
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $\text{Si}-\text{B}_4\text{C}-\text{ZrB}_2-\text{ZrO}_2$

© 2020 г. А. Н. Николаев¹, И. Б. Баньковская¹, *, Д. В. Коловертнов¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступила в редакцию 25.02.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Проведено исследование влияния наноразмерных частиц диоксида циркония на свойства жаростойкого покрытия, синтезируемого суспензионно-обжиговым методом на основе композиции кремний–карбид бора–дборид циркония. Изучена жаростойкость покрытий на подложках из графита и высокоглиноземной керамики, определен фазовый состав, морфология, твердость и электросопротивление покрытий.

Ключевые слова: кремний, карбид бора, борид циркония, диоксид циркония, жаростойкое покрытие, стеклообразующий расплав, жаростойкость

DOI: 10.31857/S0132665120060189

ВВЕДЕНИЕ

Развитие металлургии, энергетики, радиотехники, микроэлектроники, космонавтики и авиастроения связано с решением задачи создания новых материалов конструкционного назначения для работы в экстремальных условиях — при высоких температурах, в агрессивных средах и при эрозионных воздействиях. В связи с этим поставлена задача — получить новые материалы с улучшенными свойствами.

В последние несколько лет тугоплавкие бориды, карбиды, нитриды широко используются как диффузионные барьеры в многослойных кремниевых интегральных схемах. Применение тугоплавких соединений в микроэлектронике позволяет получить тонкопленочные резисторы прецизионного класса с комплексом различных химических и физических свойств [1].

Высокоогнеупорные оксиды широко применяются в теплоизоляционных и теплозащитных покрытиях. Это обусловлено низкой теплопроводностью, жаростойкостью, химической инертностью большинства оксидов, их доступностью и дешевизной. В последнее время достигнуто существенное повышение их сопротивления термическому удару. Наиболее низкую теплопроводность в широком интервале температур имеют диоксиды циркония. Потери массы вследствие испарения, особенно из тонких покрытий и пористых материалов с высокой удельной поверхностью, ограничивает срок их службы. Наиболее низкой испаряемостью в вакууме при высоких температурах обладают оксиды циркония и тория.

Реализация многих современных микротехнологий и нанотехнологий связана с использованием композиционных порошков, представляющих собой частицы с модифицированной поверхностью. При этом в качестве исходных порошков могут использоваться материалы различной природы: металлы и оксиды [2]. В частности, чрезы-

чайно востребован диоксид циркония. Вещества на основе диоксида циркония обладают широким спектром полезных свойств, позволяющих использовать их в различных сферах науки и техники. Диоксид циркония, стабилизированный иттрием, благодаря высокой температуре плавления, фазовой стабильности, химической инертности, высокой твердости и ионной проводимости является не только востребованным термобарьерным и защитным материалом, но и чрезвычайно перспективен в качестве газочувствительного материала в химических сенсорах [3].

Повысить стойкость материалов к окислению можно различными способами. В работе [4] введение в состав добавок оксидов редкоземельных элементов позволило получить стекло с большей вязкостью, что в свою очередь понизило диффузию кислорода. В работе [5] изучено окисление керамики при добавлении силицидов. При введении такой добавки стойкость к окислению выше. В работе [6] рассматриваются многофазные керамические покрытия, которые были получены путем втирания различных порошков боридов (Zr, Hf, Ta) в поверхность графитовых пластин.

Армирование оксидов металлическими волокнами является одним из перспективных методов повышения прочности и термостойкости. Волокна увеличивают поверхностную энергию сопротивления распространению трещин при термическом нагружении, а также критическую степень деформации в момент разрушения. Это связано с ветвлением трещин в матрице, упруго-хрупким и пластическим деформированием волокон, приводящим к остановке трещин [7].

В работе [8] проводится исследование влияния волокон Hi-Nicalon SiC на HfB_2 в присутствии различных спекающих добавок, таких как Si_3N_4 или ZrSi_2 . Для формирования образцов используется метод искрового плазменного спекания. В результате исследований было показано, что волокна способствуют образованию колец HfC , которые увеличивают термостойкость системы.

В работе [9] исследована зависимость кинетики спекания искровой плазмой ультравысокотемпературной керамики. Установлено, что очистка исходного порошка ускоряет спекание искровой плазмой, уменьшает температуру спекания, а также способствует большей скорости усадки при более низкой температуре.

