

**ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛОСИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ**

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

Научно-производственное предприятие материаловедения, Ереван
ФГУП НИИГрафит, Москва

Поступило 15 VI 2003

Разработано стеклосилицидное покрытие на основе высококремнеземистого боросиликатного стекла и дисилицида молибдена, предназначенное для защиты как чисто углеродных, так и силицированных материалов, в том числе и композиционных углерод-углеродных. Изделия с таким покрытием могут эксплуатироваться при температуре 1500-1600°C в воздушной атмосфере, а также при небольшом разрежении в струе диссоциированного воздуха.

Рис. 2, библ. ссылок 1.

Ранее нами сообщалось о разработке стеклосилицидного покрытия на основе боросиликатного стекла и дисилицида молибдена, предназначенного для защиты как чисто углеродных, так и силицированных материалов, в том числе и композиционных углерод-углеродных [1]. В процессе исследования стеклосилицидного покрытия М-46 установлен эффект «кипения» покрытия на материале «Гравимол» при температурах, превышающих 1500°C. Настоящая работа посвящена выяснению причин этого «кипения» и определению путей его устранения.

* «Гравимол» — углерод-углеродный материал на основе углеродной ткани марок «ТГН-2М или «ТКК» и имеет следующие свойства: прочность, $г/см^2$ — 1,85; прочность МПА на изгиб — 100, растяжение — 35-50, сдвиг — 20; модуль упругости, ГПА — 25; коэффициент теплопроводности, Вт/м.к. — 25, ТКЛР (20-2000°C) $\alpha 10^6$, 1/К-3-5; работоспособность материала в вакууме, °C ≤ 2000.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Покрyтия М-46 испытывались на высокочастотном, безэлектродном плазмотроне «ВГУ-2» при давлении $P=0,1-0,9$ атм, скорости потока 130-205 м/с в температурном интервале $T_w = 1000-2000^\circ\text{C}$. Исследуемые образцы из материалов «Гравимол» (силицированные и боросилицированные) с покрытием М-46 имели форму дисков диаметром 30 мм и толщиной 4 мм. В результате взаимодействия дозвуковых струй диссоциированного воздуха с покрытием М-46 происходит его деградация, проявляющаяся в изменении оптических свойств, химического состава и образовании пор в покрытии. При давлении 0,1 атм и температуре поверхности 1000-1500°C скорость уноса массы слабо меняется с температурой и составляет $\sim 10^{-5}$ кг/м²·с. На рис. 1 представлено изменение скорости уноса массы образцов из материала «Гравимол» без покрытия (1) и с покрытием М-46. Из графиков следует, что покрытие М-46 в диссоциированном потоке воздуха работоспособно до 1480°C, а скорость уноса материала «Гравимол» с покрытием в 15 раз ниже, чем у материала «Гравимол» без покрытия.

Попытки поднять температуру поверхности выше 1500-1510°C приводят к резкому неконтролируемому повышению температуры $\sim$ до 2000°C. После 2-3 мин бурного газовыделения из объема расплавленного покрытия температура снижается $\sim$ до 1500°C и «кипение» прекращается (рис. 2) При циклических испытаниях «кипение» имеет место только на I цикле; при последующих испытаниях эффекта повышения температуры не наблюдается.

Для выявления механизма «кипения» покрытия М-46 проведены эксперименты в высокотемпературных потоках воздуха и азота как в диссоциированном виде ($P = 0,1$ атм), так и при отсутствии диссоциации ($P = 0,9$ атм). Обнаружено, что в азотной струе эффект «кипения» не наблюдается при нагреве до 1900°C (при температуре $>1900^\circ\text{C}$ опыты не проводились). При этом весовой унос при давлении 0,1 атм несколько выше, чем при 0,9 атм, что указывает на то, что основным механизмом уноса массы в этом случае является испарение стекла.

