

УДК 621.793.6:669.27.782

А.С. Подыман ⁽¹⁾, вед. инженерА.И. Габ ^(1,2), ст. научн. сотр., к.х.н.Д.-М. Я. Брускова ⁽²⁾, доцент, к.х.н.В.В. Малышев ^(1,2), профессор, д.т.н.Д.Б. Шахнин ^(1,2), ст. научн. сотр., к.х.н.Дж. Шустер ⁽³⁾, профессор**ПОВЫШЕНИЕ ЖАРСТОЙКОСТИ ВОЛЬФРАМА СИЛИЦИРОВАНИЕМ И БОРИРОВАНИЕМ**⁽¹⁾ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев,*⁽²⁾ *Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев,*⁽³⁾ *Венский университет, г. Вена, Австрия*

Для повышения жаростойкости вольфрама при высоких температурах исследованы три вида покрытий: бор, кремний, а также «бор-кремний». Изучена кинетика борирования и силицирования вольфрама в солевых средах, показана возможность получения двухкомпонентных покрытий на вольфраме путем последовательного нанесения слоев бора и кремния. Полученные покрытия испытаны на жаростойкость при температуре 1373, 1473 и 1773 К.

Ключевые слова: силицирование, борирование, вольфрам, жаростойкость, расплавы

Для підвищення жаростійкості вольфраму за високої температури досліджено три види покриття: бор, кремній, а також «бор-кремній». Вивчено кінетику борування та силіціювання вольфраму в сольових середовищах, показано можливість одержання двокомпонентних покриття на вольфрамі шляхом послідовного нанесення шарів бору та кремнію. Одержані покриття випробувано на жаростійкість за температури 1373, 1473 і 1773 К.

Ключові слова: силіціювання, борирування, вольфрам, жаростійкість, розплави

For the increase of fire resistance of tungsten at high temperatures three types of coverages: boron, silicon as well as «boron-silicon» have been investigated. Kinetics of borating and siliconizing of tungsten in salt environments have been studied, it is shown possibility of receipt of two-component coverages on a tungsten by the successive causing of boron and silicon. The got coverages are tested on heat-resistance at a temperature 1373, 1473 and 1773 K.

Keywords: siliconising, boriding, tungsten, heat-resistance, melts

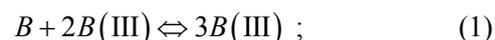
Введение. Для современной техники большой интерес представляет повышение жаростойкости тугоплавких металлов и расширение за счет этого области их применения. Наиболее подробно в литературе описаны гальванические, диффузионные и механические (напыление, плакирование) методы нанесения покрытий на молибден и ниобий, совсем мало работ посвящено защите вольфрама. Анализ литературных данных показал перспективность бестокового метода диффузионного насыщения вольфрама кремнием, бором и боро-кремнием в расплавленных солевых средах [1-3].

Механизм получения диффузионных покрытий в ионных расплавах обусловлен наличием природной разности потенциалов: электроотрицательный металл будет разряжаться на электроположительном металле с образованием поверхностного сплава, если это возможно в заданных условиях по диаграмме состояния [2].

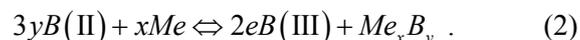
Анализ публикаций. Явление переноса бора в ионных расплавах (жидкофазное борирование) из-

начально было применено для различных сталей, а затем было распространено и на другие металлы и сплавы. Данному процессу посвящен ряд монографий и публикаций [4-10]. Также существует целый ряд вариантов составов расплавов и боросодержащих порошков и рабочих температур электролитов для прохождения жидкофазного борирования. В основе переноса бора на металлы в ионных расплавах лежат те же самые электрохимические реакции [2]:

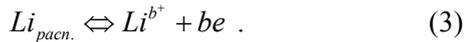
– образование в расплаве ионов низшей степени окисления согласно реакции



– последующее их диспропорционирование на поверхности металла с повышением энергии за счет образования боридов:



