

**ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ И
СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ
КОМПОЗИЦИИ Si-B₄C-ZrB₂**

¹Баньковская И.Б., ¹Коновалов А.Н., ²Ульянова Т.М., ²Крутько Н.П.,
¹Коловертнов Д.В.

¹Институт химии силикатов им И.Б.Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург,
Россия, E-mail: inbankov@isc1.nw.ru

²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Введение

Развитие энергетики и современного машиностроения с привлечением аддитивных технологий непосредственно связано с решением задачи создания новых материалов конструкционного, тепло- и химически защитного назначения для работы в экстремальных условиях – при высоких температурах, давлениях, в агрессивных средах и эрозионных воздействиях.

Для создания таких материалов используются керамические, металлические и полимерные матрицы в сочетании с различными наполнителями и модификаторами. Решение указанных задач может быть реализовано совершенствованием имеющихся конструкционных материалов путём их легирования, оптимизации структуры, создание композиций сложного состава, а также формированием на поверхности материалов функциональных защитных покрытий [1,2].

Целью настоящей работы было исследовать влияние активных добавок, модифицирующих стеклокерамическое покрытие, для графита и корундовых деталей, работающих при высоких температурах в окислительной среде, испытывающих термический удар и эрозионное воздействие.

Методы исследования

В качестве матрицы использовали ранее хорошо зарекомендовавший состав, включающий кремний, карбид бора и борид циркония [3]. В качестве модифицирующих веществ использовали шунгит и волокнистые дисперсии частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ). Шунгит представляет собой плотное или пористое вещество природного происхождения, он состоит из смеси различных углеродных аллотропных форм, соединенных аморфным углеродом. Шунгит содержит значительное количество оксида кремния и примеси различных оксидов металлов. Он обладает активными сорбционными и каталитическими свойствами, используется как естественный адсорбент для очистки воды [4]. Наноструктурный волокнистый порошок ЧСЦ содержит 5 мас.% Y₂O₃ и 95% диоксида циркония. Волокна оксида циркония синтезировались методом насыщения макромолекул целлюлозы растворами солей соответствующего металла с последующим удалением органической компоненты и формированием аналогичного по макроструктуре волокнистого оксида. Каждое моноволокно состояло из нанозерен оксида металла размером 3-7 нм, которые в процессе отжига при температуре 1000-1100°C увеличивались до 40-45 нм. В целом, это биомиметический метод, основанный на формировании биошаблонов, когда сложная архитектура биологического объекта воспроизводится неорганическими веществами, состоящими из наноразмерных частиц. В результате формируются наноструктурные объекты с гомогенно распределенными элементами, высокими реакционно-активными и адсорбционными свойствами (рис.1). Волокна ЧСЦ размалывались в порошок и вводились в шликерную смесь исходных компонентов.

Было сделано предположение, что активные компоненты с одной стороны должны ускорять термохимические твердофазные процессы при формировании покрытий, а с другой стороны – будут служить центрами диссипации энергии при образовании магистральной трещины при работе композиционного материала в экстремальных условиях. Характеристика исходных компонентов и состав исследованных смесей покрытий представлены в таблицах 1 и 2. Подложками для нанесения защитных покрытий служили пластины из графита и корунда. Для нанесения покрытий использовали шликерно-обжиговой метод. Шликер готовили из шихты, модифицирующих добавок и водного раствора карбоксиметилцеллюлозы.

Покрытие наносили несколько раз, чтобы его толщина была порядка 80-100 мкг/см². Формирование покрытий происходило в процессе обжига в электропечи и сопровождалось сложными физико-химическими и диффузионными процессами.

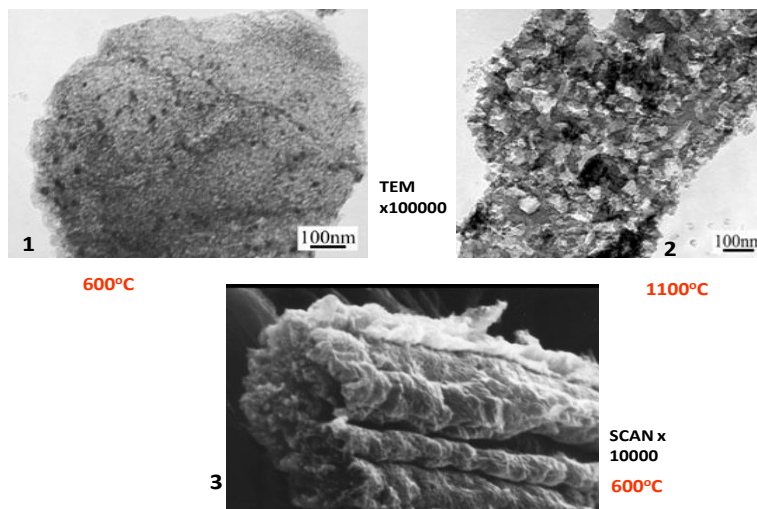


Рисунок 1 – Наноструктурное волокно ЧСЦ, отожженное при температуре: 1 – 600 (наноструктура), 2 – 1100 (наноструктура) и 3 – 600°C-поверхность волокна