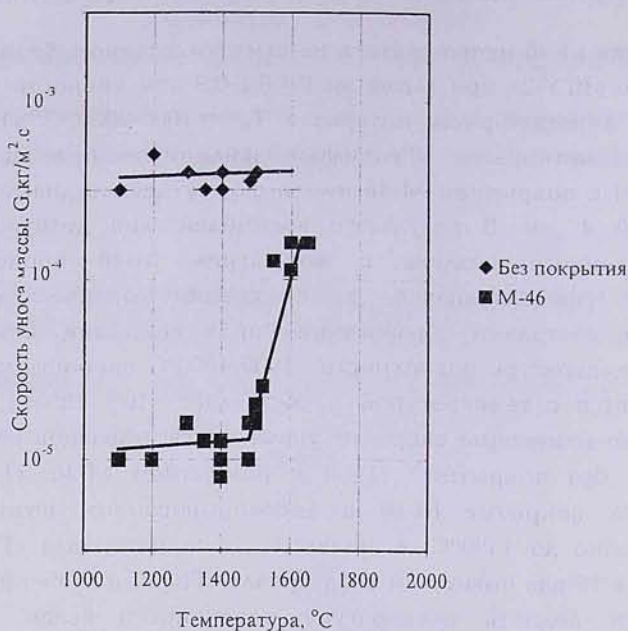


Рис. 1. Изменение скорости уноса массы образцов из материала «Гравимол» без покрытия и с защитными покрытиями в зависимости от температуры на поверхности образца.

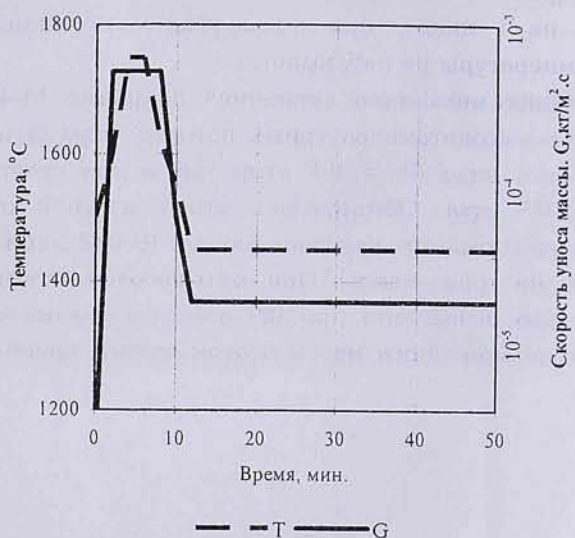


Рис. 2. Поведение образцов с покрытием М-46 в диссоциированном потоке воздуха при температуре выше 1500 °C (эффект «кипения»).

Спектральное исследование пограничного слоя на образцах при 1000-1500°C показало, что в азотной струе линии Мо в излучении пограничного слоя отсутствуют, в то время как при обтекании диссоциированным воздухом интенсивные линии молибдена наблюдаются во всем исследуемом интервале температур поверхности. Эффект «кипения» покрытия М-46 не был обнаружен и при испытании в воздушной струе при давлении 0,9 атм, когда пограничный слой является равновесным и атомарный кислород у поверхности практически отсутствует. Контрольные опыты с боросиликатным покрытием, не содержащим дисилицид молибдена, также показали отсутствие «кипения» как в азотной, так и в воздушной струе при всех давлениях. Таким образом, эффект «кипения» покрытия обусловлен экзотермической реакцией взаимодействия дисилицида молибдена с атомарным кислородом, содержащимся в набегающем потоке. Это предположение подтверждает и тот факт, что покрытие с «тыльной» стороны, не взаимодействующее с атомарным кислородом, сохранило свою структуру и газопроницаемость такими же, как и у исходных образцов до испытания. Для выяснения влияния различных подложек на окислительную стойкость образцов с покрытием были проведены испытания четырех образцов из материала «Гравимол» без покрытия после силицирования и боросилицирования, а также силицированные и боросилицированные образцы с покрытием М-46 (1 цикл испытания 10 мин). Давление газовой воздушной струи — 0,3 атм, температура испытания — 1480°C. В результате испытания установлено, что скорость уноса массы ($кг/м^2 \cdot с$) для боросилицированного материала «Гравимол» без покрытия — $12,0 \cdot 10^{-5}$, для силицированного материала «Гравимол» без покрытия — $3,2 \cdot 10^{-5}$, для силицированного материала «Гравимол» с покрытием М-46 — $1,1 \cdot 10^{-5}$.

В процессе испытаний была сделана попытка оценить влияние воздействия на образцы с покрытием М-46 высокотемпературного потока воздушной плазмы на прочность материала подложки. Образцы из силицированного графита $\varnothing 90 \times 10$ с покрытием М-46 испытывались на установке «ВГУ-3». После испытания при температуре 1480-1500°C в течение 10, 20 и 30 десятиминутных циклов определяли прочность при изгибе на трех вырезанных из модели образцах, а также проводили металлографический анализ материала с покрытием. В результате металлографического анализа установлено, что покрытие сохранилось на всех испытанных образцах. После 30 циклов испытания толщина покрытия составляла 80-110 мкм. Во всех случаях следов эрозии основного материала под покрытием не обнаружено. Прочность при изгибе составила после 10 циклов — 4,5, после 20 циклов — 5,5, после 30 циклов — 4,5 $кгс/мм^2$. Прочность исходного силицированного графита — $5 \pm 0,3 кгс/мм^2$.

