає незначно. Лише при силіціюванні в суміші, яка містить 80 мас.% кремнію, питомий приріст ваги дисиліцид молібденових зразків збільшується майже в два рази, але при цьому спостерігається спікання робочої суміші. Необхідно відзначити, що силіціювання карбіду кремнію та дисиліциду молібдену в суміші, яка містить більше 40 мас.% кремнію, призводить до погіршення якості поверхні зразків, а також затруднює їх витягування. Таким чином, на нашу думку, найбільш доцільно дифузійне силіціювання карбіду кремнію та дисиліциду молібдену проводити в суміші, яка містить понад 40 мас.% кремнію.

Дослідження процесу силіціювання карбіду кремнію та дисиліциду молібдену в інтервалі температур $1000\text{--}1200^\circ C$ показало, що зі збільшенням температури насичення здатність суміші значно зростає, про що свідчать дані питомого приросту ваги зразків. Силіціювання неметалевих матеріалів при температурах вище $1100^\circ C$ призводить до прискорення процесу, проте при цьому спостерігається спікання суміші й припікання її до поверхні зразків, а при температурах вище $1200^\circ C$ витягування зразків із суміші важко проводити. Таким чином, ми вважаємо, що $1100^\circ C$ є оптимальною температурою для насичення карбіду кремнію та дисиліциду молібдену.

Для дифузійного насичення металів і сплавів в якості активуючих добавок використовують фториди лужних і лужноземельних металів. Інтенсифікувати процес силіціювання неметалевих матеріалів можна шляхом введення в насичувальне середовище активуючих добавок, які виконують такі функції [4]:

- при нагріванні продукти випаровування або розкладання активатора витісняють повітря з об'єму контейнера;
- взаємодіють з поверхнею оброблюваного матеріалу і насичуючим компонентом;
- видаляють або відновлюють оксидні плівки;
- утворюють у реакційному об'ємі газову фазу, яка містить насичуючий елемент і здійснюють його перенесення до насичуваної поверхні.

Структура, хімічний склад і швидкість росту дифузійних покриттів, а також їх якість значною мірою визначаються хімічним складом, кількістю і способом введення активатора. У зв'язку з цим, для підвищення активності силіцидної суміші ми досліджували можливість використання як активаторів фтористого натрію й алюмінію, концентрацію яких змінювали в межах від 1 до 10%. Результати досліджень показали, що при введенні у суміш активуючих добавок відбувається підвищення насичувальної здатності суміші. Фтористий алюміній у всьому діапазоні концентрацій прискорює процес силіціювання карбїду кремнію, про що свідчить величина приросту ваги зразків. Насичення SiC з участю фтористого натрію відбувається менш інтенсивно. Зовсім інша картина спостерігається при силіціюванні дисиліциду молібдену. Насичення зразків дисиліциду молібдену кремнієм у суміші, яка містить фтористий алюміній, призводить до різкого збільшення їх питомого приросту ваги. Використання сумішей, які містять фтористий натрій (1–3%), призводить до прискорення процесу силіціювання, проте подальше підвищення його концентрації (більше 5%) призводить лише до незначного зростання питомого приросту ваги. Слід відзначити, що при введенні в суміш більше 3% NaF і AlF_3 спостерігається припикання її до поверхні зразків. Використання силіцидної суміші, яка містить більше 7% активаторів, призводить до її спікання, що затруднює витягування зразків. Таким чином, введення в силіцидну суміш 3% фтористого активатора підвищує її насичувальну здатність і забезпечує добру чистоту поверхні оброблюваних матеріалів.

Дифузійне насичення металів і сплавів проводять у водневих середовищах, що забезпечує високу швидкість насичення і добру якість обробленої поверхні. У зв'язку з цим, цікаво дослідити можливість використання в якості активуючої добавки гідриди металів IV-а групи, зокрема гідрид титану, який при температурі насичення розкладається з утворенням атомарного водню.

