

УДК 621.793

В.С. Денисова¹, Г.А. Малинина¹, О.В. Власова¹, А.Ю. Виноградова¹

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТЕТРАБОРИДА КРЕМНИЯ НА СВОЙСТВА ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-68-73

Тетраборид кремния SiB₄ является перспективным материалом для применения в составе композиционных высокотемпературных материалов и покрытий. Введение SiB₄ в состав эрозионностойких покрытий для теплозащиты отечественного орбитального корабля «Буран» позволило обеспечить их высокую эрозионную стойкость, температуроустойчивость и отражательную способность. Актуальным направлением в области создания высокотемпературных покрытий является разработка и исследование жаростойких покрытий с добавками тетраборида кремния для защиты жаропрочных никелевых сплавов.

Ключевые слова: стекло, тетраборид кремния, покрытие, жаропрочные никелевые сплавы, высокотемпературная газовая коррозия, реакционное отверждение.

V.S. Denisova¹, G.A. Malinina¹, O.V. Vlasova¹, A.Yu. Vinogradova¹

THE INFLUENCE OF SILICON TETRABORIDE ADDITIVES ON PROPERTIES OF HEAT-RESISTANT COATINGS FOR NICKEL ALLOYS PROTECTION

Silicon tetraboride SiB₄ is a promising material for use in composite high-temperature materials and coatings. The introduction of SiB₄ into the composition of erosion-resistant coatings for thermal protection of the orbital ship «Buran» made it possible to ensure their high erosion resistance, temperature resistance and reflectivity. The actual direction in the field of creation of high-temperature coatings is the development and research of heat-resistant coatings with additives of silicon tetraboride for the protection of heat-resistant nickel alloys.

Keywords: glass, silicon tetraboride, coating, heat-resistant nickel alloys, high-temperature gas corrosion, reaction curing.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Химические соединения кремния, такие как оксиды, карбиды, нитриды и силициды, являются важными промышленными материалами. Соединения SiB₄ и SiB₆ являются потенциально полезными материалами ввиду их высокой химической активности. Известно, что монокристаллические соединения SiB₄ и SiB₆ химически устойчивы до высоких температур.

Разработка тепловой защиты и создание орбитального корабля «Буран» инициировало работы по исследованию целого ряда новых отечественных материалов, в том числе эрозионностойких терморегулирующих покрытий и тетраборида кремния, получаемого путем твердофазного синтеза [1–5]. Разработаны композиции эрозионностойких терморегулирующих покрытий типа ЭВЧ, обладающих высокой температуроустойчивостью и отражательной способностью. Обеспечить высокий уровень свойств позволил специальный химический состав покрытий на основе высококремнеземных

стекол и тетраборида кремния. Добавка SiB₄ способствовала получению высокой степени черноты покрытия ЭВЧ-4 и стабилизации его фазового состава, что необходимо для работающих при теплосменах покрытий на основе аморфных стекол. Необратимая кристаллизация приводит к резкому увеличению температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), снижению термостойкости и образованию дефектов покрытия. Таким образом, соединение SiB₄ подавляет кристаллизацию высококремнеземных стекол [6]. К эрозионностойким покрытиям применим термин «реакционноотверждаемые», так как с его помощью можно описать их основную особенность – возможность снижения температуры формирования покрытия при одновременном повышении температуроустойчивости путем формирования структуры покрытия, нехарактерной для традиционных жаростойких эмалей.

Впервые термин «реакционноотверждаемое стекло» (англ. Reaction Cured Glass – RCG) применен

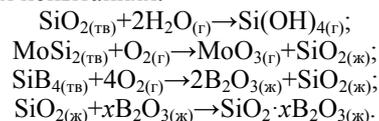
американскими разработчиками НАСА в патенте US 4093771 – представлено реакционноотверждаемое стекло и покрытие на его основе с применением в качестве модифицирующих добавок смеси стекол разных составов и компонентов типа тетраборида и гексаборида кремния, силицидов бора, бора и их смесей.

