

05;12

Исследование физико-химического взаимодействия в контакте высшего силицида марганца с хромом

© Л.И. Петрова,¹ Л.Д. Дудкин,¹ М.И. Федоров,² Ф.Ю. Соломкин,² В.К. Зайцев,² И.С. Еремин²¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
117911 Москва, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: M.Fedorov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 18 июля 2001 г. В окончательной редакции 16 ноября 2001 г.)

Изучены диффузионные процессы, происходящие при контакте высшего силицида марганца (ВСМ — $\text{MnSi}_{1.71-1.75}$) с хромом при повышенных температурах. Изучение микроструктуры литых и отожженных образцов показало, что на границе между ВСМ и Cr образуется диффузионная зона еще в процессе кристаллизации расплава ВСМ на чешуйках Cr. При термообработке с увеличением температуры и времени отжига образцов ВСМ–Cr толщина диффузионной зоны увеличивалась и появлялись слои новых фаз. Показано, что диффузия имеет реакционный характер. Рассчитаны коэффициенты диффузии марганца, хрома и кремния в твердом растворе на основе моносилицидов марганца и хрома и в твердом растворе на основе соединения Cr_3Si . Показано, что при оптимальной рабочей температуре ВСМ в качестве положительной ветви термоэлемента время истощения слоя хрома толщиной $10\ \mu\text{m}$ превышает 15000 ч. Интерметаллические фазы, формирующиеся в диффузионной зоне между ВСМ и Cr, обладают металлическим типом проводимости и высокими значениями теплопроводности, что позволяет избежать больших потерь энергии в контактных слоях термоэлементов.

Высший силицид марганца (ВСМ — $\text{MnSi}_{1.71-1.75}$) является перспективным материалом дырочного типа проводимости, максимальная термоэлектрическая эффективность которого $ZT = 0.7$. ВСМ обладает комплексом свойств, которые способствуют его применению в качестве положительной ветви термогенераторов: малая упругость пара, большая химическая устойчивость, способность работать на воздухе при повышенных температурах без защиты, дешевизна, недефицитность и нетоксичность исходных компонентов [1].

При разработке термоэлектрических устройств большое внимание уделяется созданию надежных контактов, которые сохраняют свои параметры при высоких температурах и термоциклировании. Одним из наиболее подходящих материалов для контактов считается никель, который в ряде случаев может быть использован и в качестве пассивной ветви термоэлемента [2]. Диффузионные процессы в контакте ВСМ с никелем изучены в [3]. Установлено, что за счет реакционной диффузии между контактирующими веществами образуется диффузионная зона, состоящая из слоев интерметаллических фаз системы Mn–Ni–Si [4], при этом из-за разницы в парциальных коэффициентах диффузии компонентов и хрупкости образующихся на границе с никелем фаз появлялись поры и трещины. В [5] исследована возможность применения хрома в качестве антидиффузионной прослойки между ВСМ и никелем. Установлено, что прослойка Cr замедляет диффузию Ni в ВСМ. Наблюдались также образование твердого раствора хрома в никеле и проникновение хрома из прослойки в ВСМ. В настоящей работе изучены диффузионные процессы,

происходящие при контакте ВСМ с хромом при повышенных температурах.

В работе использованы образцы ВСМ–Cr, полученные методом вакуумного литья, при котором чешуйки электролитического хрома, находящиеся в кварцевых ампулах, заливались расплавленным ВСМ. Термообработку образцов проводили в заполненных аргоном кварцевых ампулах в интервале температур 1073–1173 К с продолжительностью от 5 до 25 ч. Исследовали образцы методами микроструктурного и локального рентгено-спектрального анализов. Кривые распределения интенсивностей излучения элементов Cr, Mn и Si в зависимости от глубины проникновения в область контакта ВСМ–Cr получали на микроанализаторе MS-46 „Сатеса“ с локальностью около $1\ \mu\text{m}$ в режиме непрерывной записи. Поправки к измеренным интенсивностям на поглощение излучения, атомный номер элемента и флюоресценцию для перехода к концентрациям вводили по методике [6].

