УДК 621.762

І. Бочар, Р. Горбатюк
(Тернопільський державний педагогічний університет)

ДОСЛІДЖЕННЯ ЖАРОСТІЙКОСТІ ДИФУЗІЙНОГО СИЛІКОБОРИДНОГО ПОКРИТТЯ, ОТРИМАНОГО НА ПОВЕРХНІ РЕАКЦІЙНОСПЕЧЕНОГО КАРБІДУ КРЕМНІЮ ТА ДИСИЛІЦИДУ МОЛІБДЕНУ

У роботі досліджується процес високотемпературного окислення силікоборидного покриття, отриманого на поверхні реакційноспеченого карбіду кремнію та дисиліциду молібдену. Встановлено, що формування дифузійного покриття забезпечує підвищення температури експлуатації керамічних виробів на 50—100 °С.

При високотемпературній експлуатації конструкцій з реакційноспечених керамічних матеріалів у середовищах із високим вмістом кисню або на повітрі спостерігається руйнування приповерхневих шарів карбіду кремнію та дисидіциду молібдену. Розв'язання цієї складної задачі здійснюється шляхом формування на поверхні дифузійних покриттів, які ефективно захищають матеріал основи від окислення. Жорсткі умови експлуатації приводять до прискорення дифузійних процесів, які відбуваються на межі розподілу покриття-основа і покриття-зовнішнє середовище, а також до зміни фізико-механічних і хімічних властивостей керамічних матеріалів, у результаті чого покриття втрачає свої захисні властивості. Тому виникла необхідність дослідити процес високотемпературного окислення силікоборидного покриття на реакційноспеченому карбіді кремнію та дисиліциді молібдену. Проведені попередні дослідження свідчать про високу стабільність силікоборидного покриття по відношенню до керамічної основи. З метою оцінки ефективності його практичного застосування для захисту конструкцій від високотемпературної газової корозії було вивчено фазові і структурні зміни, що відбуваються в силікоборидному покритті під час випробування карборундової (1400-1550°С) та дисиліцид молібденової (1500—1650°С) кераміки на повітрі в безперевному та циклічному режимах.

На початковій стадії процесу окислення карборундових зразків на поверхні покриття утворюється оксидна плівка, яка за даними рентгенофазового аналізу складається з диоксиду кремнію, борного ангідриду, а також виявлено сліди тетраборида кремнію. Можна припустити, що в процесі окислення на поверхні покриття відбувається така хімічна реакція: $2SiB_6 + 7O_2 = SiO_2 + 4B_2O_3 + SiB_4$. Після утворення суцільної оксидної плівки активність кисню на межі покриття-оксидний шар зменшується, що сприяє формуванню під нею шару тетраборида кремнію. Подальше

окислення здійснюється за рахунок дифузії кисню через оксидну плівку, основними шляхами якого є кисневі вакансії, тому швидкість перенесення кисню залежить від їх концентрації. Наявність атомів бору і їх велика дифузійна активність призводить до утворення B_2O_3, що дуже суттєво зменшує концентрацію вакансій і дифузійний потік атомів кисню. Таким чином, кінетика окислення буде визначатися ефектом блокування атомами бору капалів "провідності" кисню. Частина атомів кремнію, що звільняється в процесі окислення гексабориду кремнію, дифундує в оксидну плівку назустріч атомам кисню, внаслідок чого товщина плівки збільшується і до руйнування зразка вона складає ~ 40 мкм.

Високотемпературне окислення силікоборидного покриття приводить до змін його фазового складу. Як показали результати досліджень, збільшення ваги карборундових зразків відбувається поступово і при T > 1500 °C утворення оксидної плівки пригальмовується (рис. 1). Починаючи з температури 1500 °C, спостерігається утворення SiO у вигляді газу, який прориває захисну плівку $SiO_2 \cdot B_2O_3$, внаслідок чого прискорюється реакція окислення кераміки. При подальшому підвищенні температури (вище 1500 °C) маса карборундових зразків починає поступово зменшуватися. Суцільність оксидної плівки порушується виникненням мікротріщин, в результаті чого прискорюється утворення оксидів, так як полегшується проникнення кисню в глибину і його взаємодія з SiB_6. Інтенсивність утворення і випаровування SiO