Обладая низкой теплопроводностью, достаточно высокой температурой плавления, тетраборид кремния может использоваться в составе композиционных материалов и покрытий. Тетраборид кремния окисляется с образованием стеклообразующих оксидов кремния и бора. Формирование жидкой фазы, в частности, в композиционных материалах и покрытиях при введении SiB_4 может способствовать самозалечиванию трещин при термической обработке. Так, в работе [7] тетраборид кремния использовали в качестве добавки в композиционном материале состава 2D C/SiC. Частицы SiB_4 вводили в состав шликера для пропитки, а также в состав покрытия на основе SiC, наносимого на композиционный материал CVD-методом. После испытаний на жаростойкость образцов из композиционного материала с покрытием при температурах 500 и 1000°C выявлено, что прочность образцов уменьшается незначительно, а частицы SiB_4 способствуют повышению устойчивости образца к окислению. Отмечено, что окисление углеродного волокна происходит преимущественно в областях, близких к слою карбидокремниевое покрытие.

Создано радиопрозрачное защитное покрытие, содержащее в своем составе тетраборид кремния, с высокой излучательной способностью для материалов и изделий на основе кварцевого стекла. Информация о покрытии изложена в патенте РФ №RU2549662 С1. В состав покрытия, помимо тетраборида кремния в количестве 3,4–6,0% (по массе), входит аморфный диоксид кремния в количестве 80–90% (по массе), нитрид кремния 6–15% (по массе), оксиды хрома 0,1–0,5% (по массе), оксид кобальта 0,1–0,5% (по массе). Тетраборид кремния вводят к качестве активатора спекания, а также для придания высокой излучательной способности покрытию в широком диапазоне длин волн. В указанном патенте тетраборид кремния также способствует формированию переходного слоя между покрытием и подложкой, увеличивая адгезионную прочность покрытия.

Разработано покрытие системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ для защиты никелевых суперсплавов типа Haynes 214 [8]. Покрытия получали по шликерно-обжиговой технологии. В качестве компонентов покрытия использовали усы соединений $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$, SiO_2 , BC_4 , MoSi_2 и SiB_4 . Размол производили в течение 8 ч. Защищаемый субстрат обрабатывали наждачной бумагой, очищали путем ультразвуковой обработки в среде этилового спирта и ацетона, затем высушивали в течение 15 мин. Сушку проводили при температуре 100°C в течение 1 ч,

обжиг осуществляли при температуре 850°C в течение 1 ч. Результаты рентгенофазового анализа указывают, что после обжига в покрытии присутствует аморфная фаза боросиликатного стекла, а также соединения $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, MoSi_2 и SiB_4 . Выявлено, что фазовый состав после испытаний на термостойкость при 950°C в течение 100 термоциклов не влияет на фазовый состав, фаза тетраборида кремния присутствует в исследуемом покрытии. Результаты испытаний на термостойкость указывают, что на исследуемых образцах дефекты в виде шелушения, прогаров и др. отсутствуют, что свидетельствует о хорошей термостабильности. Незначительные трещины на покрытии обнаруживают только при применении электронной микроскопии после 40 циклов испытаний. Методом атомно-силовой микроскопии исследована поверхность образцов до и после испытаний на термостойкость и установлено, что после испытаний поверхность покрытия значительно менее шероховатая. Авторами работы [8] после испытаний на термостойкость при 950°C в течение 100 термоциклов отмечена возможность самозалечивания дефектов в структуре покрытия. Выделяют несколько основных реакций, протекающих в структуре покрытий при обжиге и высокотемпературных испытаниях:



Формирование жидкой фазы боросиликатного стекла в процессе окисления тетраборида кремния способствует залечиванию дефектов покрытия, возникающих в процессе высокотемпературных испытаний.

Таким образом, на основании вышеизложенного интерес представляет возможность применения тетраборида кремния в составе жаростойких покрытий для защиты металлических материалов, таких как жаропрочные никелевые сплавы и коррозионностойкие стали. Данные сплавы обладают высоким уровнем прочностных свойств при температурах 600–1000°C, однако при более высоких температурах или забросах температуры нуждаются в защите от высокотемпературной газовой коррозии [9].

Для обеспечения надежной защиты в конструкции практически всех авиационных двигателей применяются жаростойкие эмали типа ЭВ и ЭВК на основе тугоплавких стеклофритт и модифицирующих добавок, таких как оксиды сцепления и суспендирующие агенты [10–12]. Введение соединения SiB_4 в состав традиционных жаростойких покрытий, а также модификация шликеров на основе более тугоплавких стеклофритт в целях снижения температуры формирования покрытий может обеспечить защиту новых высокожаропрочных сплавов.

