

УДК 629.7.023.224

В.С. Денисова<sup>1</sup>, О.В. Власова<sup>1</sup>, Г.А. Малинина<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ТЕТРАБОРИДА КРЕМНИЯ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ РЕАКЦИОННООТВЕРЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-50-55

*Проведены испытания на термостойкость жаростойких реакционноотверждаемых покрытий на основе тугоплавких барийалюмосиликатных стекол и тетраборида кремния на никелевом сплаве ВЖ171. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что в ходе термического воздействия формируется плотная структура покрытия, обеспечивающая защиту сплава ВЖ171. Реакционноотверждаемое покрытие, содержащее 5% (по массе) тетраборида кремния обладает термостойкостью 127 термоциклов по режиму 1200↔20 °С при оптимальной толщине покрытия 90–120 мкм.*

**Ключевые слова:** стекло, тетраборид кремния, структура, никелевые сплавы, реакционное отверждение, термостойкость.

V.S. Denisova<sup>1</sup>, O.V. Vlasova<sup>1</sup>, G.A. Malinina<sup>1</sup>

## EFFECT OF THE ADDITION OF SILICON TETRABORIDE ON THE THERMAL STABILITY OF REACTION CURED COATINGS

*Thermal stability tests of heat-resistant reaction cured coatings based on barium-aluminum silicate glass and silicon tetraboride have been carried out on nickel alloy VZh171. The scanning electron microscopy results show that a dense structure of coatings is formed after thermal exposure that ensures protection of VZh171 alloy. Reaction cured coating with 5% wt. content of silicon tetraboride showed the thermal stability after 127 cycles at 1200↔20°C mode with an optimal coating thickness of 90-120 micron.*

**Keywords:** glass, silicon tetraboride, structure, nickel alloys, reaction cure, thermal resistance.

---

<sup>1</sup>Федеральное 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

Одно из наиболее актуальных направлений развития в области высокотемпературных покрытий для защиты металлических материалов от газовой коррозии – создание жаростойких покрытий, полученных на основе реализации эффекта реакционного отверждения [1–4]. Очевидным преимуществом реакционного отверждения является возможность получения покрытий, формируемых при температурах, меньших или равных рабочим [5, 6]. Указанная особенность позволяет решить проблему высокотемпературной защиты жаропрочных никелевых сплавов: обжиг тугоплавких стеклокерамических покрытий проводится при температурах, превышающих рабочие на 150–300 °С в зависимости от состава покрытий. Таким образом, обжиг тонкостенных сложнопрофильных деталей типа жаровых труб при температурах 1400–1500 °С для обеспечения рабочих температур 1200–1250 °С

приведет к окислению, короблению деталей и потере материалом детали своих свойств. Обеспечение повышенной температуры эксплуатации позволит решить проблему возрастания градиента локальных температур защищаемого материала, вызываемого необходимостью дополнительного охлаждения стенок жаровых труб ввиду увеличения интенсивности их нагрева излучением при повышении температуры газа [7–11].

Жаростойкость никелевых сплавов зависит от типа кристаллической структуры оксидов, их состава, дисперсности и рекристаллизации. Механизмы окисления никелевых сплавов определяются скоростью диффузии сплава и химических реакций, протекающих в окалине. При воздействии высокотемпературного газового потока сплавы на основе никеля склонны к межкристаллитной коррозии, а также обладают относительно невысокой коррозионной стойкостью в общеклиматических условиях. Для сплавов типа ВЖ171

и ВЖ159 характерна параболическая зависимость окисления при температурах 1000–1150 °С. В процессе окисления на поверхности никелевых сплавов образуется оксидная пленка, состав которой изменяется в зависимости от температуры и продолжительности термообработки. При этом, как правило, образуется несколько слоев – тонкий поверхностный слой, содержащий оксид никеля NiO и соединения шпинели NiOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, глубокий слой, обогащенный легирующими элементами.

В данной связи актуальной задачей является оценка устойчивости к тепловым воздействиям и термоокислительной деструкции реакционноотверждаемых покрытий, которые за счет своей композиционной структуры являются перспективным материалом для высокотемпературной защиты теплонагруженных элементов двигателей.