Таблица 1 – Характеристика исходных компонентов

Наименование вещества	Химическая формула	Гранулометрический состав	Марка
Диборид циркония	ZrB ₂	5-30 мкм	Ч
Кремний	Si	50 мкм	Кр-1
Карбид бора	B ₄ C	5-30 мкм	ГОСТ 5744-51
Волокнистый порошок ЧСЦ 1100 °С,	ZrO ₂	< 0.071 мм	-
Шунгит	SiO ₂ + C	-	-
Графит	C	-	ГМЗ
Высокоглинозёмная керамика (ВГК)	Основной компонент Al ₂ O ₃	-	-

Исследование влияния температуры, изотермической выдержки на жаростойкость образцов графита с покрытиями, содержащими модификаторы и без них, выполняли, используя термогравиметрический анализ на приборе системы Paulik-Paulik-ErdeyQ-1500С (МОН, Венгрия), нагревание образцов проводилось со скоростью 10 °/мин до 1000 и 1300°C, эталоном служил Al₂O₃.

Таблица 2 – Содержание компонентов в исходных смесях для покрытий

№ состава	Содержание компонентов, масс. %			
	Si	B ₄ C	ZrB ₂	ZrO ₂
1	70.0	10.0	20.0	-
2	66.5	9.5	19.0	5.0
3	63.0	9.0	18.0	10.0
4	59.5	8.5	17.0	15.0
5	66.5	9.5	19.0	5 (шунгит)

Для определения фазового состава на определенных этапах термообработки проводили рентгенофазовые исследования на дифрактометре ДРОН – 2.0 при CuK_α излучении с никелевым фильтром. Полученные рентгенограммы расшифровывались с использованием картотеки JCPDS. Твёрдость исследуемых покрытий выполнялись с помощью маятникового прибора Персоза. Сущность метода заключается в определении времени (числа колебаний), в течение которого амплитуда затухающих колебаний маятника, помещённого на исследуемое покрытие, уменьшается на

заданную величину. Сравнение проводили по отношению к эталонной пластине из стекла. Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью атомно-силового микроскопа. Измерение электросопротивления покрытий проводили двухконтактным методом в электрической печи с нагревателями из нихрома с использованием керамической измерительной ячейки. Измерения выполнялись в воздушной среде при постоянном токе с напряжением 10 В.

Обсуждение результатов

В настоящей работе представлены результаты исследования образцов покрытий на графитовой и корундовой подложках пяти различных составов: композиция, содержащая кремний, бор, диборид циркония без добавления волокон (1, 2), а также с добавлением активных модификаторов: 5% волокнистого порошка ЧСЦ (3, 4), 10% волокнистого порошка ЧСЦ (5, 6), 15 % волокнистого порошка ЧСЦ (7, 8) и 5 % шунгита (9, 10). Для повышения надежности результатов выполнялись по два параллельных опыта каждого состава покрытия. В результате выполненного эксперимента все образцы оказались беспористыми и имели заметный блеск, т.е. произошло остекловывание покрытия, а также было отмечено хорошее сцепление покрытия с подложкой. Последнее было обусловлено взаимодействием исходных компонентов с кислородом воздуха при отжиге в интервале температур 600-1300°C. В процессе нагревания формировалась боросиликатная стекломатрица, капсулирующая исходные компоненты и препятствующая поступлению кислорода воздуха внутрь покрытия.

Согласно данным термогравиметрического анализа было установлено, что начало окисления кремния соответствует температуре 400°C, а борид циркония начинает окисляться при 600 °C (об этом свидетельствуют два экзотермических пика при 640 и 750 °C). Бор начинает активно окисляться при температуре 458°C, реакция достигает максимума при 568°C. Следует отметить, что у некоторых образцов при нагревании из-за активно протекающей реакции окисления появлялись мелкие трещины. Однако в процессе термоциклирования происходило самозалечивание трещин, и окисления углеродной подложки не происходило, что обусловлено остекловыванием поверхности покрытия. Образцы, модифицированные введением 5% шунгита и 15 % волокнистого порошка ЧСЦ, оказались лучшими, они не имели дефектов, и потери массы графита не было зафиксировано (рис.2). Как видно из рисунка 2, в начале первых 15-20 мин наблюдается увеличение массы покрытий всех составов, когда окисляется диборид циркония. Затем, как показали проведенные исследования, формируется стеклообразующий боросиликатный расплав, который оказывает капсулирующее действие, и окисление исходных компонентов прекращается. Исследование морфологии поверхности и состояния защитного покрытия было проведено с помощью оптической и атомно-силовой микроскопии, и хорошо подтверждает образование стеклообразного беспористого покрытия, результаты представлены на рисунках 3 и 4.