В работе [2] сообщается об установлении изотермического процесса переноса бора в ионно-электронном расплаве $Li-LiCl$, в котором растворенный литий диссоциирует на катионы и делокализованные электроны:



По мнению авторов, бориды лития могут иметь ковалентный полярный тип химической связи, которая приближена к ионному, и в расплаве $LiCl$, содержащем некоторое количество свободных делокализованных электронов, могут диссоциировать на катионы лития и анионы бора гипотетического соединения B_m^- . Последние могут служить посредниками от чистого бора или высших боридов лития до частиц металла с образованием термодинамически более стойких боридов тугоплавких металлов диффузионным путем. Схема процесса синтеза боридов титана, циркония, ниобия и тантала с использованием ионно-электронного расплава приведена на рис. 1.

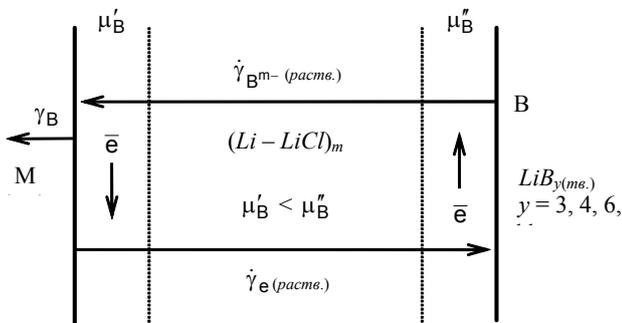
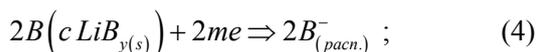


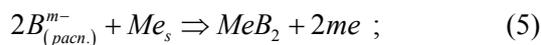
Рисунок 1 – Гипотетическая схема переноса бора через ионно-электронный расплав

Реакции на границе твердых и жидких фаз могут быть записаны следующим образом:

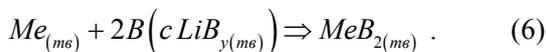
– с правой стороны



– с левой стороны



– суммарная реакция



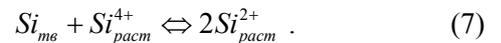
Реакция синтеза протекает до тех пор, пока весь бор не перейдет в тугоплавкий борид. Рентгенофазный анализ продуктов синтеза боридов при температуре 1173 К и продолжительности процесса 10,0 ч показывает присутствие фаз TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2 и TaB_2 . Для получения однофазных порошков необходимо использовать как можно более тонкие порошки металлов.

Результаты исследований безэлектролизного силицирования сталей в ионных расплавах обобщены в обзоре [10]. Перенос кремния на сталь, что наблюдается в расплавах $KCl-NaCl-NaF$, $KCl-NaCl-Na_2SiF_6$ и $KCl-NaCl-NaF-Na_2SiF_6$ при температуре 1173...1273 К в атмосфере воздуха, обусловлен внесением в расплавы оксида кремния (на поверхности

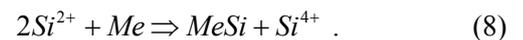
порошкового феррокремния). В результате частичной растворимости последнего образуются оксихлорид-ионы и появляется возможность переноса по механизму короткозамкнутого элемента. Подтверждение этому служит зависимость толщины слоя покрытия от концентрации порошка в расплаве и прекращение процесса переноса при отсутствии контакта стали и феррокремния.

В работах [9,11] приводятся результаты силицирования сталей в расплавах $NaCl-BaCl_2$ с добавкой 15...20 % (мас.) порошка феррокремния. Анализ происходящих процессов в работе такой ванны дает возможность предложить следующие возможные химические и электрохимические реакции в системе $Fe_{me} | MCl_{раснл} | Si_{me}$. Железо в чисто хлоридных расплавах является более электроотрицательным, чем кремний, и в соответствии с теорией бестокового переноса оно должно переноситься на кремний.