Задача подбора оптимального диапазона толщин реакционноотверждаемых покрытий должна быть решена для снижения рисков технологических затруднений и образования дефектов, прежде всего сколов. Однако в первую очередь необходимо снизить перепад температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), который и является причиной образования сколов на наиболее напряженных участках (острых кромках деталей, раковин) и несплошностей при термодинамических нагрузках [12]. Величина прочности сцепления реакционноотверждаемых покрытий (адгезии) с защищаемым субстратом находится в прямой зависимости от их толщины [13]. Повышение перепада (градиента) ТКЛР защищаемого материала и покрытия приводит к росту внутренних напряжений, как следствие – к дефектам покрытия. Данный фактор ограничивает возможность нанесения покрытий с толщиной слоя, позволяющей реализовать их теплозащитные свойства.

Реакционноотверждаемые покрытия характеризуются композиционной структурой, способной релаксировать термоупругие напряжения за счет формирования легкоплавких боросиликатных и боратных стекол при окислении тетраборида кремния SiB<sub>4</sub>, что способствует увеличению стойкости покрытий к термодинамическим воздействиям. Указанные преимущества успешно реализованы в конструкции отечественного орбитального корабля «Буран». Вводимая в состав реакционноотверждаемых покрытий добавка тетраборида кремния SiB<sub>4</sub> способствовала получению высокой степени черноты покрытия ЭВЧ-4 и стабилизации его фазового состава, что необходимо для работающих в условиях циклических температурных

нагрузок покрытий на основе аморфных стекломатриц. Необратимая кристаллизация приводит к резкому увеличению ТКЛР, снижению термостойкости и образованию дефектов покрытия. Таким образом, тетраборид кремния SiB<sub>4</sub> подавляет кристаллизацию высококремнеземных стекол. Кроме того, способствует получению высокой излучательной способности покрытия и обладает рядом преимуществ, в отличие от иных добавок, применяемых в качестве изучающих агентов (оксиды кобальта, хрома, никеля, гафния и др.), нестабильных в высокотемпературном газовом потоке, загрязняющих плиточную теплозащиту и способствующих кристаллизации стекла в зоне контакта с плиткой.

За рубежом для теплозащиты МТКС «Спейс Шаттл» разрабатывали эрозионно-стойкие покрытия на основе различных стекол и модифицирующих наполнителей. Основой таких покрытий являлись кварцевое стекло, высококремнеземное стекло, силикатные стекла Corning Glass марок №7913 и №7740, а в качестве добавок применяли карбид кремния, нитрид кремния и оксид хрома. Данные покрытия получали при высокой температуре обжига (>1300 °С), с чем, очевидно, связана их невысокая термостойкость: при испытаниях на термостойкость покрытий, предназначенных для защиты субстратов из кварцевого волокна при 1260 °С, содержавших >90% (по массе) оксида SiO<sub>2</sub> и карбида SiC кремния, трещины возникали уже после 20 циклов термических нагружений в режиме 20→1260→20 °С (один цикл 20 мин), тогда как покрытие должно выдерживать не менее 100 термоциклов без появления дефектов.

В результате исследований выявили, что наиболее перспективной основой для теплозащиты покрытий являются боросиликатные стекла, отличающиеся сравнительно низкими значениями ТКЛР и высокой стабильностью свойств при высоких температурах. С целью предупреждения загрязнения и кристаллизации субстрата для покрытий использовали боросиликатные стекла высокой чистоты (не более 0,1% (по массе) щелочных оксидов), однако такие составы при температурах обжига ~1260 °С проявляли склонность к кристаллизации. Введение дополнительно плавней типа фритт на основе щелочного боросиликатного стекла и боросиликатного стекла с высоким (до 30% (по массе)) содержанием борного ангидрида, а также модифицирующих соединений, при обжиге обеспечивающих протекание окислительно-восстановительных реакций, не дало положительных результатов. Предполагали, что при помощи химических реакций восстановления можно

уменьшить содержание кислорода в стекле и тем самым повысить стабильность кварцевого стекла по сравнению с кварцевым стеклом, в котором соотношение количества кислорода и количества кремния соответствует стехиометрическому. Однако кремний и углерод в качестве восстановителей не приводили к стабилизации стеклофазы, при этом окисление углерода служило причиной вспенивания стекла в связи с выделением газа.

Таким образом, представленные данные указывают на перспективность применения тетраборида кремния в качестве модифицирующей добавки для достижения повышенного уровня свойств для различных покрытий.

В данной статье исследовали структуру покрытий методом сканирующей электронной микроскопии после высокотемпературных испытаний для оценки их термостойкости и степени деструкции. Для состава покрытия, показавшего наилучшую термостойкость, отработан диапазон оптимальных толщин, обеспечивающий стабильность его качества и уровня термостойкости.