Материалы и методы

Исследуемые шликеры жаростойких покрытий изготавливали путем совместного размола в фарфоровых барабанах на валковой мельнице по разработанной методике. Сушку шликеров проводили в сушильном шкафу. Нанесение покрытий для подбора оптимальной температуры формирования проводили по штатной технологии и обжигали в камерной печи в интервале температур с шагом 10°C.

Синхронный термический анализ тетраборида кремния проводили на приборе STA 449 C Jupiter фирмы Netzsch. С целью изучения физико-термических особенностей покрытий проведены исследования растекаемости шликеров согласно требованиям ГОСТ Р 50045–92 (ИСО 4534–80). В связи с достаточно высокими температурами формирования, эксплуатации (1150–1200°C) и, соответственно, испытаний, непосредственно для исследуемых шликеров изготовлена поворотная рамка из сплава ВЖ171 для обеспечения требований нормативной документации на испытания (рис. 1). На упоры поворотной рамки помещали пластину для растекания из Al₂O₃, предварительно прошедшую термообработку во избежание разрушения при термоударе. На пластину для растекания помещали спрессованные образцы исследуемых покрытий, длина образцов составляла 10±0,1 мм. Затем пластину для растекания помещали в печь, разогретую до температуры испытания (1150–1200°C), на установленную там поворотную рамку, находящуюся в горизонтальном положении. После выдержки в течение 1 мин поворотную рамку наклоняли под углом 45 градусов. Через 3 мин после выхода на режим пластину для растекания вынимали из печи. Показатель растекаемости по длине (F_l) определяли по формуле

$$F_l = \frac{l_t}{l_r},$$

где l_t – длина растекания испытываемой эмали; l_r – длина растекания стандартной эмали.

За результат принимали среднее арифметическое результатов трех измерений, при этом при

каждом новом измерении меняли расположение на пластине исследуемых образцов и образцов со стандартной эмалью. В качестве стандартной эмали использовали серийную жаростойкую эмаль ЭВК-103.

Покрытие, содержащее дополнительно к матричной фритте 15% (по массе) модифицирующего стекла и 5% (по массе) тетраборида кремния, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA 3 XMU. Образец покрытия на сплаве ВЖ171 приклеивали к специальному держателю с помощью токопроводящей углеродной ленты. Образцы подвергали травлению в течение 5 мин в установке для ионно-плазменного травления JFC-1100 (фирма Jeol). На поверхность покрытий для микроструктурных исследований методом магнетронного напыления в вакуумной установке Q150R ES (Quorum Technologies) наносили слой золота толщиной 20 нм.

Результаты и обсуждение

В работе [13] представлены результаты исследования гексаборида кремния методами динамического термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ), свидетельствующие о наличии экзотермического пика и увеличения массы образца в диапазоне температур 850–1100 К (577–827°C). Результаты исследований свидетельствуют о протекании процессов окисления гексаборида кремния и увеличения массы образцов. Улетучивание продукта окисления SiB₆ оксида бора В₂O₃ влияет на изменение массы образцов, однако компенсируется за счет окисления SiB₆. Дополнительно аналогичные исследования проводили на образцах, состоящих из 50% (по массе) гексаборида кремния и 50% (по массе) α-Al₂O₃, для подтверждения данных, полученных для монокристаллического SiB₆. Установлено, что ход кривых ДТА и ТГ для данных образцов практически не изменился.

Методом синхронного термического анализа, комбинирующим методы ДТА и ТГ, исследован отечественный тетраборид кремния SiB₄ производства ФГУП «ВИАМ». Результаты

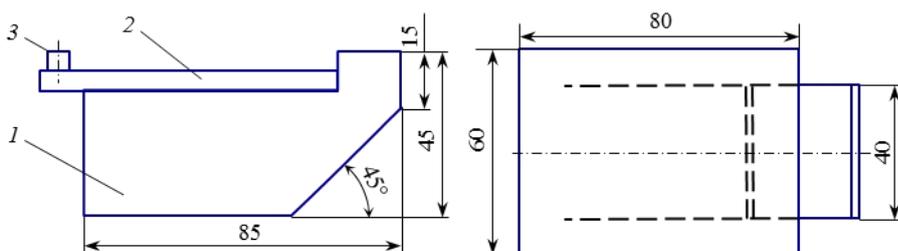


Рис. 1. Чертеж поворотной рамки (1 – подставка; 2 – пластина; 3 – образец) и рамка после сварки

исследований представлены на рис. 2. Установлено, что экзотермический пик в интервале температур 600–800°C соответствует процессу окисления SiB₄ и сопровождается набором массы образца. Процесс окисления полностью затухает при температуре ~850°C, после чего масса образца меняется незначительно. Лимитирующим фактором окисления тетраборида кремния, очевидно, является образование пленки боросиликатного стекла, препятствующего дальнейшей диффузии кислорода.