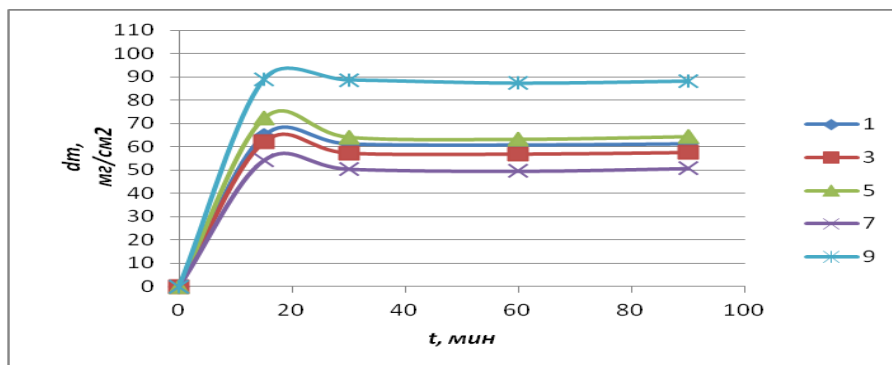


Рисунок 2 – Кинетика окисления отожженных образцов с покрытием, после его формирования при температуре 1000 – 1300°C и последующего испытания при 1300 °C:

1– добавка шунгит, 3,5,7 – добавка волокнистого порошка ЧСЦ – 5, 10 и 15 %, 9 – покрытие без добавок

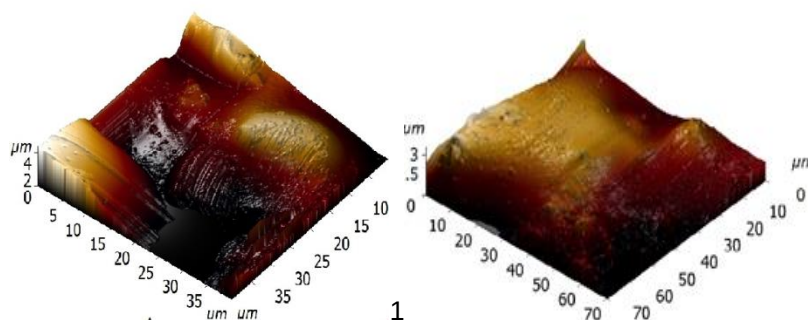


Рисунок 3 – Исследование морфологии поверхности образцов графита с покрытием $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2$ – 1 и с добавкой волокнистого порошка ЧСЦ – 2 на атомно-силовом микроскопе

Для исследования твёрдости покрытий были изготовлены 3 пластинки из графита. В качестве исследуемых были выбраны: образец графита с покрытием без добавок и лучшие составы покрытий: с добавкой 5% шунгита и 15 % волокнистого порошка диоксида циркония. Измерения проводились с помощью маятникового прибора. Из анализа полученных данных, следует, что исследуемые покрытия значительно превышают твердость эталонной пластины из стекла.

Введение волокнистого порошка и других добавок, а также различная термообработка образцов не оказывает существенного влияния на величину удельного электросопротивления материала, которая при 25°C достигает величины порядка $10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. При повышении температуры до 800°C сопротивление образцов уменьшается до $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

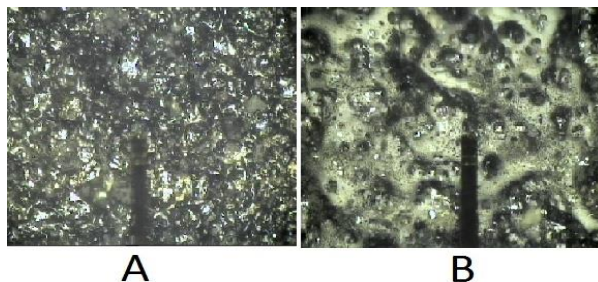


Рисунок 4 – Микрофотографии поверхностей графита с покрытием Si-B-ZrB_2 –А, с волокнистым порошком ЧСЦ –В

В целом, модифицирующие добавки наноструктурного порошка ЧСЦ и шунгита препятствовали распространению трещин при термическом и механическом нагружении образцов, повышали термостойкость, жаростойкость, твердость покрытия, а также способствовали сохранению чёрного цвета, что важно при эксплуатации таких материалов в экстремальных условиях. Полученное стеклокерамическое покрытие может использоваться в химической, аэрокосмической, металлургической отрасли и электронике для защиты графита от выгорания, а корунда от эрозии.

Список литературы:

1. Аппен А.А. Температурустойчивые неорганические покрытия. Jl. «Химия». 1976. -296 с.
2. Andrievski R.A. The-state-of-the-art of nanostructured high melting point compound-based materials. // Nanostructured Materials. Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherlands / G.M. Chow and N.L.Noskova (eds.). 1998. -P. 262-282.
3. Баньковская И.Б., Сазонова М.В., Антонова Е.А. Состав для покрытия. А.с. 1331846 СССР // Б.И. 1987. №31.
4. Мосин О.В. Шунгит – природный нанотехнологический материал – Nano News Net www.nanonewsnet.ru/articles/16 мая 2008/shungit-prirodnyi-nanotekhnologicheskii-material.
5. Т.М. Ульянова, Н.П. Крутько, Л.В. Титова Процессы формирования и твердофазного взаимодействия оксидов в наноструктурных волокнах и порошках // Сб. научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах» 2011, Минск: Изд. центр БГУ. -С. 67-72.