Изучение микроструктуры литых и отожженных образцов показало, что на границе между ВСМ и Cr образуется диффузионная зона еще в процессе кристаллизации расплава ВСМ на чешуйках Cr (рис. 1, а). При термообработке с увеличением температуры и времени отжига образцов ВСМ–Cr толщина диффузионной зоны увеличивалась (рис. 1, b и c), появлялись слои новых фаз. Основы диффузионной зоны составляют два слоя с разной окраской и структурой. Видно, что между этими слоями имеется двухфазная область, состоящая из фазы, образующей слой, прилегающий к хромю, и включений новой фазы. Такая структура получается, когда путь

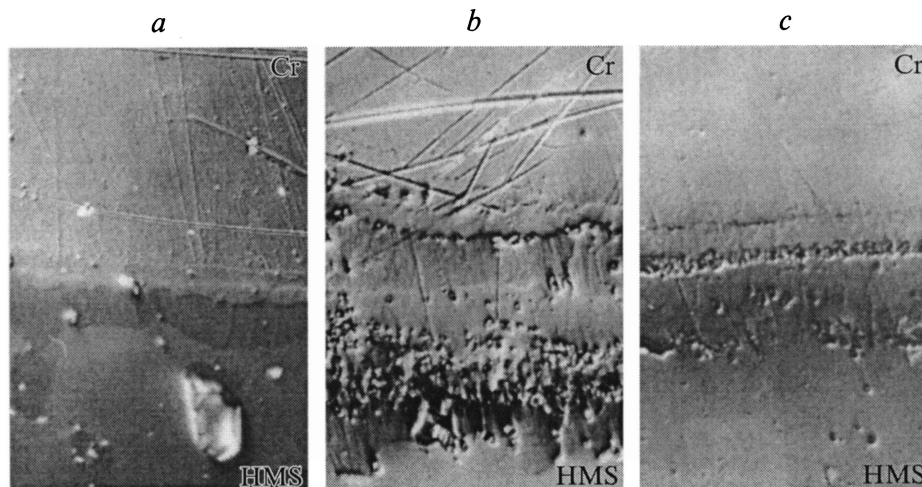


Рис. 1. Микрофотографии контакта ВСМ–Сг: *a* — исходное состояние ($\times 400$), *b* — после отжига при 1073 К в течение 25 h ($\times 400$), *c* — после отжига при 1173 К в течение 5 h ($\times 400$).

диффузии компонентов исходной диффузионной пары проходит через область существования одной фазы, затем пересекает двухфазную область, соединяющую эти две фазы на диаграмме фазовых равновесий тройной системы, и далее попадает в другое однофазное поле, пересекая трехфазную область [7].

На концентрационных кривых распределения элементов было отмечено скачкообразное изменение концентраций Сг, Мп и Si в диффузионной зоне, что свидетельствует о реакционном характере диффузии. На рис. 2 показано распределение концентраций Мп, Сг и Si в области контакта ВСМ–Сг в исходном состоянии и после нагревания. В исходном состоянии (после вакуумного литья) в переходной зоне между ВСМ и Сг появляются первые участки новых фаз (рис. 2, *a*). После отжига увеличиваются толщины этих фаз и происходит формирование фаз другого состава (рис. 2, *b* и *c*). На основании кривых распределения концентраций элементов были определены составы и толщины слоев фаз (Δx), образовавшихся за счет реакционной диффузии при контакте хрома с ВСМ. После вакуумного литья в диффузионной зоне были выявлены два слоя: слой твердого раствора на основе моносилицидов марганца и хрома и узкий слой твердого раствора на основе хрома. При термообработке добавились две фазы: слой твердого раствора на основе соединения Cr_3Si и включения фазы на основе соединения Mn_5Si_3 . Составы фаз и толщины слоев, образовавшихся в реакционно-диффузионной зоне исследуемых образцов после отжига при 1073 К в течение 25 h, приведены в табл. 1. Толщины слоев в диффузионной зоне после термообработки определяли, вычитая толщины слоев фаз, образовавшихся во время изготовления образцов.

Сравнение результатов микрорентгеноспектрального анализа с изотермическим сечением равновесной диаграммы состояния тройной системы Сг–Мп–Si [4,8]

показало, что составы фаз и последовательность их расположения в диффузионной зоне между ВСМ и Сг находятся в согласии с фазовыми равновесиями в системе Сг–Мп–Si (рис. 3). Штриховой кривой показан путь диффузии компонентов исходной диффузионной пары ВСМ–Сг, а точками — область гомогенности на основе соединения Mn_5Si_3 , которая подробно не исследована.