### Материалы и методы

В рамках работы объектом исследования являются композиции реакционноотверждаемых покрытий на основе барийалюмосиликатных стекол – многокомпонентного стекла (матричного) в барийалюмосиликатной системе и стекла состава  $BaO-Al_2O_3-2SiO_2$  (модифицирующего; маркировка BA2S), а также добавок тетраборида кремния  $SiB_4$ . Тетраборид кремния производства ФГУП «ВИАМ» вводили в исследуемые композиции покрытий в количестве от 0 до 5% (по массе). В качестве защищаемого субстрата использовали жаропрочный свариваемый никелевый сплав ВЖ171, упрочненный внутренним азотированием [13]. В соответствии с массовой долей в композиции покрытий (матричного стекла, модифицирующего стекла и тетраборида кремния) производили маркировку образцов, например 85-10-5.

Испытания на термостойкость проводили с учетом требований ГОСТ 25535–2013 на 10 образцах каждого состава. Режим испытаний:  $1200 \leftrightarrow 20$  °С, один цикл 5 мин. Испытания продолжали вплоть до появления дефектов на образцах, после чего их снимали с испытаний.

Поверхность покрытий после испытаний на термостойкость исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием прибора TESCAN VEGA 3 XMU и с последующей обработкой полученных структур в программном обеспечении анализа изображений ImageScore Color. В связи с необходимостью изучения рельефа и

электронной плотности поверхности исследуемых образцов применяли режим отраженных электронов (BSE – Back-Scattered Electron). Пробоподготовку образцов проводили с помощью установки ионно-плазменного травления JFC-1100 (фирма Jeol, Япония). Наиболее эффективно ионно-плазменное травление образцов длительностью 5 мин. На поверхность образцов наносили слой золота толщиной 20 нм с целью снятия эффекта зарядки.

Толщину покрытий (как разницу толщины образца до и после нанесения покрытия) определяли с помощью гладкого цифрового микрометра МКЦ-25. Контроль толщины обеспечивали технологически за счет варьирования количества проходов и вязкости шликеров покрытий при нанесении.

### Результаты и обсуждение

Стойкость к воздействию циклических температурных нагрузок является одним из основных критериев оценки эффективности жаростойких покрытий. Так, в результате испытаний на термостойкость по режиму  $1200 \leftrightarrow 20$  °С (один цикл 5 мин) установлено, что композиции покрытий с маркировкой 80-15-5 и 85-10-5 обладают наилучшей термостойкостью – 127 и 119 термоциклов соответственно (минимальные значения). Выявлена зависимость термостойкости покрытия от содержания тетраборида кремния (рис. 1).

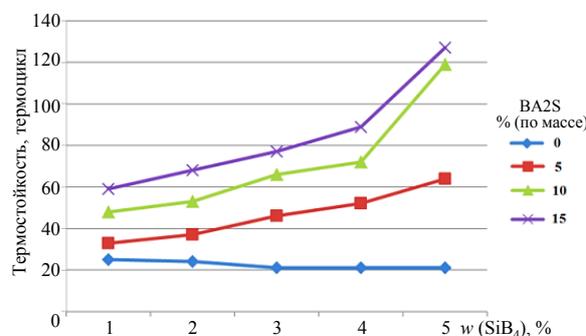


Рис. 1. Зависимость термостойкости покрытий от содержания тетраборида кремния w

Ключевую функцию в повышении температуростойчивости выполняет добавка тетраборида кремния, несмотря на объективное положительное влияние и тугоплавкой добавки модифицирующего стекла. Химическая активность  $SiB_4$  в композиционных реакционноотверждаемых покрытиях имеет максимальный положительный эффект, так как окисление тетраборида кремния лимитируется не только образованием структуры «ядро–оболочка», но и размягчением стекломатрицы.