В настоящей работе, которая является продолжением ранее проведенных исследований [10, 11], покрытия синтезированы в воздушной среде, без использования дорогостоящего оборудования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия различных составов (табл. 1) наносили суспензионно-обжиговым методом на графит марки ГМЗ с целью его защиты от окисления и на высокоглиноземистую керамику (ВГК) для защиты от эрозии и придания темной окраски. Технологическая схема приготовления покрытий представлена в работе [12]. Она основана на приготовлении суспензии, содержащей исходные компоненты, нанесении на подложку из графита или ВГК слоя шликера, высушивания его и дальнейшего обжига при заданной температуре. В качестве связующего вещества при приготовлении шликера использовали двухпроцентный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы.

Наноразмерные частицы диоксида циркония были получены из волокон, синтезированных темплатным методом [13, 14]. Покрытия наносили до достижения удельной толщины $80\text{--}100\text{ мг/см}^2$.

В процессе обжига происходит формирование покрытий, сопровождающееся физическими и химическими процессами.

Обжиг проводили в печи с нагревателями из карбида кремния. Покрытия формировали и испытывали по различным режимам (неизотермическому, изотермическому и “сходящему”) и испытывали при температурах $1000, 1200, 1300^\circ\text{C}$ в течение 90 мин. Проводили по два параллельных опыта.

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
Диоксид циркония	ZrO ₂ стаб. Y ₂ O ₃	<0.071 мкм	–

В работе использовали следующие методы анализа: рентгенофазовый (РФА), дифференциально-термический (ДТА), термогравиметрический, а также определяли электросопротивление.

РФА проводили на установке ДРОН-2 с использованием CuK_α-излучения. Исследовали как порошкообразные образцы, так и поверхность покрытий на подложках (графит и ВГК). Для идентификации фаз использовали данные картотеки PDF-2: Si (75-0589), ZrB₂ (75-1050), ZrO₂ (Т) (80-0965), SiO₂ (82-1410).

ДТА проводили на приборе системы Paulik–Paulik–Erdey Q-1500С (МОМ, Венгрия): порошкообразные образцы исходных компонентов без добавок оксида алюминия нагревали от комнатной температуры до 1000°С со скоростью 10°С/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате взаимодействия исходных компонентов с кислородом из воздуха в интервале температур 500–1300°С формируется боркремнеземный стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные компоненты и препятствующий проникновению кислорода воздуха внутрь образца. Был использован “шадающий” режим формирования (20–1000°С, $v = 100^\circ\text{C}/\text{мин}$; 1000–1300°С, $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Из рис. 1 видно, что температуры максимальных эффектов, связанных с окислением карбида бора и диборида циркония – 640–690°С, а в интервале 300–400°С происходит окисление кремния, который покрывается оболочкой из диоксида кремния, которая тормозит дальнейшее окисление. При введении модифицирующих добавок ход кривой ДТА существенно не меняется. Аналогичные результаты по окислению порошка кремния получены в работе [15].

После проведения ДТА порошкообразных смесей исходного состава, исходного состава с добавлением 15% диоксида циркония и с добавлением шунгита при нагревании от 20 до 1000°С установлено наличие трех экзотермических эффектов (для кремния – 350°С, а для карбида бора и диборида циркония – 640–690°С).

После проведения ДТА образцы представляли собой два слоя: нижний – порошкообразный, верхний – остеклованный. Поверхностный слой находился в контакте с кислородом воздуха, что приводило к образованию стеклообразующего расплава, препятствующего проникновению кислорода к внутреннему слою.

Дифрактограммы I (без термообработки) и I идентичны, следовательно, термообработка до 1000°С не повлияла на фазовый состав (рис. 2).

Проведение РФА продуктов окисления порошков после ДТА показало наличие исходных компонентов – кремния и диборида циркония, а также диоксида циркония и шунгита при введении их в состав (рис. 3).