Таким образом, покрытие М-46 сохранило свои защитные свойства после 30 циклов испытаний. Прочность при изгибе образцов, вырезанных из деталей, прошедших испытания, находится на уровне величин, характерных для исходного силицированного материала. В результате исследований механизм взаимодействия образцов силицированных и боросилицированных материалов с покрытием М-46 с потоком диссоциированного воздуха можно представить следующим образом.

При достаточно низких температурах эксплуатации ($1000-1300^{\circ}\text{C}$) разрушение (унос) покрытия происходит за счет испарения оксидов кремния и бора. При повышении температуры происходит уменьшение вязкости материала покрытия, что приводит к «пробулькиванию» газовых включений, находящихся под покрытием в углеродной подложке. При дальнейшем повышении температуры в объеме покрытия происходит экзотермическая реакция окисления дисилицида молибдена атомарным кислородом (на «спокойном» воздухе экзотермической реакции не наблюдается). Эта реакция сопровождается кратковременным повышением температуры образца до $1800-2000^{\circ}\text{C}$. Температура начала «кипения» зависит как от интенсивности «пробулькивания», обусловленной особенностями пористой структуры материала подложки, так и от вязкости расплава, на величину которой, с одной стороны, существенно влияет температура и количество бора в стекле, а с другой — общее содержание твердых частиц в стекле.

Исходя из предложенного механизма повысить температуру эксплуатации покрытия можно уменьшением или заменой дисилицида молибдена другими высокотемпературными наполнителями, например, оксидами гафния и иттрия, что исключает протекание экзотермической реакции при температурах выше 1500°C ; поверхностным уплотнением или уменьшением пористости подложки, что подавляет процесс дегазации подложки при изготовлении и эксплуатации образцов с покрытием; вакуумной дегазацией подложки в процессе нанесения шликерного покрытия; уменьшением или устранением легкоплавких соединений бора в углеродных подложках.

Таким образом, стеклосилицидное покрытие, нанесенное на графитовый материал «Гравимол», успешно защищает последний до температуры 1500°C . Выше этой температуры покрытие начинает «кипеть», что является результатом экзотермической реакции между кислородом и дисилицидмолибденовым покрытием. Намечены пути повышения рабочей температуры стеклосилицидного покрытия.

**ԱՊԱԿԵՍԻԼԻՅԻԳԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐԻ ԳՈՐԾԵԼԱԿԵՐՊԸ ՏԱՐՔԵՐ
ԳԱՋԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐՈՒՄ ԲԱՐՁՐ ԶԵՐՄԱՍԻՃԱՆՆԵՐԻ ՏԱԿ**

Գ. Ա. ԿՐԱՎԵՏԿԻ, Ա. Գ. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Վ. Ի. ԿՈՍՏԻԿՈՎ և Վ. Վ. ՌԱԴԻՈՆՈՎԱ

Մշակվել է ապակեսիլիցիդային ծածկույթի բաղադրություն՝ բորասիլիկատային ապակու և դիսիլիցիդ մոլիբդենի հիման վրա, որը նախատեսում է մաքուր ածխածնային սիլիցիումացված, ինչպես նաև ածխածին-ածխածնային կոմպոզիցիոն նյութերի պաշտպանություն համար:

**BEHAVIOUR OF GLASS-SILICIDE COVERINGS AT THE HIGH
TEMPERATURE IN DIFFERENT GAS MEDIUMS**

**G. A. KRAVETSKIY, A. G. HAMBARDZUMYAN,
V. I. KOSTIKOV and V. V. RODIONOVA**

Developed glass-silicide covering on the base of borosilicate glass and disilicide molybdenum. This covering is destined for protection of pure carbon as well as for silicated materials including composition carbon-carbon materials. The wires with such coverings can be exploited at the temperature 1500-1600°C in air atmosphere and in weak rarefied dissociated air stream. The behavior of protective coverings made from the glasses of the Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 system and molybdenum disilicide is considered at high temperature in different gaseous atmosphere. These investigations shown that at temperature 1500°C protective coverings begin "to boil", what causes exothermal interaction between oxygen and molybdenum disilicate. The possibilities to rise working temperature of the protective coverings (decrease of amount of molybdenum disilicide, or substitute it for other substance, the suitable treatment of undercoat leading to increase of their density) are noted.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кравецкий Г.А., Амбарцумян А.Г., Радионова В.В. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 34.