Вивчення процесу силіціювання неметалевих матеріалів з використанням TiH_2 , кількість якого змінювали від 1 до 10%, показало, що вміст гідриду титану в суміші по-різному впливає на процес насичення. При силіціюванні зразків дисиліциду молібдену в сумішах, що містили до 5% TiH_2 , питомий приріст ваги складав 3–4 $мг/см^2$. Подальше збільшення концентрації гідриду титану призводить до різкого прискорення процесу насичення, про що свідчать величини приросту питомої ваги зразків. Силіціювання карбїду кремнію за участю гідриду титану відбувається дуже повільно і величина приросту питомої ваги не перевищує 1 $мг/см^2$. Насичення неметалевих матеріалів у сумішах, що містять 10% і більше TiH_2 , призводить до розгерметизації контейнера й порушення технологічного процесу. Тому ми вважаємо, що найбільш доцільним є введення в силіцидну суміш до 7% гідриду титану.

Аналіз отриманих результатів досліджень дозволяє зробити висновок, що для інтенсифікації процесу силіціювання неметалевих матеріалів у насичувальне середовище необхідно вводити в якості активуючої добавки фтористий активатор і гідрид титану. Для визначення ефективності спільної дії фтористого активатора і гідриду титану вивчали процес силіціювання неметалевих матеріалів у сумішах, що містили фтористий активатор 1, 3 і 5%, а також гідрид титану, кількість якого в усіх дослідах була однаковою – 7%. Було встановлено, що найкраща насичувальна здатність

силіцидної суміші досягається при введенні 3% фтористого натрію і 7% гідриду титану, про що свідчать величини питомого приросту ваги зразків карбіду кремнію та дисиліциду молібдену (табл.1).

Таблиця 1

Питомий приріст ваги зразків залежно від кількості фтористого активатора			
№ досліду	Активатор / вміст %	Питомий приріст ваги, mg/cm^2	
1	NaF / 1	4,8	11,2
2	NaF / 3	6,0	16,5
3	AlF_3 / 1	3,2	10,8
4	AlF_3 / 3	5,6	14,0

Порівняння величин питомого приросту ваги карбідокремнієвих і дисиліцид молібденових зразків свідчить, що силіціювання в сумішах, які містять фтористий натрій і гідрид титану, відбувається найбільш ефективно. Питомий приріст ваги зразків зростає у 1,5 раза у порівнянні з насиченням у сумішах, які містили тільки фтористий натрій. Силіціювання в сумішах, що містили 5% і більше фтористого активатора, призводило до погіршення процесу насичення. Таким чином, використання силіцидної суміші, яка містить фтористий натрій і гідрид титану, є найдоцільніше [5].

Вивчення впливу часу видержування на швидкість процесу силіціювання неметалевих матеріалів показало, що зі збільшенням тривалості насичення від 2 до 12 годин питомий приріст ваги зразків карбіду кремнію різко зростає, в той час як у зразках дисиліциду молібдену спостерігається лише незначне його збільшення. Силіціювання карбіду кремнію та дисиліциду молібдену тривалістю понад 12 годин призводить до спікання суміші, що сильно утруднює видалення зразків [6].

Рентгенофазовий аналіз силіційованих зразків карбіду кремнію та дисиліциду молібдену показав, що кількість диоксиду кремнію у неметалевих матеріалах зменшується більше ніж на 50%. Ми вважаємо, що дифузійне силіціювання є ефективним способом видалення з карбіду кремнію та дисиліциду молібдену диоксиду кремнію [7].

Проведений мікрорентгеноспектральний аналіз захисного покриття на поверхні карбіду кремнію та дисиліциду молібдену показав концентрацію елементів до та після проведених випробувань (табл.2).

