

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
КОМПОЗИЦИИ Si–B₄C–ZrB₂© 2019 г. А. Н. Николаев¹, И. Б. Баньковская¹, *, К. Э. Пугачев¹, Д. В. Коловертнов¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

*e-mail: inbankov@isc1.nw.ru

Поступила в редакцию 15.02.2018 г.

После доработки 12.11.2018 г.

Принята к публикации 05.12.2018 г.

В работе рассмотрено влияние волокон оксида алюминия и наноразмерных частиц графита на морфологию и твердость покрытий на основе композиции кремний–карбид бора–диборид циркония, термообработанных в воздушной атмосфере.

Ключевые слова: кремний, карбид бора, диборид циркония, волокнистый оксид алюминия, графит, жаростойкие покрытия, стеклообразующий расплав, атомно-силовая микроскопия, метод Персоза

DOI: 10.1134/S0132665119020100

ВВЕДЕНИЕ

В современной технике множество процессов происходит под воздействием высоких температур. Для повышения жаростойкости высокотемпературных материалов используют методы ламинирования [1] и легирования [2–4]. Для улучшения механических свойств в состав керамики вводят спекающие добавки [5, 6], используют искровое плазменное спекание и горячее прессование. В отличие от перечисленных методов получения высокотемпературных материалов, в данной работе выбрана наиболее простая технология получения материалов.

Работа является продолжением ранее проведенных исследований [7, 8], где в качестве исходных компонентов использовали бор- и кремнийсодержащие соединения, которые при окислении на воздухе при высоких температурах формируют стеклообразующий расплав, обеспечивающий капсулирование исходных компонентов. Показано, что покрытия состава ZrB₂–Si с добавками упрочняющих волокон Al₂O₃ сохраняют жаростойкость до температуры 1400°C. Такие покрытия могут применяться для защиты графитовых тиглей, используемых при выплавке металлов, графитовых электродов, нагревательных элементов для электрических печей.

Авторы работы [9] для синтеза боросиликатного керамического композита TiB₂–SiC–Ni используют горячее прессование. Увеличение времени и температуры спекания повышает механическую прочность образцов. Данный метод является технически сложным. В [10] рассмотрен синтез высокотемпературных материалов и покрытий на основе Si и B₂O₃, формируемых в интервале температур 1350–1450°C. Синтез материалов проводят *in situ* без использования сложных методов, однако в данном случае требуется предварительная варка стекла.

Таблица 1. Составы исследованных композиций (по синтезу)

Номер состава	Содержание, мас. %				
	Si	ZrB ₂	B ₄ C	Al ₂ O ₃	Графит
1	70	20	10	–	–
2	59.5	17	8.5	15	–
3	66.5	19	9.5	–	5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе покрытие получали суспензионно-обжиговым методом и наносили на графит марки ГМЗ пористостью 20%, и на высокоглиноземную керамику (ВГК). Состав исследованных образцов представлен в табл. 1. Образцы подвергали термообработке при неизотермическом (500–1300°C с шагом в 200°C, время выдержки образцов в печи 15 мин) и изотермическом (при постоянной температуре 1000, 1200, 1300°C и разным времени выдержки, суммарное время – 90 мин) режимах.

При проведении термогравиметрического анализа образцов графита с покрытиями установили, что независимо от количества введенного модификатора и его вида обеспечивается хорошая защита графита от выгорания, несмотря на термоциклирование.

Максимальный прирост массы наблюдается в температурном интервале 500–700°C (в основном за счет окисления ZrB₂), последующее изменение массы связано с частичным выгоранием графита и дальнейшим “залечиванием” поверхности покрытия. Величина прироста массы образцов графита с покрытиями в температурном интервале 1000–1300°C составляет 8 мг/см², для ВГК – 14 мг/см².

В качестве модификаторов использовали наноразмерный графит и волокна оксида алюминия, синтезированные темплатным методом [11].

На рис. 1 представлены образцы с покрытиями. Более детально морфологию поверхности покрытий на графите изучали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) марки NTEGRA (рис. 2). Замечена неоднородность поверхности образцов – имеются как остеклованные гладкие участки, так и участки с отчетливо видимыми отдельными кристаллами.

ИЗМЕРЕНИЕ ТВЕРДОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Измерения проводили с помощью метода Персона. Сущность метода заключается в определении времени, в течение которого амплитуда затухающих колебаний маятни-

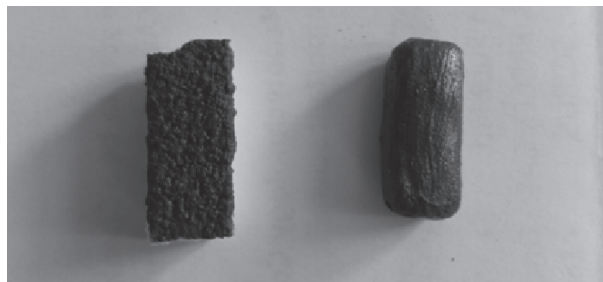


Рис. 1. Покрытие состава 2 на поверхности ВГК (слева) и графита (справа) после термообработки 1300°C 90 мин (×2).