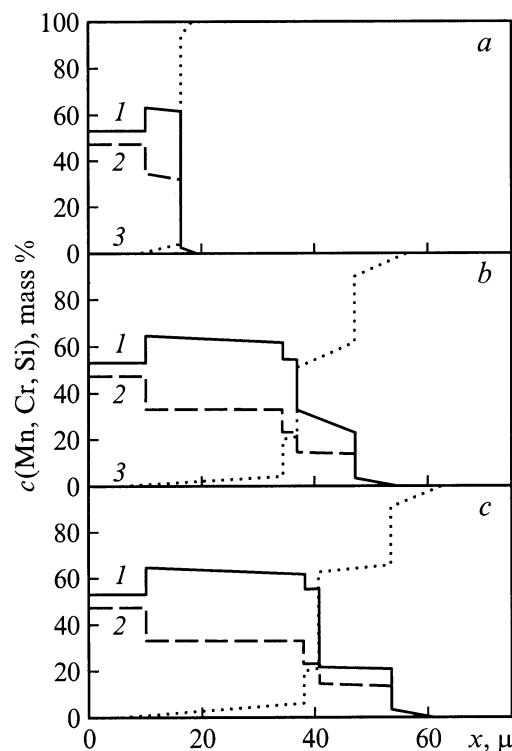


Рис. 2. Концентрационные кривые распределения Мп (1), Si (2) и Сг (3) в области контакта ВСМ–Сг: *a* — исходное состояние; *b* — отжиг 1073 К, 25 h; *c* — 1173 К, 5 h.

Таблица 1. Содержание компонентов Mn, Cr и Si в фазах диффузионных слоев зоны контакта ВСМ–Cr и толщины слоев после отжига при температуре 1073 К в течение 25 ч

Фазовый состав слоя	Концентрация, mass %			$\Delta x, \mu\text{m}$
	Mn	Cr	Si	
ВСМ(MnSi _{1.75})	52.8	—	47.2	100
Mn _{1-p} Cr _p Si	65.1–61.8	1.6–4.7	33.3–33.5	18
Mn _{5-y} Cr _y Si ₃₊	55.5	21.0	23.5	2.6
Cr _{3-q} Mn _q Si	36.1	45.5	18.4	
Cr _{3-q} Mn _q Si	33.6–23.5	51.3–62.6	15.1–13.9	10.2
Cr(Mn, Si)	3.4–0	92.3–100	4.3–0	5.8

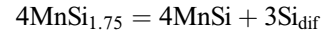
Таблица 2. Коэффициенты диффузии Mn, Cr и Si в реакционно-диффузионных фазах контакта ВСМ–Cr при 1073 (а, б) и 1173 К (в, г)

Элемент	$\Delta x, \mu\text{m}$	τ, h	$c, \%$	$\Delta c, \%$	$k^2, \text{cm}^2/\text{s}$	$D, \text{cm}^2/\text{s}$
а) Mn _{1-p} Cr _p Si						
Mn	18	25	63.45	3.3	$3.7 \cdot 10^{-11}$	$3.6 \cdot 10^{-10}$
Cr	18	25	3.15	3.1		$1.9 \cdot 10^{-11}$
Si	18	25	33.4	0.2		$3.1 \cdot 10^{-9}$
б) Cr _{3-q} Mn _q Si						
Mn	10.2	25	28.3	9.6	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$1.3 \cdot 10^{-11}$
Cr	10.2	25	56.45	11.3		$2.9 \cdot 10^{-11}$
Si	10.2	25	14.5	1.2		$7.0 \cdot 10^{-11}$
в) Mn _{1-p} Cr _p Si						
Mn	21.8	5	63.0	2.9	$2.6 \cdot 10^{-10}$	$2.8 \cdot 10^{-9}$
Cr	21.8	5	3.6	3.4		$1.4 \cdot 10^{-10}$
Si	21.8	5	33.5	0.5		$8.7 \cdot 10^{-9}$
г) Cr _{3-q} Mn _q Si						
Mn	12.8	5	21.5	1.2	$9.1 \cdot 10^{-11}$	$8.2 \cdot 10^{-10}$
Cr	12.8	5	64.15	3.1		$9.4 \cdot 10^{-10}$
Si	12.8	5	14.4	1.8		$3.6 \cdot 10^{-10}$