Результаты исследований по переносу кремния на металлы в ионных расплавах обобщены в работе [2]. Основываясь на разработанных представлениях о бестоковом переносе металлов в ионных расплавах, авторы исследовали перенос кремния на ниобиевый сплав ВН-2 в расплавах $KCl-NaCl$, $KCl-NaCl-NaF$, $KCl-NaCl-Na_2SiF_6$ и $KCl-NaCl-NaF-Na_2SiF_6$ в атмосфере аргона. В чисто хлоридном расплаве $Cl-NaCl$, при отсутствии воздуха, силицирование сплава не происходит. Авторы объясняют это незначительной коррозией кремния при отсутствии иных окислителей, возможно сублимацией продукта коррозии в виде тетрахлорида кремния и его незначительной растворимостью в расплаве. Добавка фторида натрия в расплав $KCl-NaCl$ способствует связыванию кремния в полученные в расплаве фторидные комплексы. Этим создаются условия для образования ионов кремния низкой степени окисления согласно реакции:



Соответственно появляется возможность диспропорционирования ионов кремния на металлах с образованием силицидов:



Согласно результатам металлографического и рентгеноструктурного анализов, диффузионные силицидные покрытия полностью состоят из дисилицидов ниобия, молибдена и вольфрама.

На эффекте растворимости SiO_2 в расплавах щелочно-земельных металлов основан метод силицирования таких электроотрицательных металлов, как титан и цирконий. Продуктами реакции взаимного вытеснения являются покрытия из дисилицидов металлов.

Авторы работы [11] приводят различные расплавы для бестокового силицирования сталей: расп-

лавы на основе силикатов имели состав $Na_2SiO_3-NaCl(BaCl_2)$ и содержали порошки карбида кремния или силикокальция, расплавы на основе фторидов щелочных металлов с добавками SiC и SiO_2 и расплавы на основе хлоридов и карбонатов щелочных металлов с добавлением кремниесодержащего вещества. Во всех указанных расплавах перенос кремния на железо, кобальт, никель, медь, молибден, вольфрам, ниобий, тантал и платиноиды выполняли по схеме бестокового переноса.

Способ силицирования таких электроотрицательных металлов, как титан и цирконий, предложен в работе [11]. В порошкообразную смесь $Al-SiO_2$ вводят фторид натрия. По сути алюмотермический процесс силицирования происходит без образования жидкой фазы. В той же работе также выполняли силицирование титановых сплавов ВТ-1 и ВТ-4 в расплаве $NaCl-BaCl_2-CaSi$.

Постановка задачи. Исходя из перспективности бестокового метода диффузионного покрытия вольфрама кремнием, бором и боркремнием была поставлена задача усовершенствования электролитов и условий проведения соответствующих процессов. Поэтому, целью работы являлось изучение кинетики силицирования и борирования вольфрама в расплавленных средах и выполнение испытаний полученных покрытий на жаростойкость.

Методика эксперимента. Для исследования использовали горячепрессованный спеченный вольфрам чистоты 99,9 %. Образцы вольфрама борировали в электролите состава (мас, %): $Na_2B_4O_7$ - 75, $NaCl$ - 15, B (аморфный) - 10. Их силицирование выполняли в электролите (мас, %): эквимольная смесь KCl и $NaCl$ - 60, NaF и Na_2SiF_6 - по 16,7, кремний - 6,6.

Кинетику нанесения покрытий изучали по весу образцов и измерению глубины слоя. Фазовый состав покрытий исследовали металлографическим [12] и рентгеноструктурным [13] методами, а также частичным послойным химическим и спектральным анализом. Микротвердость покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 [14] при нагрузке 100 г. Структуры борированного и борсилицированного вольфрама протравливали в смеси 40 % HF + 40 % спирта + 20 % H_2O , структуру силицированного вольфрама – в смеси HNO_3 и HF (в соотношении 1 : 1).

Результаты и их обсуждение.

