

К. Т. Н. М. В. Сазонова, д. х. н. И. Б. Баньковская,
к. х. н. Д. В. Коловертнов (✉)

ФГБУН «Институт химии силикатов
имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.774].017:539.434

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ $\text{MoSi}_2\text{--B--Al}_2\text{O}_3$ ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ ДО 1600 °С

Установлена термическая стабильность материалов на основе $\text{MoSi}_2\text{--B--Al}_2\text{O}_3$ в широком температурно-временном интервале. При содержании Al_2O_3 10–35 мас. % в процессе термообработки исходных компонентов в воздушной среде формируются новые оксидные фазы в виде муллита, бората алюминия и кристобалита, которые снижают жаростойкость материала.

Ключевые слова: дисилицид молибдена, бор, оксид алюминия, термическая стабильность, стеклообразующий расплав, жаростойкие покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные композиционные материалы работают в самых теплонагруженных зонах изделий авиакосмической и ракетной техники [1]. Однако в воздушной среде эти материалы не выдерживают высоких температур и разрушаются при окислении. Для защиты от окисления разрабатываются высокотемпературные защитные покрытия. Перспективны материалы на основе бескислородных тугоплавких соединений, в частности на основе дисилицида молибдена. Однако при их исследовании [2–8] требуются сложное оборудование и энергозатратная технология.

Авторы настоящей статьи выбрали оптимальные составы, пригодные для нанесения в качестве защитных покрытий, и применили при этом энергосберегающую технологию, позволяющую на основе бор- и кремнийсодержащих соединений получить *in situ* стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные компоненты.

Материалы на основе бор- и кремнийсодержащих соединений для улучшения свойств легируют тугоплавкими оксидами [9]. Следует отметить, что покрытия, используемые в настоящее время в России и за рубежом, не обеспечивают требуемый уровень защиты углеродных материалов в экстремальных условиях эксплуатации, в том числе в условиях гиперзвукового

высокотемпературного окислительного потока до 2000 °С. Таким образом, разработка новых высокотемпературных покрытий для углеродных материалов весьма актуальна.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов использованы порошки дисилицида молибдена, оксида алюминия квалификации х. ч. с максимальным размером частиц до 50 мкм и порошок аморфного бора с удельной поверхностью 20 м²/г марки Б-99А. Исследуемые композиции (табл. 1) были опробованы в качестве покрытия на графите марки ГМЗ. Обязательными условиями формирования этих покрытий являются содержание в водной суспензии органического клеящего пленкообразующего вещества (2 %-ного водного раствора карбоксиметилцеллюлозы) и последовательное наложение тонких слоев с последующим высушиванием при 100 °С. Общая толщина покрытия 300–500 мкм. Термообработку проводили в электрической печи в воздушной атмосфере.

Таблица 1. Исходные составы композиций на основе MoSi_2

Состав	Содержание компонента в составе, мас. %		
	MoSi_2	B	Al_2O_3
1	100	–	–
2	95	5	–
3	90	5	5
4	85	5	10
5	80	5	15
6	75	5	20
7	70	5	25
8	65	5	30
9	60	5	35



Д. В. Коловертнов
E-mail: keckispasse@yandex.ru

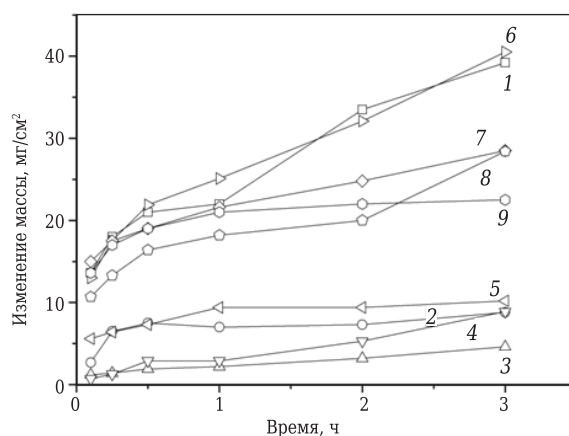
сфере до 1600 °С и в атмосфере аргона при 1800 °С. Поверхность образцов после термообработки исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 (Си K_α-излучение, Ni-фильтр). Соотношение кристаллических фаз и стеклофазы, а также количество пор определяли на металлографическом микроскопе МИМ-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что покрытия имеют высокую термо- и жаростойкость. Показана возможность получать из механической смеси тонкодисперсных порошков на воздухе высокотемпературные безобжиговые покрытия для защиты углеродных материалов от окисления.