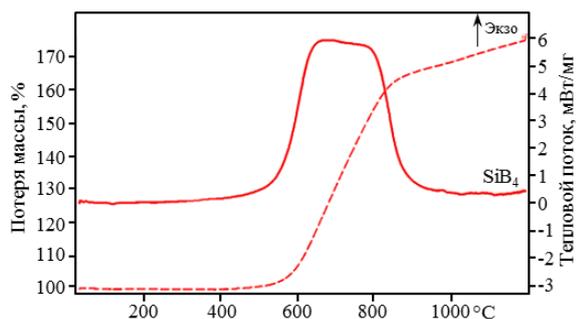


Рис. 2. Кривая синхронного термического анализа тетраборида кремния

Выявлено, что введение тетраборида кремния в количестве от 1 до 5% (по массе) способствует снижению температуры формирования на 30–50°C в зависимости от концентрации SiB₄. Критерием выбора температуры формирования служил внешний вид получаемых покрытий, наличие стеклянного глянца и отсутствие дефектов.

Результаты испытаний на растекаемость по ГОСТ Р 50045–92 (ИСО 4534–80) свидетельствуют,

что увеличение содержания в составе покрытий модифицирующего стекла стехиометрического состава BaO–Al₂O₃–2SiO₂ приводит к снижению растекаемости, что связано с увеличением тугоплавокости покрытия. Увеличение содержания тетраборида кремния приводит к улучшению растекаемости вследствие окисления тетраборида кремния и образования более легкоплавкой, чем барийалюмосиликатные стекла, жидкой боросиликатной стеклофазы.

Параболический характер изменения показателя растекаемости свидетельствует о протекании физико-химических превращений в структуре исследуемых покрытий при обжиге, обуславливающих отличия реакционноотверждаемых покрытий от традиционных жаростойких эмалей. Однако выявить фактор доминирования на основании лишь результатов исследований растекаемости невозможно, в связи с чем дополнительно необходимо проведение исследований методом высокотемпературной дилатометрии и исследования плавкости исследуемых покрытий.

В таблице представлены результаты испытаний образцов реакционноотверждаемых покрытий на растекаемость.

Отмечено, что при загрузке в печь пластины для растекания в наклонном положении без предварительной выдержки образцы частично сохраняют свою форму, растекание практически отсутствует. Сохранение формы образцов наиболее ярко выражено с увеличением содержания тетраборида кремния.

Известно, что стеклообразующие оксиды SiO₂ и B₂O₃ полностью смешиваются в расплаве. В системе SiO₂–B₂O₃ возможно выделение отдельных нанобластей SiO₂, рассматриваемых как микроликвация

Внешний вид образцов до и после испытаний на растекаемость

Содержание тетраборида кремния, % (по массе)				
1	2	3	4	5
<p>Внешний вид образца стандартной эмали ЭВК-103 после выгрузки из печи</p>				

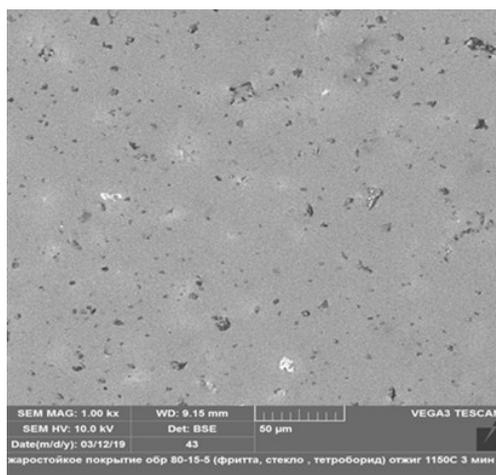


Рис. 3. Микроструктура ($\times 1000$) покрытия 80-15-5 после обжига в течение 3 мин

