

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **56, №4, 2003** Химический журнал Армении

УДК 553.637 : 666.01.113

СТЕКЛОСИЛИЦИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Г. А. КРАВЕЦКИЙ, А. Г. АМБАРЦУМЯН и В. В. РОДИОНОВА

Научно-производственное предприятие Материаловедения, Ереван

ФГУП НИИГрафит, Москва

Поступило 15 VI 2003

Для повышения надежности работы и жаростойкости углеродных силицированных материалов, образующих при их изготовлении неплотную и несплошную карбидную пленку, разработано шликерное покрытие, обеспечивающее своеобразное залечивание дискретных участков силицированной поверхности при температуре до 1500°C

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Уникальные свойства графитовых материалов (высокая стойкость к «тепловым» ударам, обусловленная низким коэффициентом термического расширения, химическая инертность в агрессивных средах, низкая плотность, рост прочности с ростом температуры) позволяют широко использовать изделия из графита в различных областях техники (черная и цветная металлургия, машиностроение, авиационная и космическая техника). Существенным недостатком углеродных материалов является их окисление при нагреве в кислородсодержащих газовых средах, начиная с 800°C. Для защиты от окисления используются методы объемной и поверхностной защиты.

Однако применяемые методы поверхностной защиты либо экологически опасны (шум, запыленность) и не обеспечивают газоплотности покрытия (плазменное напыление), либо требуют сложного оборудования с использованием токсичных хлорсодержащих веществ, а также тщательного соблюдения технологических параметров процесса (температуры и равномерности подвода газовых компонентов по всей площади покрываемой детали), что имеет место при газофазном осаждении покрытий (CVD-процесс). Новейшие методы нанесения покрытий (электронно-лучевое, ионно-плазменное) могут быть применены для деталей небольших размеров; толщина покрытия при этом не превышает 10-20 мкм. Объемная защита углеродных

материалов (силицирование, боросилицирование) при качественном ведении процесса с образованием поверхностной оксикарбидной пленки обеспечивает защиту деталей вплоть до температуры 1200°C. Однако из-за неравномерности пористой структуры углеродных материалов, особенно углерод-углеродных, оксикарбидная пленка образуется не на всей поверхности. В результате при нагреве силицированных деталей на воздухе образуются локальные незащищенные участки, через которые происходит разрушение деталей. Следует отметить, что в случае нагрева силицированных и боросилицированных деталей на воздухе скорость их окисления в 3-5 раз ниже, чем у несилицированных углеродных материалов.

В НИИГрафите совместно с Институтом химии силикатов РАН и Научно-производственным предприятием Материаловедения (НППМ) РА разработано стеклосилицидное покрытие, предназначенное для защиты как чисто углеродных, так и боросилицированных и силицированных материалов, в том числе и композиционных углерод-углеродных. Покрытие предназначено для защиты углеродных деталей при их нагреве до 1500-1600°C в воздушной атмосфере и при небольшом разрежении в струе диссоциированного воздуха.

Исходные материалы

Покрытие получают по порошково-обжиговой технологии в среде аргона или на воздухе. Толщина покрытия 0,2-0,3 мм. Исходные компоненты – тонкодисперсные порошки борокремнеземного стекла, легированного оксидом алюминия, и дисилицида молибдена (MoSi_2).

Дисилицид молибдена. Известно, что из всех бескислородных тугоплавких соединений дисилицид молибдена имеет самую высокую жаростойкость в воздушной атмосфере вплоть до 1700°C. Высокая жаростойкость обусловлена наличием газонепроницаемой, прочно удерживающейся на его поверхности, стекловидной пленки, которая образуется в воздушной атмосфере, начиная с 1100-1200°C и состоит, в основном, из кремнезема. Наиболее благоприятным диапазоном температуры для использования дисилицида молибдена в качестве жаростойкого соединения является интервал 1300-1700°C. Толщина пленки кремнезема после выдержки в течение 2000 ч при температуре 1300°C на воздухе 0,02-0,03 мм, а после 3000 ч при 1700°C – 0,05-0,1 мм [1,2]. Тонкие пленки на дисилициде молибдена, в отличие от пленок толщиной более 0,05 мм, устойчивы к кристаллизации.

В системе Mo-Si, кроме MoSi_2 , имеются соединения: Mo_3Si , Mo_3Si_2 , Mo_5Si_3 , $\text{MoSi}_{0,65}$ – по тугоплавкости близкие к MoSi_2 . Особенно это касается соединения Mo_5Si_3 [1]. Факт отличного сосуществования при высоких температурах дисилицида молибдена с кремнеземной пленкой подтверждает целесообразность выбора направления синтеза жаростойких покрытий на основе кремнезема (SiO_2) и дисилицида молибдена.