В процессе термообработки в покрытии MoSi₂-B-Al₂O₃ протекают сложные физико-химические процессы, приводящие к некоторому уменьшению содержания исходных фаз, образованию стеклообразующего расплава и новых соединений. Так, в покрытии MoSi₂-B уже при 900 °С образуется монокристалл молибдена, а при 1000 °С появляются все три бориды молибдена, которые сохраняются длительное время при 1600 °С. Все указанные в табл. 1 составы могут формироваться в процессе эксплуатации. Кроме того, в результате физико-химических взаимодействий образуется гетерогенное покрытие. Покрытие представляет собой матрицу из стеклообразующего расплава, в которой статистически распределены частично сохранившиеся первичные фазы MoSi₂, Al₂O₃ и вновь образовавшиеся соединения: бориды молибдена, алюмосиликаты кремния и оксид кремния (α-кварц и α-кристобалит).

Характерно, что в процессе термообработки образцов до 1400 °С происходит увеличение их массы, а при 1500 °С — уменьшение (симбатно содержанию Al₂O₃ и увеличению длительности термообработки, см. рисунок). Оксид алюминия благоприятно влияет на термические свойства покрытия лишь при его содержании 5–7 мас. %. В процессе длительной термообработки при вы-



Изменение массы образцов после термообработки при 1400 °С в течение 3 ч в зависимости от их состава (см. табл. 1)

соких температурах на поверхности покрытий кристаллизуется муллит в виде тонкой пленки. При охлаждении муллит частично отслаивается в виде тонких чешуек. При содержании Al₂O₃ более 7 мас. % покрытие в процессе термообработки деградирует (появляется сквозная пористость, углерод выгорает).

Как видно из рисунка, при содержании в образцах до 15 % Al₂O₃ (составы 2–5) прирост массы составляет в среднем 5 мг/см², а при повышении содержания Al₂O₃ до 35 % увеличивается в среднем до 30 мг/см². Возможно, введение значительного количества Al₂O₃ оказывает разрыхляющее воздействие на структуру композиций, приводящее к окислению исходных частиц. При введении бора и малых количеств Al₂O₃ формируется стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные частицы дисилицида молибдена.

При термообработке образцов при 1500 °С в течение 15 ч при содержании в них от 2 до 10 % Al₂O₃ наблюдается незначительная потеря массы, которая увеличивается при содержании Al₂O₃ более 12 % (табл. 2). Это связано с возрастающей летучестью продуктов протекающих реакций.

Таблица 2. Изменение массы (жаростойкость) образцов системы (93-х)MoSi₂-5B-хAl₂O₃ после термообработки при 1500 °С в зависимости от их состава

Состав образца, мас. %			Изменение массы образца, мг/см ² , после термообработки при 1500 °С в течение		
MoSi ₂	B	Al ₂ O ₃	1 ч	5 ч	15 ч
93	5	2	—	+0,14	-0,5
91	5	4	-0,4	-0,4	-0,9
90	5	5	-0,2	-0,2	-1,2
89	5	6	-0,2	-0,1	-0,1
87	5	8	-0,45	-0,9	-1,3
85	5	10	-0,5	-1,6	-1,4
83	5	12	-2,1	-4,0	-6,0
81	5	14	-3,4	-6,2	-11,0
80	5	15	-4,2	-10,2	-14,0
79	5	16	-4,0	-15,0	-26,0
77	5	18	-0,3	-7,0	-17,0
75	5	20	+1,4	-1,7	-8,0

В табл. 3 приведены результаты изменения массы образцов двухкомпонентной системы в зависимости от скорости их нагрева (изотермический и неизоотермический режимы). Установлено, что в течение 500 ч скорость нагрева образцов при 1400 °С не оказывает существенного влияния на их жаростойкость.

Кристаллические фазы составов 95MoSi₂–5B, образовавшиеся при кратковременной или длительной термообработке при 1600 °С, приведены в табл. 4. Все образцы нагревали от комнатной температуры (20 °С) до 1600 °С со скоростью 10 °С/мин и в дальнейшем выдерживали при 1600 °С.

Таблица 3. Изменение массы образцов состава 90MoSi₂–10B после термообработки при 1400 °С в зависимости от условий формирования покрытия (скорости нагрева)

Длительность термообработки, ч	Изменение массы образца, мг/см ² , при скорости его нагрева	
	~500 °С/мин*	10 °С/мин
1	+2,63	–
5	+1,25	–
25	+2,23	–
50	+3,56	+0,91
100	+3,97	+0,54
150	+3,21	+1,02
200	+3,54	+1,06
250	+5,95	+1,29
500	–	+2,62

* Образцы были помещены в печь, разогретую до 1400 °С.