Основываясь на данных РФА и литературных данных, можно предположить протекание следующих реакций:



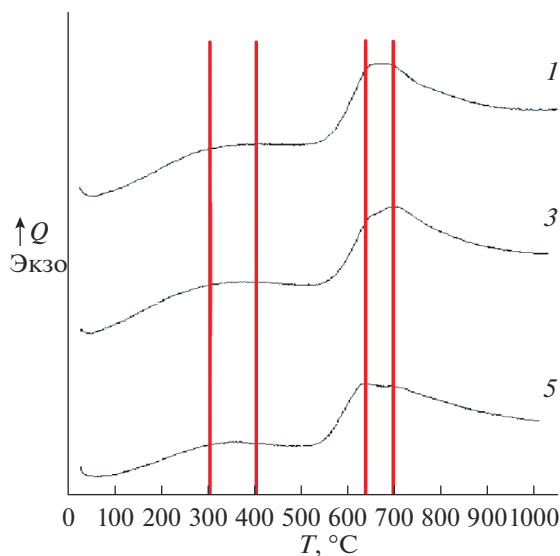
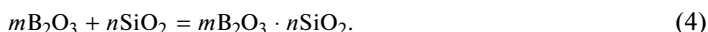


Рис. 1. Термическое поведение порошкообразных смесей составов 1, 3, 5 (табл. 2).



Термодинамическая вероятность протекания реакций 1–3 была подтверждена в [10].

Покрyтия на керамике (рис. 4) сохраняют прирост массы при 1000°C в течении 120 мин.

При повышении температуры до 1300°C наблюдается сохранение прироста массы в течении 90 мин.

Покрyтия были опробованы на нейтральной подложке (ВГК) и подтверждена их стойкость к окислению на воздухе. В отличие от ВГК на графите наблюдается незначительное выгорание.

Как видно из рис. 6, при термообработке образцов от 500 до 1300°C графит выгорает незначительно, благодаря тому что термоциклирование сопровождается залечиванием трещин.

При изотермическом режиме (рис. 7) наблюдается прирост массы за 90 мин в диапазоне от 8 до 18 мг/см², выгорания графита не наблюдается.

При испытании покрyтий на графит в ряде случаев наблюдалось выгорание графита, связанное с образованием незначительных трещин. Ввиду наличия стеклообразующего расплава трещины залечивались. При сравнении результатов кинетики окисления образцов с покрyтиями на ВГК и на ГМЗ было установлено, что при испытании при 1000, 1200 и 1300°C в течение 90 мин привес не превышает 20 мг/см².

Определение электросопротивления

Измерение электросопротивления проводили в электрической печи с нагревателями из нихрома с использованием керамической измерительной ячейки двухконтактным методом. По полученным значениям был рассчитан $\lg \rho$, и построена его зависимость от температуры. Из нее следует, что введение частиц ZrO_2 или шунгита не оказывает существенного влияния на величину удельного электросопротивления,

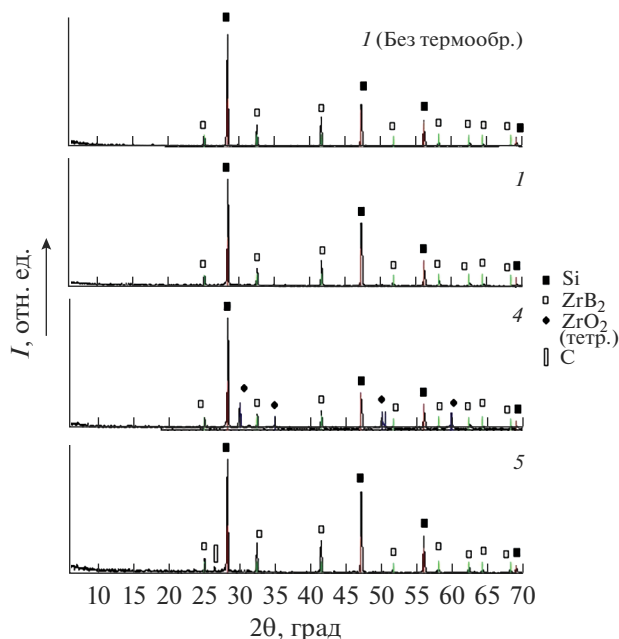


Рис. 2. Дифрактограммы порошков исходной композиции без термообработки (1 без термообр.) и составов 1, 4, 5 (табл. 2) после термообработки по режиму 20–1000°C.

которая при 50°C достигает величины порядка 10^5 Ом · см. При повышении температуры до 800°C сопротивление образцов падает до величины порядка 10^3 Ом · см.

При введении наноразмерных частиц диоксида циркония или шунгита темно-серый цвет образцов сохранился. Они имеют заметный блеск, что говорит об образовании стеклофазы на их поверхности, причем, чем выше температура испытания, тем больше блеск. С помощью экспресс-метода было установлено, что все образцы являются малопористыми.