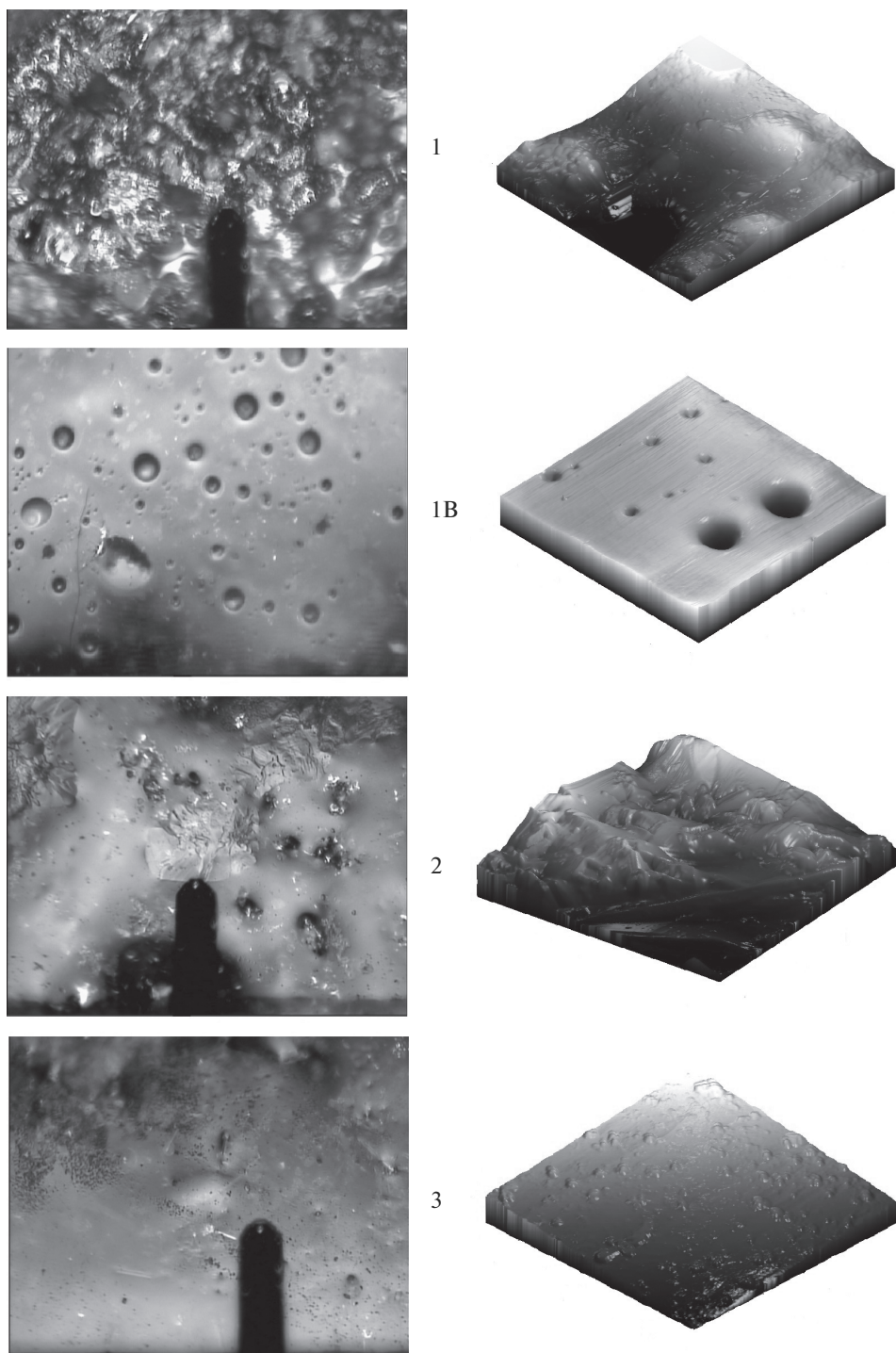


Рис. 2. Оптическое изображение (слева); (ширина кантилевера 35 мкм) и АСМ-изображение (справа); (30×30 мкм) поверхности покрытий на графите составов 1, 2, 3 (табл. 1). *1, 2, 3 – наружная сторона поверхности, 1В – внутренняя сторона поверхности.