Выбор количественного соотношения $\text{MoSi}_2\text{:SiO}_2$ обусловлен следующими причинами. С увеличением содержания дисилицида молибдена в покрытии увеличивается его жаростойкость и тугоплавкость. Поэтому целесообразно введение максимально возможного количества дисилицида молибдена в покрытие. Однако при содержании его в покрытии более 50% существенно затрудняется остекловывание покрытия, что ухудшает его жаростойкость и снижает герметичность, т.к. образуется пористый «спек», а не тугоплавкое стекло. Уменьшение количества дисилицида молибдена улучшает формируемость покрытия, одновременно снижая его тугоплавкость. Содержание дисилицида молибдена в покрытии в пределах 50 масс. % обеспечивает возможность эксплуатации покрытия в пределах 1500-1600°C.

Кремнеземное стекло (некристаллический кремнезем) может быть получено в различных состояниях, резко отличающихся по плотности, что позволяет рассматривать их как своеобразные модификации. Модификационные превращения кремнезема, происходящие в процессе термообработки, как правило, неблагоприятно отражаются на структуре и свойствах (особенно на термическом расширении) материала покрытия. Для предотвращения превращений для синтеза покрытий необходимо применять легирование кремнеземных стекол.

Исследование большого количества стекол разных типов показало, что в качестве стекломатрицы наиболее эффективными являются бесщелочные борокремнеземные стекла, легированные небольшим количеством оксида алюминия. Содержание оксида бора в них не должно превышать 20 масс. %. Чем выше температура эксплуатации покрытия, тем меньшее количество оксида бора оно должно содержать. В воздушной атмосфере покрытие хорошо формируется при содержании оксида бора ≥ 5 масс.%. В среде аргона покрытие формируется при минимальном содержании $\text{B}_2\text{O}_3 \geq 10$ масс. %. Одним из путей уменьшения содержания оксида бора < 10 масс. % является повышение температуры термообработки покрытия при сужении интервала изменения температуры термообработки.

Присутствие в стекле элементов первой и второй групп, а также элементов группы железа из-за их интенсивного взаимодействия с дисилицидом молибдена резко снижает жаростойкость покрытия и нередко приводит к его разрушению.

Оксиды бора и алюминия в стекле уменьшают кристаллизационную способность диоксида кремния, уменьшают структурированность образуемого стекла, делают его более стабильным по свойствам и технологичным при изготовлении.

При взаимодействии дисилицида молибдена с оксидом бора образуются тугоплавкие бориды молибдена, повышающие тугоплавкость покрытия. Кроме того, легирование оксидами бора и алюминия способствует уменьшению термического расширения материала покрытия до значений, близких к силицированным углеродным материалам, что повышает стойкость покрытия к

«тепловым» ударам. Добавление оксида алюминия благоприятно сказывается на понижении вязкости покрытия при высоких ($\sim 1500^{\circ}\text{C}$) температурах, а это замедляет эрозию материала покрытия в высокоскоростных и высокотемпературных воздушных потоках. Однако увеличение содержания оксида алюминия >3 масс. % приводит к образованию легкоплавкой $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ эвтектике, снижающей тугоплавкость образующегося покрытия.

Технологический процесс варки стекла разработан в Научно-производственном предприятии Материаловедения (НППМ) РА А.Г.Амбарцумяном. Технология модифицирована применительно к промышленному выпуску в электропечах («гарнисажная» плавка). В качестве исходных компонентов при приготовлении стекла используются недефицитные порошки, выпускаемые отечественной промышленностью: кварцевый песок, борная кислота, гидрат окиси алюминия, дисилицид молибдена; термообработку проводят в атмосфере аргона марки А.

Полученные результаты и их обсуждение

Процесс образования покрытия происходит следующим образом. В процессе остекловывания в инертной атмосфере при повышенных температурах окислительные процессы в покрытии осуществляются только за счет кислорода расплава. При нагреве до температуры $1300-1500^{\circ}\text{C}$ происходит частичное окисление дисилицида молибдена с образованием на поверхности зерен дисилицида молибдена пленок диоксида кремния. Стеклообразные составляющие, находясь при формировании покрытия на низком уровне вязкости, взаимно диффундируют и образуют жаростойкую стеклообразную матрицу с частичками дисилицида молибдена в кремнеземной или боридной оболочке, равномерно распределенными в стеклообразной массе. Кроме того, происходит легирование диоксида кремния за счет частичного растворения в нем дисилицида молибдена.

Образование переходного слоя на границе «покрытие-основа» с монотонно изменяющимся составом приводит к повышению прочности сцепления покрытия с углеродной основой. Для исследования свойств материала покрытия образцы изготавливались из смеси порошков боросиликатного стекла и дисилицида молибдена методом горячего прессования. Открытая пористость покрытия определялась методом гидростатического взвешивания. Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определялся на кварцевом dilatометре Ульбреха, а вязкость – методом вдавливания. В таблице приведены свойства одного из покрытий – М-46, в котором содержание кремнеземного стекла – 46 масс.%. Термостойкость определялась методом сбрасывания в воду разогретого образца, до образования микротрещин.