С использованием полученных данных по методике [9] рассчитаны коэффициенты диффузии (D) марганца, хрома и кремния в двух фазах, имеющих наибольшую толщину слоя, а именно в твердом растворе на основе моносилицидов марганца и хрома и в твердом растворе на основе соединения Cr₃Si (табл. 2). Расчет проводили по формуле $D = k^2 c / (2 \Delta c)$, здесь k — константа скорости роста фазы, c — среднее значение из граничных концентраций фазы на кривых распределения, Δc — концентрационная протяженность фазы. При параболической зависимости роста толщины слоя фазы от времени диффузии (τ) константа скорости роста определяется из выражения $k = \Delta x / \tau^{1/2}$ [10]. Как видно из приведенных данных, в твердом растворе на основе моносилицидов

марганца и хрома (Mn_{1-p}Cr_pSi) наибольшей диффузионной подвижностью обладает кремний, наименьшей — хром. При переходе в твердый раствор на основе соединения Cr₃Si коэффициент диффузии Cr становится больше. С увеличением температуры отжига образцов коэффициенты диффузии элементов в исследуемых фазах возрастают.

Твердофазный рост слоев фаз в контакте ВСМ с Cr осуществляется в результате следующих превращений: реакции разложения ВСМ



и реакции взаимодействия диффундирующих атомов кремния и атомов Cr



В свою очередь в результате взаимной диффузии атомов Mn и Cr происходит замещение части атомов Mn на Cr с образованием слоя Mn_{1-p}Cr_pSi и части атомов Cr на Mn в Cr₃Si с образованием слоя Cr_{3-q}Mn_qSi. Видно, что со стороны ВСМ диффузионный слой должен расти быстрее, так как после распада MnSi_{1.75} остаются 4 „молекулы“ MnSi, в то же время на границе с Cr образуются только 3 „молекулы“ Cr₃Si.

Поскольку наряду с ростом промежуточных фаз в диффузионной зоне происходит истощение исходных контактирующих веществ, представляло интерес определить время, при котором может полностью израсходоваться хром, который в качестве антидиффузионной прослойки в контакте ВСМ–Cr–Ni будет иметь значительно меньшую исходную толщину, чем ВСМ и Ni [5].

В основу расчетов положено апробированное опытом допущение, что и рост, и истощение фаз во времени происходят по параболическому закону [11]. Если известна

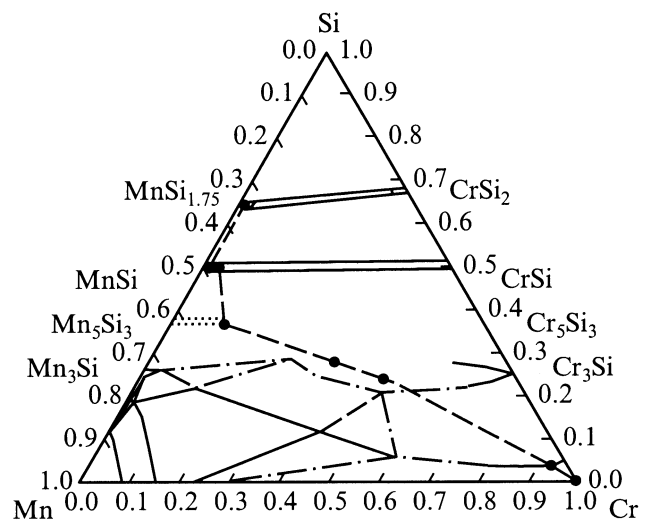


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Cr–Mn–Si при 1273 К [6]. Штриховой кривой соединены составы фаз (кружки) в слоях диффузионной зоны между ВСМ и Cr после отжига при 1073 К.

Таблица 3. Кинетические параметры реакционной диффузии в контакте ВСМ–Сг при $x_{Cr}(0) = 10 \mu\text{m}$

T, K	τ, h	$\Delta x_{Cr(1)}, \mu\text{m}$	$\Delta x_{Cr(2)}, \mu\text{m}$	$K_1^2, \text{cm}^2/\text{s}$	$K_2^2, \text{cm}^2/\text{s}$	$K^2, \text{cm}^2/\text{s}$	t_{Cr}, h
1173	5	0.9	7.1	$1 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11}$	4.6
1073	25	0.6	4.4	$1.3 \cdot 10^{-12}$	$4.9 \cdot 10^{-12}$	$6.2 \cdot 10^{-12}$	44.8
873	–	–	–	$5.1 \cdot 10^{-15}$	$13.1 \cdot 10^{-15}$	$1.8 \cdot 10^{-14}$	15260
773	–	–	–	$1.1 \cdot 10^{-16}$	$1.8 \cdot 10^{-16}$	$2.9 \cdot 10^{-16}$	960000