Таблица 2. Расчетные величины твердости исследуемых образцов

Номер опыта	Расчетная величина твердости испытуемого образца, отн.ед.		
	пластинка с покрытием Si–B ₄ C–ZrB ₂	пластинка с покрытием Si–B ₄ C–ZrB ₂ + 15% волокон Al ₂ O ₃	пластинка с покрытием Si–B ₄ C–ZrB ₂ + 5% графита
1	0.67	0.82	0.73
2	0.61	0.80	0.74
3	0.76	0.80	0.80
Среднее значение	0.68	0.81	0.76

ка, помещенного на исследуемое покрытие, уменьшается на заданную величину (ГОСТ Р 52166-2003).

Измеряли твердость трех графитовых пластинок, покрытых составами: 1, 2 и 3. (табл. 1). Покрытия на пластинках формировали в печи, разогретой до 1000°C с дальнейшим нагреванием до 1300°C и выдержкой 15 мин. Размеры пластин без покрытия составляли: 2.5 × 16.5 × 60.5 мм. Толщина основного слоя, подлежащего измерению – 0.7 мм. Удельная толщина покрытия, нанесенного на пластинки, была 80–100 мг/см².

Формула расчета твердости: $H = t_0/t_k = tN_0/tN_k = N_0/N_k$, где t_0 – время затухания колебаний маятника на испытуемом покрытии, (с); t_k – время затухания колебаний маятника на стеклянной пластинке, (с); t – средний период колебаний маятника, (с) (для используемого маятника $t = 1$ с); N_0 – число колебаний маятника на испытуемом образце, (ед.); N_k – число колебаний маятника на контрольной пластине (в результате измерения получено среднее значение 428 ед.).

Пластинка с покрытием, в состав которого входит 15% волокон оксида алюминия, имеет большую, по сравнению с остальными, твердость (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены прочно сцепленные покрытия на подложках из графита и ВГК, на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной волокнами Al₂O₃ и порошком графита. Определена морфология поверхности покрытий при разных увеличениях и установлена их гетерогенная структура. Подложка из графита повышает температуру формирования покрытия и способствует большему остекловыванию его внутренней поверхности. Микроскопическое исследование (на АСМ и оптическом микроскопе) показало, что поверхность образцов неоднородная: существуют как гладкие участки, так и те, на которых отчетливо видны отдельные кристаллы. Установлено, что введение волокон оксида алюминия и графита повышает твердость синтезируемого покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhihui Lu, Dongliang Jiang, Jingxian Zhang. ZrB₂–SiC laminated ceramic composites // Journal of the European Ceramic Society. № 32. 2012. С. 1435–1439.
2. Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Brown P.M., Lee W.E. Thermal properties of La₂O₃-doped ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics // J. European Ceramic Society. № 33. 2013. С. 3467–3472.
3. Grigoriev O.N., Galanov B.A., Lavrenko V.A. Oxidation of ZrB₂–SiC–ZrSi₂ ceramics in oxygen // J. European Ceramic Society. № 30. 2010. С. 2397–2405.
4. Gonzalez-Julian J., Cedillos-Barraza O., Doring S., Nolte S. Omar Cedillos-Barraza, Sven Doring, Stefan Nolte Enhanced oxidation resistance of ZrB₂/SiC composite through in situ reaction of gadolinium oxide in patterned surface cavities // J. European Ceramic Society 2014. № 34. С. 4157–66.

5. *Перевислов С.Н.* Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения // Автореферат Дисс. ... докт. техн. наук. СПб, 2018.
6. *Лысенков А.С.* Конструкционная керамика на основе нитрида кремния с добавкой алюминатов кальция // Автореферат Дисс. ... докт. техн. наук. Москва, 2014.
7. *Баньковская И.Б., Николаев А.Н., Коловертнов Д.В., Полякова И.Г.* Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции кремний–карбид бора–борид циркония–оксид алюминия // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 509–515.
8. *Баньковская И.Б., Семов М.П., Лапшин А.Е., Костырева Т.Г.* Нанотехнология капсулирования борида циркония при формировании жаростойких покрытий // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31. № 4. С. 581–588.
9. *Zhao G., Huang C., He N., Liu H.* Mechanical properties, strengthening and toughening mechanisms of reactive-hot-pressed TiB_2 -SiC-Ni ceramic composites // J. Ceramic Science and Technology. 2017. V. 08[2]. P. 233–242.
10. *Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А.* Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и технологии: юбил. науч.-технич. сб. Под общ. ред. Каблова Е.Н., 2017. Москва, ВИАМ С. 329–343.
11. *Ulyanova T.M., Krut'ko N.P.* Nanoparticle formation in the synthesis of nanostructured fibers and powders of refractory oxides // International J. Nanotechnology. 2006. V. 3. № 1. P. 47–56.