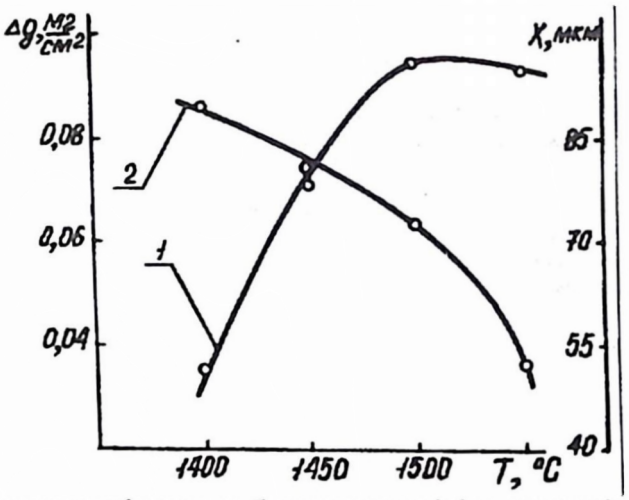

Рис. 1. Вплив температури на зміну маси карборундових зразків і товщину силікоборидного покриття: (t = 40 год.); 1 — питомий приріст маси (Δg); 2 — товщина шару SiB_6

настільки велика, що супроводжується появою випуклостей рельєфу шару оксидної плівки. Утворюються місця, в яких покриття відокремлене від основи. Процес окислення прискорюється і відбувається місцева втрата захисних властивостей оксидної плівки, що супроводжується різким зменшенням товщини силікоборидного шару. При температурі 1400 °C товщина шару гексабориду кремнію на поверхні карборунду становить 89±3 мкм, а при температурі 1550 °C вона зменшується на 27±3 мкм. Із підвищенням температури нагріву товщина жаростійкого шару SiB_6 зменшується в 1,5 рази. Із збільшенням тривалості окислення від 40 до 160 годин (T=1500 °C) спостерігається поступове зменшення товщини шару гексабориду кремнію і збільшення товщини оксидної плівки (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність товщини шару покриття від тривалості окислення карборундових та дисиліцид молібденових зразків, мкм

Матеріал основи	Покриття	Тривалість окислення, год			
		40	80	120	160
SiC	оксидна плівка	8	12,5	18	22
	SiB_6	69,5	66	60	49
$MoSi_2$	оксидна плівка	12,5	14	17	18,5
	SiB_6	98	92	84	75

Аналіз отриманих результатів показує, що ріст товщини шару описується лінійним законом. Фактором, який визначає процес окислення в даному випадку є хімічні реакції, що проходять на межі оксидна плівка-дифузійне покриття. На цій стадії суттєву роль відіграє дифузія кремнію і бору через шар тетрабориду кремнію на межу розділу оксидна плівка-покриття. Окислення протягом 160 годин приводить до утворення оксидної плівки товщиною ~ 20 мкм. При підвищенні температури нагріву до 1550 °С спостерігається інтенсивний ріст товщини оксидної плівки. Очевидно, це зумовлено утворенням великої кількості оксиду кремнію в карборунді. Тому під час охолодження руйнується не тільки жаростійке покриття, але і сам матеріал, так як коефіцієнт термічного розширення SiO_2 значно вищий, ніж кераміки [1]. Отже, температура 1500 °С є максимально допустимою для експлуатації карборундових виробів із дифузійним покриттям.

Вивчення високотемпературного окислення дисиліцид молібденових зразків показало, що починаючи з температури 1500 °С на поверхні відбувається утворення оксидної плівки. Подальше підвищення температури нагріву приводить до поступового росту маси зразків за рахунок збільшення товщини оксидного шару (рис. 2). Якщо при температурі 1500 °С товщина гексабориду кремнію становить 118±3 мкм, то при 1700 °С товщина шару SiB_6 зменшується майже в 2 рази. Імовірно, це пов'язано з великою швидкістю процесу окислення гексабориду кремнію, внаслідок утворення газоподібного оксиду кремнію (SiO), який руйнує суцільну оксидну плівку, зумовлюючи втрату захисних властивостей жаростійкого шару. При температурі 1600 °С починає спостерігатися утворення газоподібного SiO, однак, кількість його незначна і він суттєво не впливає на величину Δg. При підвищенні температури окислення до 1700 °С інтенсивність випаровування оксиду кремнію настільки велика, що відбувається прорив захисної плівки SiO_2 і зразки починають поступово втрачати масу, крива — 1 (рис. 2). Отже, оксидна плівка SiO_2 може виконувати захисну дію на поверхні силікоборованих дисиліцид молібденових зразків при температурі не вище 1650 °С.