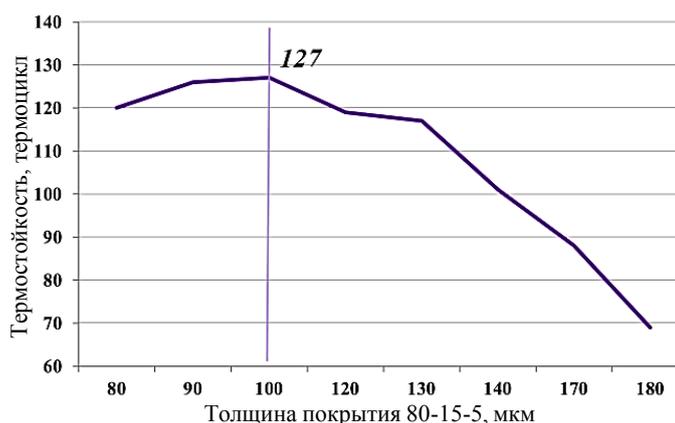


Рис. 2. Зависимость термостойкости покрытия с маркировкой 80-15-5 от его толщины

Имеющиеся результаты исследования жаростойкости реакционноотверждаемых покрытий позволяют выявить корреляцию с полученными в работе данными по их термостойкости и сделать предположение о едином механизме защитного действия при различных температурных воздействиях. Уровень термостойкости реакционноотверждаемых покрытий является результатом комплекса процессов, протекающих на границе «сплав–покрытие», непосредственно в покрытии и на границе с воздушной окислительной средой. Известно [14], что в диапазоне температур от 600 до 800 °С интенсивно протекает реакция окисления тетраборида кремния, при этом на калориметрической кривой данный процесс характеризуется интенсивным непрерывным увеличением теплового потока на единицу массы. Схожие результаты получены методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии в работе [15] применительно к гексабориду кремния, в результате окисления образующего три молекулы легкоплавкого оксида бора, в отличие от тетраборида кремния.

Результаты работы также свидетельствуют об образовании экзотермического пика и резком увеличении массы образца в диапазоне температур от 850 до 1100 К (от 577 до 827 °С), что указывает на протекание процесса окисления гексаборида кремния. Отмечено, что интенсивность окисления гексаборида кремния  $\text{SiB}_6$  больше, чем скорость процесса улетучивания его продукта окисления (оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), в связи с чем масса образца растет непрерывно в вышеуказанном интервале температур.

В дополнение к полученным результатам проведены исследования на образцах гексаборида кремния, смешанных с  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в пропорции 50:50. Установлено, что ход dilatометрической и термогравиметрической

кривых ДТА и ТГ для данных образцов практически не изменился. Применительно к тетрабориду кремния механизм окисления аналогичен и смещается в область более высоких температур. Известно [14], что для промышленно изготавливаемого матричного стекла (фритты) барийалюмосиликатной системы характерна температура начала деформации, не превышающая 725 °С. По окончании работы ресурс защитного действия покрытий не был полностью исчерпан, так как образцы были сняты с испытаний с появлением сколов на их острых кромках, при этом основное покрытие осталось сплошным, плотным, матовым.

Следует также отметить, что термостойкость современного жаростойкого стеклокерамического покрытия ВЭС-104М при испытаниях по режиму  $1000 \leftrightarrow 20$  °С (один цикл 5 мин) составляет 200 термоциклов, однако при испытаниях по режиму  $1200 \leftrightarrow 20$  °С (один цикл 5 мин) оно оказывается неработоспособным. Высокие значения термостойкости и жаростойкости обусловлены общей тугоплавкостью жаростойкого стеклокерамического покрытия, релаксацией прослойками жидкой фазы при высоких температурах, а также обеспечиваются соблюдением технологии его получения.

Влияние толщины покрытия на термостойкость исследовали с использованием состава 80-15-5, показавшего наилучшие ее значения. На рис. 2 представлена зависимость термостойкости покрытия с маркировкой 80-15-5 от его толщины.

Выявлено, что диапазон оптимальных толщин составляет 90–120 мкм, как и для серийных жаростойких эмалей типа ЭВК. При увеличении толщины разрушение покрытий происходит под действием термических напряжений в упругой области (прежде всего на острых кромках). Накопление остаточных деформаций и изменений