Таблиця 2

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу захисного покриття на поверхні карбіду кремнію та дисиліциду молібдену

Матеріал основи	Температура, °C	Концентрація елементів, мас%						
		<i>Si</i>	<i>Mo</i>	<i>Zr</i>	<i>Y</i>	<i>Hf</i>	<i>Al</i>	<i>B</i>
<i>SiC</i>	До випробування	22,8	12,8	1,9	2,5	1,6	1,4	56,3
	1450	22,5	12,4	1,9	2,4	1,5	1,4	55,8
<i>MoSi₂</i>	До випробування	24,7	15,8	3,6	3,9	2,3	1,9	47,9
	1600	24,3	15,5	3,5	3,8	2,1	1,9	47,6

На основі вивчення активуючої дії добавок, які вводяться в насичувальне середовище, на процес насичення карбіду кремнію та дисиліциду молібдену, встановлено, що насичувальна здатність силіцидної суміші найбільш інтенсивно підвищується у випадку введення до її складу фтористого натрію і гідриду титану, так як вони забезпечують масоперенесення дифундуючого елемента з порошкової суміші

до поверхні матеріалу за рахунок утворення фторидів насичуючого елемента, з наступним їх диспропорціонуванням і утворенням атомарного кремнію, який дифундує в глибину кераміки і взаємодіє з діоксидом кремнію. Як результат утворюється газоподібний монооксид кремнію, що дифундує у порошкову суміш. Такий процес сприяє зменшенню вмісту в неметалевих матеріалах діоксиду кремнію й дозволяє використовувати суміші з низьким вмістом дифузійного джерела.

Висновки. Силіціювання карбідокремнієвої та дисиліцид молібденової кераміки дозволяє значно зменшити у них вміст діоксиду кремнію і тим самим покращити їх експлуатаційні характеристики. У наступних публікаціях плануємо розглянути й описати технологічний процес насичення неметалевих керамічних матеріалів бором.

Conclusions. Silicide saturation of silicon carbide and disilicide molybdenum ceramics makes possible to reduce significantly the content of silicon dioxide in them and thereby to improve their performance. Our next publications will deal with analysis and description of the production process and the saturation of non-metallic ceramic materials by boron.

Список використаної літератури

1. Бочар, І.Й. Властивості захисної композиції, нанесеної на поверхню керамічних матеріалів [Текст] / І.Й. Бочар, Р.М. Горбатюк // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник (за напрямом «Інженерна механіка»). – Луцьк. – Випуск №24, 2009. – С.21–28.
2. Нерворт, М.А. Processing, Properties and Applications of Structural Silicon Carbides [Text] / М.А. Нерворт // Brit. Ceram. Proc., 2001. – №46. – P.113–125.
3. Патент 30240 А України, С04В35/56. Спосіб обробки виробів із карбїду кремнію та дисиліциду молібдену [Текст] / Ю.В. Дзядыкевич, І.Й. Бочар, Р.М. Горбатюк (Україна). – №98020580; заявлено 03.02.1998; опубл. 15.11.2000, Бюл. № 6–11.
4. Кислый, П.С. Высокотемпературные неметаллические нагреватели. [Текст] / П.С. Кислый, А.Х. Бадян, В.С. Киндышева – К.: Наукова думка, 1991. – 166 с.
5. Дзядыкевич, Ю.В. Пути улучшения физико-механических и химических свойств реакционно-спеченной карбидокремниевой керамики [Текст] / Ю.В. Дзядыкевич, И.И. Бочар // Неорганические материалы. – 1994. – №10(30). – С.1329–1334.
6. Дзядыкевич, Ю.В. Підвищення жаростійкості карбідокремнієвих і дисиліцид молібденових нагрівників [Текст] / Ю.В. Дзядыкевич, И.И. Бочар // Машинознавство. – 2000. – № 1(31). 2000. – С.11–14.
7. Дзядыкевич, Ю.В. Покрyтия для карбидокремниевых электронагревателей: Открытия. Изобретения / Ю.В. Дзядыкевич, П.С. Кислый, Н.И. Заблoцкая. – 1991. – № 31. – С.126.

Отримано 08.05.2014