Твердость исследуемых покрытий

Измерения проводили с помощью маятникового прибора Персона. Методика измерения проводилась по ГОСТ 5233-89 “Метод определения твердости по маятниковому прибору”.

Для исследования твердости покрытия были изготовлены три графитовых пластинки с покрытиями составов 1, 4 и 5 (табл. 2). Образцы были сформированы по режиму 1000–1300°C.

Исходя из данных представленных в табл. 3 следует, что исследуемые покрытия являются достаточно твердыми по отношению к эталонной пластине из стекла (твердость равна 1 у. е.). Добавки диоксида циркония и шунгита увеличивают твердость покрытий.

Внешний вид образцов графита и ВГК с покрытиями

До термообработки образцы имеют светло-серую окраску, вводимые добавки не влияют на внешний вид. Как на графите, так и на ВГК наблюдается прочное сцепле-

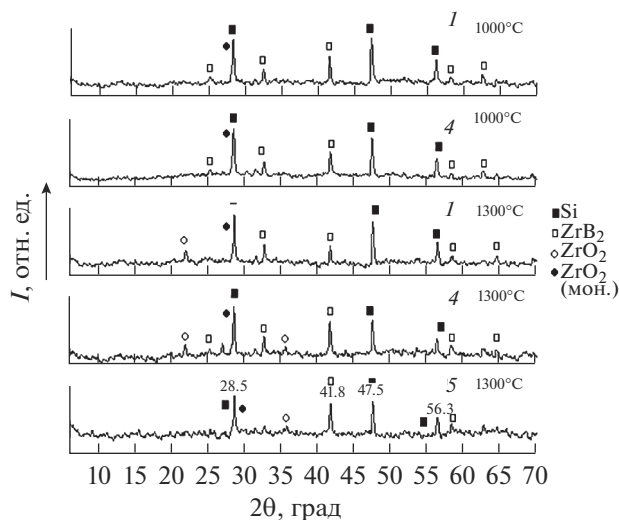


Рис. 3. Дифрактограммы поверхности графита с покрытиями, после термообработки при 1000 и 1300°C в течение 90 мин, составы 1, 4, 5 (табл. 2).

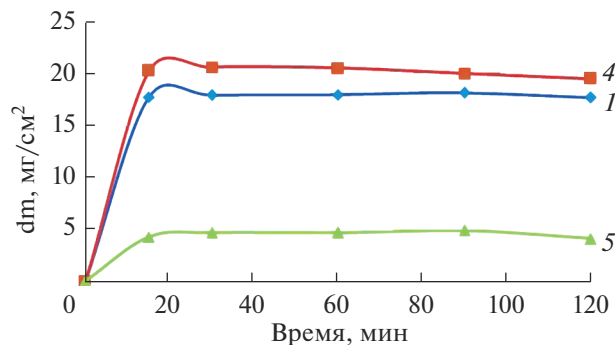


Рис. 4. Изменение массы образцов керамики с покрытиями при 1000°C в течение 120 мин. Примечание. Образцы предварительно сформированы по неизотермическому режиму (20–1000°C) ($v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

ние покрытий с подложкой после термообработки. Покрытия имеют темно-серый цвет, причем на поверхности графита наблюдается больший блеск, а при введении шунгита на обеих подложках цвет образцов становится более темным.

В работе [10] наноразмерные частицы оксида алюминия вводили в композицию для получения алюмоборосиликатного стеклообразующего расплава, который, благодаря большей вязкости, затрудняет диффузию кислорода в расплав. Частицы диоксида циркония вводили в состав композиции для повышения термостойкости, за счет увеличения гетерогенности покрытия.

Прирост массы образцов графита и керамики с покрытиями во всем диапазоне температур 1000–1300°C составлял в среднем 10 мг/см² для графита и 15 мг/см² для керамики независимо от природы добавки. Добавки существенно не влияют на прирост массы образцов в течение всего времени обжига (рис. 5). У образцов графита с покры-

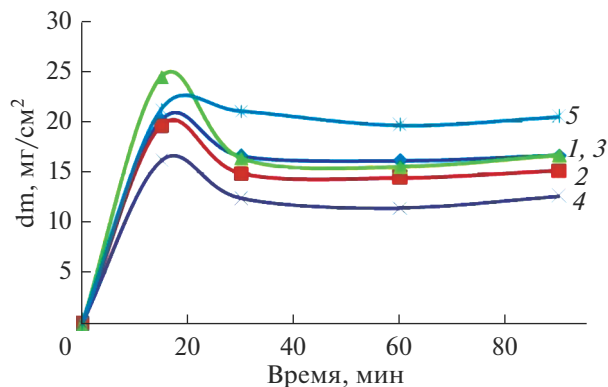


Рис. 5. Изменение массы образцов керамики с покрытиями при 1300°C в течение 90 мин. Примечание. Образцы сформированы по режиму (1000–1300°C) ($v = 2^\circ\text{C}/\text{мин}$).