Борирование вольфрама. Кинетику борирования вольфрама изучали при температуре 1223, 1273 и 1323 К в течение 0,5...7,0 ч. Насыщение выполняли в атмосфере воздуха. Для всех исследуемых температур установлена параболическая зависимость роста слоя покрытия от времени, что свидетельствует о существовании лимитирующей стадии диффузии в твердой фазе. Константа скорости бориро-

вания в расплавленных солевых средах связана с температурой уравнением:

$$K = 9,16 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{41500}{R \cdot T}\right). \quad (9)$$

Предложенный состав электролита кинетически является более выгодным, чем составы с карбидом бора или порошкообразным аморфным бором, описанные в литературе [15,16].

При длительности выдержки не более 1,0 ч на поверхности вольфрама образуется однослойное покрытие состава $\alpha-WB$ толщиной 25...30,0 мкм с микротвердостью 32...34,0 ГПа. Микротвердость вольфрама составляла 4,6...4,8 ГПа. С увеличением продолжительности борирования до 6,0 ч при температуре 1323 К образовывается двухслойное покрытие толщиной 120,0 мкм и при температуре 1273 К – покрытие толщиной 90,0 мкм, состоящее из внешнего борида W_2B_5 с микротвердостью 23...25,0 ГПа и внутреннего борида $\alpha-WB$ с микротвердостью 31...33,0 ГПа. Толщина обоих слоев возрастает с увеличением длительности выдержки, причем внутренний слой $\alpha-WB$ растет быстрее, чем внешний. Фазы подобного состава, при аналогичных температурах, обнаруживали в покрытиях и при электролитическом синтезе боридов вольфрама [17].

Покрытие состава $\alpha-WB$ было испытано на жаростойкость при температуре 1373 и 1473 К. Разрушение защитного слоя наблюдали через 1,5 ч.

Силицирование вольфрама. Кинетику силицирования вольфрама в расплавленных солях изучали при температуре 1073, 1123 и 1223 К в течение 2...12 ч в атмосфере аргона. Установлено, что рост покрытия также подчиняется параболическому закону. Температурная зависимость скорости процесса выражается уравнением:

$$K = 1,10 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{6141500}{R \cdot T}\right). \quad (10)$$

Скорости силицирования вольфрама в расплавленных солях и в порошках являются близкими по величине. На поверхности вольфрама образуется однослойное покрытие, состоящее из дисилицида вольфрама (WSi_2) с микротвердостью 13...15,0 ГПа.

При температуре 1223 К и продолжительности силицирования 12,0 ч был получен слой толщиной 35,0 мкм. Испытание данного покрытия при температуре 1373 К показало увеличение жаростойкости до 60...140,0 ч, при температуре 1723 К – до 2,0 ч. Фазы подобного состава, при аналогичных температурах, обнаруживали в покрытиях и при электролитическом синтезе силицидов вольфрама [18]. Защитные свойства WSi_2 связаны с образованием стекловидной пленки из $\alpha-SiO_2$ на его поверхности, что отмечалось нами и ранее [19].

Боросилицирование вольфрама. С целью повышения поверхностной твердости и эрозионной стойкости жаростойкой фазы WSi_2 было опробовано последовательное диффузионное насыщение вольфрама бором и кремнием.

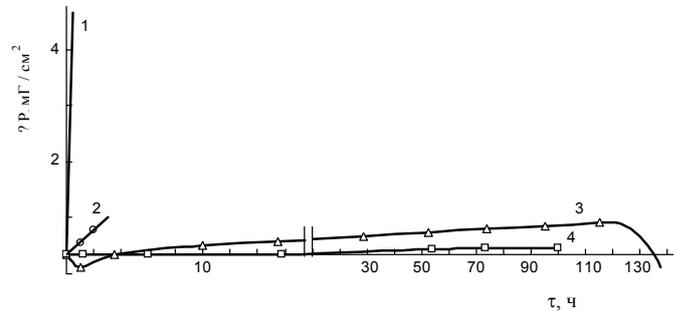
Изучали два варианта. В первом случае образцы вольфрама силицировали при температуре 1223 К в течение 12,0 ч (толщина покрытия – 35,0 мкм), а затем борировали при температуре 1323 К в течение 1,0 ч. Дисульфид вольфрама практически полностью исчезает на поверхности образцов, образуется борид вольфрама толщиной до 65,0 мкм. Жаростойкость такого покрытия не превышала 4,0...6,0 ч при температуре 1323 К.