Таблица 4. Фазовый состав поверхности образцов состава 95MoSi₂–5B

Выдержка после нагрева до 1600 °С, ч	Кристаллическая фаза			
	MoSi ₂	Mo ₂ B ₅	MoB	Mo ₂ B ₂
–	+	–	–	–
0,17	+	+	+	+
1	+	+	+	+
5	+	+	+	+
25	+	+	+	+
50	+	+	+	+

Как видно из табл. 4, при таком режиме термообработки фазовый состав поверхности образцов в течение 50 ч сохраняется постоянным: в стеклообразующей матрице распределены частицы исходной фазы дисилицида молибдена и все три бориды молибдена.

В табл. 5 приведены сравнительные данные фазового состава поверхности образцов двух- и трехкомпонентной системы после термообработки при 1400 и 1600 °С в течение длительного времени.

После термообработки в воздушной среде композиции MoSi₂–B фиксируется образование новых фаз наряду с частичным сохранением исходных компонентов. Определено влияние температурно-временных параметров на количественное содержание кристаллических фаз и стеклофазы, а также пор. Показано, что в процессе термообработки компоненты композиции взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием борокремнеземистого стеклообразующего расплава, а также боридов молибдена MoB, MoB₂ и Mo₂B₅. При этом часть первичного дисилицида молибдена сохраняется. При 900 °С образуется MoB, при 1000 °С дополнительно образуются MoB₂ и Mo₂B₅. При дальнейшем повышении температуры до 1700 °С фиксируются борокремнеземистый стеклообразующий расплав, а также MoSi₂, MoB, MoB₂ и Mo₂B₅, которые длительное время сосуществуют; целостность и форма образца сохраняются. Поверхность образца ровная, остеклованная и представляет собой малопористый спек черного цвета.

После кратковременной (10 мин) и длительной (5 ч) термообработки при 1400 и 1500 °С в образцах зафиксирован большой разброс содержания кристаллической, газообразной фаз и стеклофазы. Повышение температуры до 1650 °С приводит к существенному уменьшению пористости образцов (до 4 %), а содержание

Таблица 5. Результаты РФА поверхности образцов системы MoSi₂–B–Al₂O₃

Состав образца, мас. %			Режим термообработки	Кристаллические фазы
MoSi ₂	B	Al ₂ O ₃		
95	5	–	1400 °С, 10 мин	MoSi ₂ , MoB, Mo ₂ B ₅
95	5	–	1400 °С, 100 ч	MoSi ₂ , MoB, Mo ₂ B ₅ , α-кристобалит
95	5	–	1400 °С, 500 ч	MoSi ₂ , MoB, Mo ₂ B ₅
95	5	–	1600 °С, 10 мин	MoSi ₂ , MoB, MoB ₂ , Mo ₂ B ₅
95	5	–	1600 °С, 50 ч	MoSi ₂ , MoB, MoB ₂ , Mo ₂ B ₅
90	5	5	1400 °С, 10 мин	MoSi ₂ , MoB, Mo ₂ B ₅
90	5	5	1400 °С, 500 ч	MoSi ₂ , MoB, Mo ₂ B ₅ , α-кристобалит
90	5	5	1500 °С, 20 ч	MoSi ₂ , MoB, Mo ₂ B ₅
85	5	10	1400 °С, 10 мин	MoSi ₂ , MoB, 9Al ₂ O ₃ ·2B ₂ O ₃
85	5	10	1400 °С, 500 ч	MoSi ₂ , MoB, Mo ₂ B ₅ , α-кварц
85	5	10	1500 °С, 20 ч	MoSi ₂ , MoB, Mo ₂ B ₅ , Al ₂ O ₃
80	5	15	1400 °С, 10 мин	MoSi ₂ , MoB, Mo ₂ B ₅ , 9Al ₂ O ₃ ·2B ₂ O ₃ , α-кварц
80	5	15	1400 °С, 500 ч	MoSi ₂ , MoB, 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (муллит), α-кристобалит
80	5	15	1500 °С, 20 ч	MoSi ₂ , MoB, 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (муллит), α-кристобалит
75	5	20	1400 °С, 10 мин	MoSi ₂ , 9Al ₂ O ₃ ·2B ₂ O ₃ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
75	5	20	1400 °С, 500 ч	MoSi ₂ , 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , α-кристобалит
75	5	20	1500 °С, 20 ч	MoSi ₂ , MoB, 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (муллит), α-кристобалит

кристаллической и газообразной фаз становится примерно одинаковым (до 48 %).