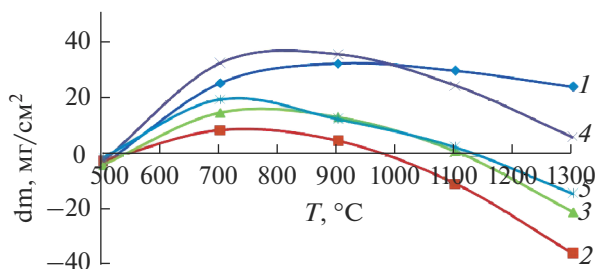


Рис. 6. Влияние температуры на жаростойкость образцов графита с покрытиями составов 1–5 (табл. 2) после выдержки при 500–1300°C на воздухе.

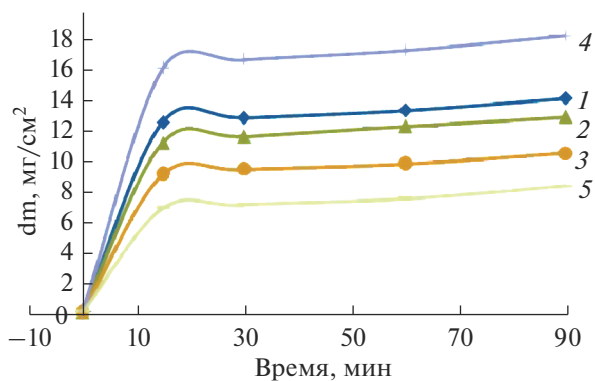


Рис. 7. Изменение массы образцов графита с покрытиями составов 1–5 (табл. 2), термообработанных по режиму (1000–1300°C) + 1300°C на воздухе в течение 90 мин.

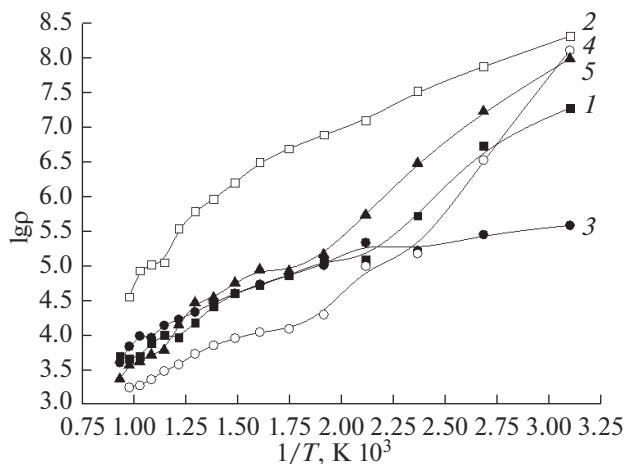


Рис. 8. Зависимость удельного электросопротивления образцов графита с покрытиями составов 1–5 (табл. 2) от температуры.

тиями наблюдается частичное выгорание с последующим залечиванием дефектов с помощью стеклообразующего расплава. В случае керамики наибольший прирост массы происходит в первые 15 мин обжига.

В ходе проведения РФА в обоих случаях не удается обнаружить B_4C в связи с его малым количеством в составе покрытия. Шунгит, как видно на рис. 2, фиксируется в составе исходного компонента после термообработки. Следует отметить, что шунгит придает покрытию более заметный блеск.

Шунгит вводился в состав покрытия для того, чтобы способствовать более равномерному распределению компонентов в составе покрытия [16].