начальная толщина каждого исходного вещества $x(0)$, то изменение его толщины во времени можно найти из соотношения $x(\tau) = x(0) - K \cdot \tau^{1/2}$, здесь K — константа истощения вещества. Если при $\tau = t$, $x(\tau) = 0$, то время истощения вещества $t = x(0)^2/K^2$. Поскольку при взаимной диффузии в контакте ВСМ–Сг хром в основном расходуется на рост двух промежуточных фаз: $\text{Mn}_{1-p}\text{Cr}_p\text{Si}$ (1) и $\text{Cr}_{3-q}\text{Mn}_q\text{Si}$ (2), то время истощения хрома будет определяться как $t_{Cr} = x_{Cr}(0)^2/(K_1^2 + K_2^2)$, здесь K_1 и K_2 — константы истощения хрома на соответствующие фазы. Определение кинетических параметров реакционной диффузии в контакте ВСМ–Сг проводили без учета взаимного влияния одной фазы на диффузию в другой. Используя методику [12], считали, что уменьшение толщины исходного слоя хрома (Δx_{Cr}) связано с толщиной образовавшегося соединения (d) следующим соотношением: для слоя $\text{Mn}_{1-p}\text{Cr}_p\text{Si}$ $\Delta x_{Cr(1)} = d_1 \cdot p \cdot V_{Cr}/V_1$ и для слоя $\text{Cr}_{3-q}\text{Mn}_q\text{Si}$ (2) $\Delta x_{Cr(2)} = d_2(1 - q)V_{Cr}/V_2$, здесь V — молярные объемы соответствующих веществ, рассчитанные из рентгеновских данных при комнатной температуре по размерам атомов в соответствии с их координационными числами [13]. Расчеты проводили по отношению к составам фаз с максимальным содержанием в них хрома, определенным по кривым распределения компонентов в диффузионной зоне контакта ВСМ–Сг. Константы истощения хрома находили по уравнениям $K_1^2 = d_1 \Delta x_{Cr(1)}/\tau$ и $K_2^2 = d_2 \Delta x_{Cr(2)}/\tau$, здесь τ — время диффузии при данной температуре. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

По данным для двух температур 1073 и 1173 К определили значения энергии активации „истощения“ хрома в двух упомянутых выше фазах $Q_1 = 217.5 \text{ kJ/mole}$ и $Q_2 = 240 \text{ kJ/mole}$. Используя полученные значения, рассчитали константы истощения и время истощения слоя хрома толщиной $10 \mu\text{m}$ для более низких температур. Видно, что уменьшение рабочей температуры контакта ВСМ с хромом позволяет существенно увеличить время слоя хрома и соответственно увеличить время эксплуатации контакта.

Следует также отметить, что интерметаллические фазы, формирующиеся в диффузионной зоне между ВСМ и Сг, обладают металлическим типом проводимости и высокими значениями теплопроводности [13], что позволяет избежать больших потерь энергии в контактных слоях термоэлементов.

Представленные результаты показывают, что хром является перспективным материалом для антидиффу-

зионной прослойки в соответствующих генераторных термоэлектрических устройствах.

Список литературы

- [1] Дудкин Л.Д., Петрова Л.И. // Перспективные материалы. 1996. № 5. С. 15–26.
- [2] Федоров М.И., Зайцев В.К., Соломкин Ф.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 15. С. 64–69.
- [3] Петрова Л.И., Дудкин Л.Д., Хломов В.С. // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. Вып. 9. С. 1216–1220.
- [4] Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. М.: Металлургия, 1971. 296 с.
- [5] Петрова Л.И., Дудкин Л.Д., Хломов В.С. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 119–121.
- [6] Рыдник В.И., Боровский И.Б. // Завод. лаб. 1967. № 8. С. 955–961.
- [7] Clark J.B. // Transaction Met. Soc. AIME. 1963. Vol. 227. N 10. P. 1250–1251.
- [8] Абрикосов Н.Х., Елагина Е.И., Леденкова Л.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. Вып. 5. С. 870–871.
- [9] Арзамасов Б.Н. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1967. № 3. С. 49–51.
- [10] Френкель Я.И., Сергеев М.И. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. Вып. 2. С. 189–198.
- [11] Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 352 с.
- [12] Дыбков В.И. // Порошковая металлургия. 1990. № 1. С. 66–71.
- [13] Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 584 с.