[14, 15]. Стабильная фаза SiO_2 также может полностью растворяться в боросиликатном расплаве. Таким образом, концентрация SiO_2 и B_2O_3 , содержащихся в исходном составе покрытия и формирующихся при окислении SiB_4 , определяет структуру и свойства покрытий. С ростом содержания B_2O_3 в стеклах растет число боросольных групп $[\text{BO}_3]^-$ за счет уменьшения тетраэдрических $[\text{BO}_4]^-$ структурных образований, что приводит к формированию двухмерной структуры – более простой, чем комплексная трехмерная структура, что и приводит к уменьшению вязкости. Данный процесс компенсируется благодаря увеличению содержания диоксида кремния и последующего образования боросиликатного стекла, вследствие чего бор переходит в четверную координацию, вязкость снижается и увеличивается температуроустойчивость.

Матричное и модифицирующее барийалюмосиликатные стекла имеют близкую химическую природу в связи с аналогичными составами, однако стекла не смешиваются полностью в процессе обжига. Неполное смешивание барийалюмосиликатных стеклофаз закономерно и сильнее проявляется в составах с 10 и 15% (по массе) модифицирующего стекла системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$. Так, на рис. 3 представлена микроструктура образца 80-15-5 после 3 мин высокотемпературной выдержки. При увеличении $\times 1000$ хорошо видны яркие контрастные области модифицирующего барийалюмосиликатного стекла.

Выявление достаточно крупных частиц тетраборида кремния в структуре исследованных по-

крытий после обжига позволяет предположить, что в процессе формирования покрытия, а также при его дальнейшей эксплуатации возможно не только сохранение ковалентной связи Si–B, но и образование новых связей между тетраборидом кремния, боросиликатным стеклом и матричным барийалюмосиликатным стеклом.

Заключения

Тетраборид кремния может быть использован в качестве модифицирующей добавки, эффективно влияющей на свойства высокотемпературных композиционных покрытий и материалов: способствовать снижению температуры обжига, увеличению температуроустойчивости и улучшению защитных свойств покрытий, увеличению жаростойкости композиционных материалов.

Изучение композиций на основе тугоплавких барийалюмосиликатных стекол является перспективным направлением развития в области создания жаростойких покрытий для защиты жаропрочных никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии. За счет нехарактерной для традиционных эмалей структуры покрытий, вероятно содержащей связи Si–B–Si–O и т. п., удастся достичь повышенных эксплуатационных характеристик при сопутствующем снижении температуры формирования в связи с образованием жидкой фазы боросиликатного стекла при обжиге.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00207 мол. а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических материалов и бериллиевых сплавов // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 03.02.2019).

3. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Соловьева Г.А. Высокотемпературные покрытия для волокнистых субстратов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №10. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.02.2019).
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
5. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
6. Розененкова В.А., Солнцев С.С., Гращенков Д.В., Миронова Н.А. Стеклокерамические покрытия для защиты сталей от взаимодействия с водородом // Стекло и керамика. 2015. №11. С. 45–47.
7. Tong C., Cheng L., Yin X. et al. Oxidation behavior of 2D C/SiC composite modified by SiB₄ particles in inter-bundle pores // Composites Science and Technology. 2008. Vol. 68. P. 602–607.
8. Yongbin W., Xiaofei M., Huazhen Z., Yang Z. A New High Emissivity Coating on Ni-Based Superalloy Substrate // Rare Metal Materials and Engineering. 2016. Vol. 45. Issue 3. P. 588–592.
9. Лукина Е.А., Овсепян С.В., Давыдова Е.А., Ахмедзянов М.В. Структурные особенности жаропрочного сплава на основе системы Ni–Co–Cr, упрочняемого объемным азотированием // Цветные металлы. 2016. №7 (883). С. 76–82.
10. Солнцев Ст.С. Некоторые особенности покрытий для плиток многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-1-1.
11. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 329–343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.
12. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
13. Matsushita J., Komarneni S. High temperature oxidation of silicon hexaboride ceramics // Materials Research Bulletin. 2001. Vol. 36. P. 1083–1089.
14. Chen M., Zhu S., Wang F. High temperature oxidation of NiCrAlY, nanocrystalline and enamel-metal nano-composite coatings under thermal shock // Corrosion Science. 2015. №100. P. 556–565.
15. Wang H.M., Li X., Su D. et al. Effect of glass phase content on structure and properties of gradient MoSi₂–BaO–Al₂O₃–SiO₂ coating for porous fibrous insulations // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 657. P. 684–690.