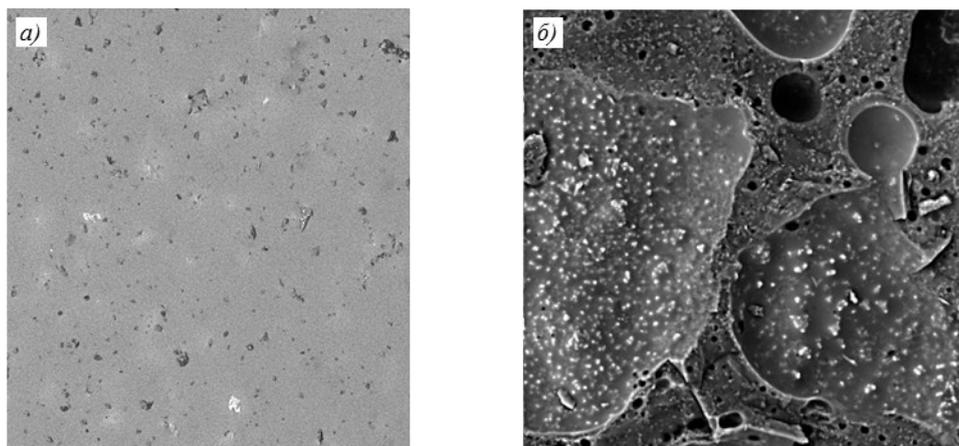


Рис. 3. Микроструктура покрытия с маркировкой 80-15-5 ( $\times 1000$ ): *a* – до испытаний на термостойкость (после обжига); *б* – после испытаний на термостойкость

имеет место и в покрытии, и в материале субстрата.

На рис. 3 представлены результаты исследований методом сканирующей электронной микроскопии образцов покрытия с маркировкой 80-15-5 (обладающего наибольшей термостойкостью) до и после испытаний на термостойкость (при увеличении  $\times 1000$ ). После испытаний отмечали уплотнение структуры покрытия (поры в покрытии не достигают металла), а также равномерное распределение кристаллической фазы, преимущественно представляющей алюмосиликаты бария и формирующейся при кристаллизации барийалюмосиликатных стекол, являющихся основой покрытия.

#### Заключения

В результате испытаний на термостойкость по режиму  $1200 \leftrightarrow 20$  °C (один цикл 5 мин) установлено, что составы реакционноотверждаемых покрытий с маркировкой 80-15-5 и 85-10-5 обладают наибольшей термостойко-

стью (127 и 119 термоциклов соответственно) среди исследованных композиций. После указанного цикла ресурс покрытий не исчерпан. Основным дефектом образцов при проведении испытаний являются их сколы по кромке. В результате термического воздействия формируется плотная структура с кристаллическими включениями. Выявлено также, что наибольшей термостойкостью обладают реакционноотверждаемые покрытия с оптимальным диапазоном толщин – от 90 до 120 мкм. Кроме того, реакционноотверждаемые покрытия демонстрируют высокие защитные свойства при температуре 1200 °C и обладают температурой обжига, меньшей или равной рабочей.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность С.Л. Лонскому и Е.В. Куршеву за проведение сканирующей электронной микроскопии.

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

#### Библиографический список

1. 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.-техн. журн.* 2013. №1. Ст. 5. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 03.02.2019).
2. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
3. Goldstein H.E., Leiser D.B., Katvala V. Reaction cured borosilicate glass coating for low density fibrous silica insulation // *Borate Glasses*. New York; London: Plenum press, 1978. Vol. 12. P. 623–634.
4. Каблов Е.Н., Солнцев С.С. Высокотемпературные материалы и покрытия на основе стекла и керамики – перспективное направление авиационного материаловедения // *Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении: тез. докл. межотраслевой науч.-техн. конф.* М.: ВИАМ, 2009. С. 15–16.

5. 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.
6. Солнцев С.С., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Армированные жаростойкие стеклоэмали для камер сгорания газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №1. С. 26–29.
7. Солнцев С.С. Некоторые особенности покрытий для плиток многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. 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.
8. Wang M., Li X., Su D. et al. Effect of glass phase content on structure and properties of gradient  $\text{MoSi}_2\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  coating for porous fibrous insulations // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 657. P. 684–690.
9. Chen M., Zhu S., Wang F. High temperature oxidation of NiCrAlY, nanocrystalline and enamel-metal nano-composite coatings under thermal shock // *Corrosion Science*. 2015. No. 100. P. 556–565.
10. Wu Y., Ma X., Zhang H., Zhou Y. A New High Emissivity Coating on Ni-Based Superalloy Substrate // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2016. Vol. 45. Is. 3. P. 588–592.
11. Bhupinder K., Singh K., Pandey O.P. Microstructural analysis of glass-steel interface // *Surface & Coatings Technology*. 2013. Vol. 217. P. 156–161.
12. Солнцев С.С., Денисова В.С., Агарков А.Б., Гаврилов С.В. Влияние добавок стекол системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  на свойства реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №1 (61). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-11-11.
13. 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.
14. Денисова В.С., Лонский С.Л., Куршев Е.В., Малинина Г.А. Исследование структурообразования реакционноотверждаемых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №4 (76). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-76-87.
15. Matsushita J., Komarneni S. High temperature oxidation of silicon hexaboride ceramics // *Materials Research Bulletin*. 2001. Vol. 36. P. 1083–1089.