Свойства стеклосилицидного покрытия М-46

Свойства	Единица измерения	Температура, °C	Значение
αПлотность	г/см ³	20°C	2,9
Открытая пористость	%	20°C	1,21
ТКЛР*	1/Кх10 ⁻⁶	50 – 650	4,03
		20 – 1000	3,75
		20 – 1200	4,05
		20 – 1300	4,00
Вязкость lg(	(Па сек)	1016	7,29
		1106	6,76
		1310	5,35
		1507	4,69
Термостойкость	°C		20 – 1500
Прочность на изгиб	МПа	20°C	9,33±0,25
Электросопротивление	Ом·м	20°C	10 ⁴
Теплопроводность	Вт/мК	20°C	1,72

При температуре 1370°C происходит размягчение покрытия.

Окислительная стойкость на спокойном воздухе графитовых силицированных образцов со стеклосилицидным покрытием. При температуре испытания 1500°C, числе теплосмен в интервале температур 20-1500°C в количестве 50 и суммарном времени испытания в течение 20 ч убыли массы образца не наблюдалось, а привес составил 0,14-0,6%. При температуре испытания 1500°C в непрерывном режиме не наблюдалось убыли массы образца в течение 1000 ч (данные ИХС). Максимальная температура эксплуатации силицированных образцов с покрытием М-46 на спокойном воздухе – 1600°C.

Исследованиями окислительной стойкости установлено, что лимитирующей стадией, определяющей ресурс работы покрытия до температуры 1500°C, является испарение оксидов бора. Применение малоборного стекла по сравнению с используемым в настоящее время боросиликатным стеклом с содержанием оксида бора до 18-20% существенно увеличивает ресурс работы деталей с покрытием и повышает максимальную температуру эксплуатации на 50-80°C.

Основным преимуществом такого стеклосилицидного покрытия является его высокая стойкость к тепловым ударам. Это объясняется тем, что, помимо хорошего совпадения ТКЛР покрытия и подложки, материал покрытия при температуре выше 1200°C находится в вязкопластичном состоянии, приводящем к релаксации возникающих термических напряжений. Кроме того, вязкопластичное состояние покрытия обеспечивает в некоторой степени самозалечивание мелких дефектов, возникающих в покрытии в условиях эксплуатации.

Образующееся покрытие обладает низкой теплопроводностью ($1,7 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 20°C) и хорошими электроизоляционными свойствами ($\rho=10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Водопоглощение образцов с покрытием после 3 недель испытаний более чем в 10 раз ниже, чем у образцов без покрытия (0,043 и 0,33%, соответственно). Прочность образцов с покрытием практически не отличается от прочности таковых без покрытия.

Разработанное покрытие обладает достаточно высокой окислительной стойкостью как при статических испытаниях на воздухе (1000 ч на воздухе при 1500°C), так и в потоке диссоциированного воздуха при небольшом разрежении ($0,1 \text{ атм}$).

Таким образом, мы пришли к выводу, что на основе высококремнеземистых стекол системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и дисилицида молибдена (MoSi_2) разработаны эрозионностойкие покрытия для графита и графитовых изделий. Свойства одного из них – М-46 приведены в таблице. Основными преимуществами стеклосилицидного покрытия являются: высокая температура эксплуатации (1500°C), высокая скорость релаксации напряжений при высоких температурах, близость ТКЛР покрытия и подложки, самозалечивание дефектов при эксплуатации, простота технологии (нанесение слоя шликерным способом), возможность нанесения на крупногабаритные детали и детали сложной конфигурации.

ԱՊԱՎԵՍԻԼԻՑԻԴԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐ

Գ. Ա. ԿՈՍՎԵՑԿԻ, Ա. Գ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ և Վ. Վ. ՌԱԴԻՈՆՈՎԱ

Միլիցիումացված ածխածնային նյութերի մինչև 1500°C ջերմաստիճանը աշխատանքային հոսալիությունը և ջերմակայունությունը բարձրացնելու համար մշակվել է շաղախային ծածկույթ, որը բաղկացած է բորասիլիկատային բարձր սիլիկահողային ապակուց և դիսիլիցիդ մոլիբդենից: Նրանց հակաօքսիդացման պաշտպանության համար հետազոտման արդյուքում առաջադրված է ծածկույթի բաղադրություն՝ բորասիլիկատային բարձր սիլիկահողային ապակու հիման վրա, դիսիլիցիդ մոլիբդենի ավելացմամբ:

GLASS-SILICIDE COATING

G. A. KRAWECKI, A. G. HAMBARDZUMYAN and V. V. RADIONOWA

For reliability growth of work and for rise of refractoriness of carbonic silicicated materials generating not compact and broken film the slip coating which assures singularity healing of silicicated surface discrete parts at the temperature 1500°C is developed. As a result of investigations the coating compositions on the base of borosilicate highsiliceous glasses with additions of molybdenum disilicide were proposed as the antioxygenic protection of silicicated carbonic materials at the temperature 1500°C.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Howard E. Goldstain, Laiser Db., Katvala V.* Borate Glasses, Structure, Proportions, Applications. Plenum Press NY and L., 1978, p. 623.
- [2] *Самсонов Г.В., Дворина Л.Д., Рудь Б.М.* Силициды. М., Металлургия, 1979, с. 177.
- [3] *Самсонов Г.В.* Силициды и их использование в технике. Киев, Изд АН УССР, 1989, с. 81, 182.