Во втором случае образцы вольфрама борировали в течение 1,0 ч при температуре 1273 К (толщина покрытия – 45,0 мкм) или в течение 2...3 ч при температуре 1323 К (толщина покрытия – 70,0...90,0 мкм), а затем силицировали 10,0 ч при температуре 1223 К. Полученное покрытие состояло из двух слоев: внешнего – WSi_2 с содержанием 1,5...1,7 мас. % бора и следов фазы $W_5(SiB)_3$, и внутреннего – боридов $\alpha-WB$ и W_2B .

Фазовый состав полученного боросилицированного покрытия показал преимущественную диффузию бора в основу. Жаростойкость его при температуре 1473 К составила 35...1170,0 ч, а при температуре 1773 К – до 2,0...2,5 ч. После окисления на поверхности покрытия обнаружена стекловидная оксидная пленка тридимита $\alpha-SiO_2$ со следами WO_3 и B_2O_3 . Покрытие состоит из WSi_2 и следов $W_5(SiB)_3$ и W_2B .

При изучении кинетики окисления (рис. 2) боросилицированного вольфрама в первые часы испытания при температуре 1473 К наблюдается убыль массы образцов, а затем через 3...4,0 ч – при-

вес его массы. Вероятно, это можно объяснить большой скоростью испарения образующихся оксидов WO_3 и, частично B_2O_3 до стабилизации защитной пленки из SiO_2 при исследуемых температурах.



1 - B, 1373 К; 2 - B+Si, 1773 К; 3 - B+Si, 1473 К; 4 - Si, 1375 К
Рисунок 2 – Кинетика окисления вольфрама с покрытиями:

Убыль массы при испытании на жаростойкость для силицидных покрытий при температуре 1373 К и боросилицидных покрытий при температуре 1773 К не наблюдали.

Выводы.

1. Определены константы скорости борирования и силицирования в расплавленных солевых средах в зависимости от температуры расплава.
2. Изучены условия получения одно- и двухкомпонентных боридных и силицидных покрытий.
3. Показана возможность получения двухкомпонентных покрытий на вольфраме путем последовательного борирования и силицирования.

Настоящая работа выполнена в рамках программы украинско-австрийского сотрудничества (проект № M/104-2014).

Библиографический список

1. **Lovering, D. G.** Molten Salt Technology [Text] / D. G. Lovering. – New York : Plenum Press, 1982. – 550 p. – Bibliog.: p. 530-547. – 1200 сопу.
2. **Илющенко, Н. Г.** Взаимодействие металлов в ионных расплавах [Текст] / Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров. – М. : Наука, 1991. – 176 с. – Библиогр.: с. 158-172. – 1000 экз.
3. **Малишев, В. В.** Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VI А груп та їх сполук в йонних розплавах [Текст] / В. В. Малишев. – Київ: Університет «Україна», 2004. – 326 с. – Библиогр.: с. 308-324. – 100 экз.
4. **Серебрякова, Т. И.** Високотемпературные бориды [Текст] / Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев. – М. : Металлургия, 1991. – 368 с. – Библиогр.: 341-366. – 1590 экз. – ISBN 5-229-00360-X.
5. **Прохоров, А. М.** Жидкофазное борирование сталей в ионных расплавах [Текст] / А. М. Прохоров, Н. П. Лякишев, Г. С. Бурханов, В. А. Дементьев // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 11. – С. 1365-1372. – Библиогр.: с. 1372.
6. **Кузнецов, С. А.** Электролизное борирование металлов в ионных расплавах [Текст] / С. А. Кузнецов // Электрохимия. – 1999. – Т. 35, № 11. – С. 1301-1307. – Библиогр.: с. 1307.
7. **Kaptau, G.** High-Temperature Electrochemical Synthesis of Refractory Metal Borides in Ionic Melts [Text] / G. Kaptau, S. A. Kuznetsov // Plasmas and Ions. – 1999. – № 2. – P. 45-48. – Bibliog.: p. 48
8. **Боладин, Ю. А.** Диффузионное борирование, никелирование и бороникелирование инструментальных сталей в псевдоожоженном слое [Текст] / Ю. А. Боладин // Известия Челябинского научного центра. – Вып. 202, № 4(17). – С. 108-111. – Библиогр.: с. 111.