Таблица 2. Составы исследованных композиций (по синтезу)

№ состава	Содержание компонентов, мас. %			
	Si	B_4C	ZrB_2	ZrO_2
1	70	10	20	–
2	66.5	9.5	19	5
3	63	9	18	10
4	59.5	8.5	17	15
5	66.5	9.5	19	5 (шунгит)

Таблица 3. Расчетные величины твердости исследуемых образцов

Номер опыта	Расчетные величины твердости (у.е.) исследуемых образцов составов 1, 4, 5		
	1	4	5
1	0.67	0.74	0.72
2	0.61	0.84	0.62
3	0.76	0.85	0.76
Среднее	0.68	0.81	0.7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые покрытия на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂, модифицированной наноразмерными частицами диоксида циркония или шунгита. Использовались две подложки – графит и ВГК. Покрытия получены по энергосберегающей технологии, которая заключается в получении стеклообразующего расплава *in situ* на воздухе при нагревании.

Введение модифицирующих добавок существенного влияния на прирост массы образцов с покрытиями при термообработке не оказывает, но сохраняется термостойкость, повышается твердость, наблюдается хорошее сцепление с обеими подложками и удешевляется состав.

Авторы выражают благодарность И.Г. Поляковой за проведение РФА и ДТА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дворина Л.А., Драненко А.С. Применение тугоплавких соединений в микроэлектронике // Порошковая металлургия. 2000. № 9/10. С. 116–221.
2. Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. М.: Металлургия, 1981. 232 с.
3. Хамова Т.А. Разработка и исследование композиционных материалов на основе модифицированных кремнезольей и дисперсных оксидов алюминия. Автореферат. Санкт-Петербург: ИХС РАН, 2010. 20 с.
4. Gonzalez-Julian J., Cedillos-Barraza O., Doring S., Nolte S. Enhanced oxidation resistance of ZrB₂/SiC composite through in situ reaction of gadolinium oxide in patterned surface cavities // Journal of the European Ceramic Society. 2014. V. 34. P. 4157–4166.
5. Grigoriev O.N., Galanov B.A., Lavrenko V.A., Pansasyuk A.D. Oxydation of ZrB₂–SiC–ZrSi₂ ceramics in oxygen // J. European Ceramic Society. 2010. V. 30. P. 2397–2405.
6. Yang J., Liu Z., Wang J., Wang H., Guo Q., Song J., Liu L. The structure of MB₂-MC-C (M = Zr, Hf, Ta) multi-phase ceramic coatings on graphite // J. European Ceramic Society. 2014. V. 34. P. 2895–2904.
7. Симоненко Н.П., Попов В.С., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение тонких пленок 8% Y₂O₃–92% ZrO₂ (8YSZ) с применением золь-гель технологии // Журн. неорган. хим. 2015. Т. 60. № 7. С. 878–886.
8. Silvestroni L., Nyngren M., Sciti. D. Study of the interactions between HfB₂ and Hi-Nicalon fiber // J. European Ceramic Society. 2013. V. 33. P. 2879–2888.
9. Zamora V., Ortiz A. L., Guiberteau F., Nygren M. Crystal-Size dependence of the spark-plasma-sintering kinetics of ZrB₂ ultra-high-temperature ceramics // J. European Ceramic Society. 2013. V. 33. P. 271–276.
10. Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Полякова И.Г. Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции кремний–карбид циркония–оксид алюминия // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 450–454.
11. Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Пугачев К.Э., Коловертнов Д.В. Исследование морфологии и твердости покрытий на основе композиции Si–B₄C–ZrB₂ // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 196–200.
12. Баньковская И.Б., Васильева И.А., Коловертнов Д.В. Процессы окисления композиций Si–B–ZrB₂ в интервале температур 1000–1300°C // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 3. С. 409–416.
13. 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.
14. Ulyanova T.M., Vitiiaz P.A., Krut'ko N.P., Titova L.V., Medichenko S.V., Shevchonok A.A. Nano-Structured ZrO₂(Y₂O₃)–Al₂O₃ Fibrous Powders for Composite Materials // Issue “PM2010 World Congress–Nanotechnology”, Florence, Italy, 11–14 October 2010. V. 2. Manuscript 421. P. 126–133.
15. Попок В.Н., Бычин Н.В. Исследование параметров окисления порошков металлов и неметаллов в среде воздуха // Электронный научный журн. “Исследовано в России”. С. 405–415.
16. Васина Е.С., Матвейчикова П.В., Сычев М.М., Красовский А.Н., Новиков Д.В., Рожкова Н.Н. Фрактально-кластерная структура BaTiO₃ в матрице цианэтилового эфира поливинилового эфира в присутствии шунгита // Международный симпозиум “Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства” ISCHEM 2015. 2015. С. 101.