Таким образом, в результате термообработки в воздушной среде образцов состава $\text{MoSi}_2\text{-B}$ образуется новая гетерогенная неравновесная композиция сложного состава, положительно проявившая себя в качестве защитного покрытия на углеродсодержащих материалах при высоких температурах и длительных выдержках (более 500 ч при 1650 °C). Следует отметить, что при термообработке в аргоне при 1800 °C уже через 2 мин фиксируются MoSi_2 , MoB , MoB_2 , Mo_2B_5 , которые сохраняются более 20 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в результате систематических исследований новых композиционных материалов получен комплекс данных об их составе и термических свойствах в зависимости от соотношения исходных компонентов и режима термообработки.

Определены составы $(95-x)\text{MoSi}_2-x\text{B}$ и $(95-x)\text{MoSi}_2-5\text{B}-x\text{Al}_2\text{O}_3$, способные формировать в воздушной среде в широком интервале темпе-

ратур (от 500 до 1600 °C) на поверхности некоторых углеродных материалов ровные и прочные покрытия. Количество бора и оксида алюминия изменяли от 1 до 20 мас. %. Установлено, что плотные со стекловидным блеском и прочно сцепленные с субстратом слои формируются при содержании бора 2–12 мас. % и оксида алюминия 2–10 мас. %.

Разработанные авторами настоящей статьи материалы формируются при относительно низких температурах по сравнению с температурой эксплуатации благодаря способности заживать образующиеся дефекты при окислении ниже лежащих неокисленных исходных компонентов.

Установлена термическая стабильность материалов на основе $\text{MoSi}_2\text{-B-Al}_2\text{O}_3$ в широком температурно-временном интервале. При содержании оксида алюминия 10–35 мас. % в процессе термообработки исходных компонентов в воздушной среде формируются новые оксидные фазы в виде муллита, бората алюминия и кристобалита, которые снижают жаростойкость материала.

Библиографический список

1. **Шурик, А. Г.** Искусственные углеродные материалы / А. Г. Шурик. — Пермь : Изд. Пермского гос. ун-та, 2009. — 342 с.
2. **Niu, Y. R.** Comparison of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coatings fabricated by atmospheric and vacuum plasma spray processes / Y. R. Niu, Z. Wang, J. Zhao [et al.] // J. Therm. Spray Technol. — 2017. — № 26. — P. 100–107.
3. **Zhang, Y. L.** C/SiC/Si-Mo-B/glass multilayer oxidation protective coating for carbon/carbon composites / Y. L. Zhang, H. J. Li, X. Y. Yao [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2011. — № 206. — P. 492–496.
4. **Feng, T.** Microstructure and oxidation of multilayer $\text{MoSi}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si}$ coatings for SiC coated carbon/carbon composites SiC internal layer / T. Feng, H. J. Li, Q. G. Fu Yao [et al.] // Corros. Sci. — 2010. — № 52. — P. 3011–3017.
5. **Li, T.** Effect of LaB_6 on the thermal shock property of $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ coating for carbon/carbon composites / T. Li, H. J. Li, X. H. Shi // Appl. Surf. Sci. — 2013. — № 264. — P. 88–93.
6. **Wu, H.** Effect of spraying power on microstructure and bonding strength of MoSi_2 -based coatings prepared

by supersonic plasma spraying / H. Wu, H. J. Li, Q. Lei [et al.] // Appl. Surf. Sci. — 2011. — № 257. — P. 5566–5570.

7. **Wang, C. C.** Oxidation behavior and microstructural evolution of plasma sprayed $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoSi}_2\text{-SiC}$ coating on carbon/carbon composites / C. C. Wang, K. Z. Li, C. X. Huo [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2018. — № 348. — P. 81–90.

8. **Chen, Peng.** Preparation of oxidation protective $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ coating on graphite using recycled waste MoSi_2 by one-step spark plasma sintering method / Peng Chen, Lu Zhu, Xuanru Ren [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — № 45. — P. 22040–22046.

9. **Николаев, А. Н.** Синтез и исследование свойств жаростойких покрытий на основе композиции $\text{Si-B}_4\text{C-ZrB}_2\text{-ZrO}_2$ / А. Н. Николаев, И. Б. Баньковская, Д. В. Коловертнов // Физика и химия стекла. — 2020. — Т. 46, № 6. — С. 649–657. ■

Получено 28.04.21

© М. В. Сазонова, И. Б. Баньковская,
Д. В. Коловертнов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISSN 2022 — МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО КЕРАМИКЕ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

14–15 января 2022 г.

Рим, Италия



www.waset.org