9. **Гурьев, А. М.** Совершенствование технологии химико-термической обработки инструментальных сталей [Текст] / А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденов, О. А. Власова // *Обработка металлов*. – 2009. – № 1. – С. 14-15. – Библиогр.: с. 15.
10. **Гурьев, А. М.** Физические основы химико-термической обработки сталей [Текст] / А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденов, Н. А. Попова, Э. В. Козлов. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2008. – 250 с. – Библиогр.: с. 243-250. – 100 экз. – ISBN 978-5-7568-0222-1.
11. **Ляхович, Л. С.** Силицирование металлов и сплавов [Текст] / Л. С. Ляхович, Л. Г. Ворошнин, Э. Д. Щербаков, Г. А. Панич. – Минск : Наука и техника, 1972. – 280 с. – Библиогр.: с. 261-278. – 500 экз.
12. **Миркин, Л. И.** Рентгеноструктурный анализ: Индексирование рентгенограмм: Справочное руководство [Текст] / Л. И. Миркин. – М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. – 496 с. – Библиогр.: с. 495. – 2500 экз.
13. **Геллер, Ю. А.** Материаловедение [Текст] / Ю. А. Геллер, О. Г. Рахштадт. – М. : Металлургия, 1983. – 384 с. – Библиография в конце каждого раздела. – 4300 экз.
14. **Харитонов, Д. Г.** Определение микротвердости [Текст] / Д. Г. Харитонов. – М. : Металлургия, 1987. – 48 с. – Библиогр.: с. 46. – 100 экз.
15. **Самсонов, Г. В.** Силициды [Текст] / Г. В. Самсонов, А. А. Дворина, Б. М. Рудь. – М. : Металлургия, 1986. – 272 с. – Библиогр.: с. 267-269. – 500 экз.
16. **Косолапова, Т. Я.** Свойства, получение и применение тугоплавких соединений [Текст] / Т. Я. Косолапова. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с. – Библиогр.: с. 897-925. – 2800 экз.
17. **Malyshev, V.** Electrochemical Synthesis of Tungsten and Molybdenum Borides in Cryolite Based and Melts [Текст] / V. Malyshev, A. Gab, I. Astrelin etc. // *Rev. Roum. Chem.* – 2010. – Vol. 61, No 4. – P. 387-389. – Bibliog.: p. 389.
18. **Мальшев, В. В.** Синтез дисперсных порошков силицидов металлов VI В группы электролизом галогенидно-оксидных расплавов [Текст] / В. В. Мальшев, Д. Б. Шахнин, Л. А. Молотовская и др. // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – 2014. – Вип. 2 (32). – С. 94-101. Библиогр.: с. 101.
19. **Молотовська, Л. А.** Високотемпературний електрохімічний синтез силіцидів хрому в галогенідно-оксидних розплавах [Текст] / Л. А. Молотовська, Н. Н. Ускова, Д. Б. Шахнин, В. В. Малишев // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2011. – № 4(2). – С. 77-78. – Библиогр.: с. 78.

Стаття надійшла до редакції 16.01.2015 р.
Рецензент, проф. О.П. Крупа