Дослідження кінетики процесу окислення покритих дисиліцид молібденових зразків протягом 160 годин при температурі 1600 °С показало, що із збільшенням тривалості високотемпературної видержки товщина силікоборидного шару зменшується, а оксидної плівки поступово зростає (табл. 1). Товщина оксидної плівки не перевищувала 15-18 мкм. Підвищення температури окислення (1700 °С і більше) приводить до утворення мікропор і тріщин на поверхні оксидного шару. Під час окислення гексабориду кремнію внаслідок високої дифузійної активності атомів бору утворюється значна кількість монооксиду бору, який руйнує захисний шар. Мабуть, під час окислення дисиліцид молібденової кераміки на її поверхні відбувається така хімічна реакція: $2SiB_6 + 5O_2 \rightarrow SiB_4 + SiO_2 + 8BO\uparrow$. Тому температура 1600 °С є найбільш оптимальною для експлуатації дисиліцид молібденових матеріалів із захисним покриттям.

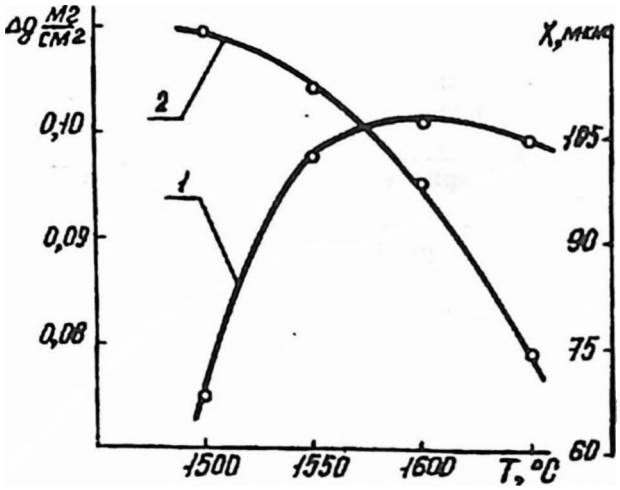

Рисунок 2 — Вплив температури на зміну маси дисиліцид молібденових зразків і товщину силікоборидного покриття: (t = 40 год.); 1 — питомий приріст маси (Δg) зразків; 2 — товщина шару SiB_6.

Дослідження впливу зміни теплового режиму зразків на якість і властивості оксидної плівки, показали, що багаторазове нагрівання і охолодження (тривалість циклу — 8 годин) не погіршує пластичності захисної оксидної плівки на поверхні керамічних зразків. Під час випробувань при температурі 1400 °С карборундові зразки витримують до руйнування 30-32 цикли, дисиліцид молібденові — 18-21 цикл при температурі 1600 °С, в той час як керамічні конструкції без покриття практично не працюють у циклічному режимі. Це можна пояснити наявністю в оксидній плівці борного ангідриду, що перешкоджає кристалізації диоксиду кремнію [2], тим самим значно покращує захисні властивості оксидної плівки.

Таким чином, проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що утворення на поверхні реакційноспечених керамічних матеріалів силікоборидного покриття дає можливість значно підвищити ресурс роботи кераміки. Отримане силікоборидне покриття на карбіді кремнію та дисиліциді молібдену ефективно загальмовує дифузійні процеси, які відбуваються на границі розподілу покриття — основа та покриття — зовнішнє середовище, а також підвищує температуру експлуатації керамічних виробів: карборундових до 1450 °С, дисиліцид молібденових — до 1600 °С.

Summary. The sintering process of high temperature oxidation silonol—boroneg coating on surface reactional—bored carbide silicic and dysilicid molybdenum. Forming diffusion coating provide rise temperature exploitation ceramics articles on 50—100 °C.

Літаратура

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник/ Под ред. Т.Я.Косолаповой. - М.: Металлургия, 1986.- 928 с.
2. Дзядикевич Ю.В., Бочар І.Й. Шляхи підвищення жаростійкості електронагрівачів на основі карбідокремнієвої та дисиліцид молібденової кераміки // Порошковая металлургия.-1995.-№ 11-12.- С.68-73.