

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА

© 2023 г. Д. В. Коловертнов¹, И. Б. Баньковская¹ *, М. В. Сазонова¹

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

*e-mail: inbankov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.06.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Путем термообработки смесей исходных компонентов в виде тонкодисперсных порошков на воздухе получены композиционные материалы на основе дисилицида молибдена, бора и оксида алюминия. В ходе химических реакций формируется стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные частицы порошков, что обеспечивает повышенную жаростойкость композиционного материала. Определено влияние температурно-временных параметров на фазовый состав и микроструктуру стеклокерамических композитов.

Ключевые слова: дисилицид молибдена, бор, оксид алюминия, стеклокерамические композиты, термическая стабильность, фазовый состав, микроструктура

DOI: 10.31857/S0132665122600376, EDN: QDKMFU

ВВЕДЕНИЕ

В ИХС РАН разработаны конструкционные стеклокерамические композиционные материалы и покрытия с применением суспензионно-обжигового метода. Материалы не уступают по свойствам лучшим зарубежным аналогам, а по некоторым характеристикам превосходят их [1].

Применение данных материалов в теплонагруженных узлах и деталях перспективных изделий будет содействовать решению проблем повышения весовой эффективности, уровня летно-технических характеристик, проблем, связанных с выбросом вредных веществ, повышению надежности и долговечности летательных аппаратов. В настоящее время широко исследуется конструкционный материал на основе углеродных волокон для применения в экстремальных условиях эксплуатации при высоких температурах в окислительной среде [2], однако он нуждается в защите от окисления.

Для защиты от окисления, как правило, используют многослойные покрытия, одним из основных компонентов в которых является дисилицид молибдена [3–12].

Основными методами, используемыми при нанесении покрытий, являются плазменное распыление или ступенчатая цементация [13–15].

При синтезе композиционных материалов и покрытий может представлять интерес шихта детонационного алмаза [16]. При работе в экстремальных условиях высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред используют материалы на основе SiC [17].

Авторы провели работу по формированию многослойного защитного покрытия на основе системы $\text{MoSi}_2\text{—B—Al}_2\text{O}_3$ технологичным суспензионно-обжиговым методом. 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 [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью установки “Эпиквант” фирмы Karl Zeis (Германия) в ручном режиме определено в объемных процентах изменение соотношения кристаллической, стекловидной и газовой фаз в композитных образцах в зависимости от исходного состава и температурно-временных параметров их обработки на воздухе.

Использованы образцы цилиндрической формы (диаметром 10, высотой 6–8 мм), полученные методом холодного прессования из соответствующих механических смесей тонкодисперсных порошков.

Формирование компактных образцов.

Образцы нагревали на воздухе от 20°C до конечной температуры (1400, 1500, 1650°C) со скоростью 10°C/мин. При конечной температуре давали 10 минутную выдержку. Опыты при 1650°C проводили в печи с нагревателями из хромита лантана. Для уменьшения взаимодействия с газовой средой образцы помещали в закрытые корундовые тигли. Охлажденные на воздухе образцы взвешивали и ставили в печь на длительные испытания. Время испытания: 1, 5, 10, 25, 50, 100 ч. Предварительно с одной стороны образца шлифовывали поверхностный слой толщиной 50 мкм. Определение фаз проводили на шлифах (500^x) по диаметру от края до края (от края на расстоянии 4 мм). Замечено, что середина образца практически беспористая. Поры концентрировались по краю шлифа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определены составы $(95 - x)\text{MoSi}_2\text{—}x\text{B}$ и $(95 - x)\text{MoSi}_2\text{—}5\text{B—}x\text{Al}_2\text{O}_3$, способные формировать в воздушной среде в широком интервале температур (от 500 до 1600°C) на поверхности некоторых углеродных материалов 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. %, а оксида алюминия 2–10 мас. %.

Разработанные авторами настоящей статьи материалы формируются при относительно низких температурах по сравнению с температурой эксплуатации благодаря образованию *in situ* стеклообразующего расплава, который способен залечивать образующиеся дефекты при окислении нижележащих неокисленных исходных компонентов.

Установлена высокая жаростойкость, термостойкость и 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 влияют на жаростойкость материала.

После термообработки в воздушной среде композиции $\text{MoSi}_2\text{—B}$ фиксируется образование новых фаз наряду с частичным сохранением исходных компонентов. С помощью металлографического микроскопа определено влияние температурно-временных параметров на количественное (об. %) содержание кристаллической и стеклообразной фаз, а также пор. Показано, что в процессе термообработки компоненты

Таблица 1. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂–95, В–5, 1400°C

Время испытания, ч	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры
10 мин	28	62	10
1	32	60	8
5	31	58	6
25	29	60	8
100	26	57	7
200	40	50	10
500	20	71	9
Среднее значение	29	60	8

Таблица 2. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂–95, В–5, 20–1500°C

Время испытания, ч	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры
1	37	50	13
5	31	60	9
25	31	61	8
50	21	61	18
100	28	60	12
Среднее значение	30	59	11

композиции взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием борокремнеземного стеклообразующего расплава, а также боридов молибдена – MoB, MoB₂, Mo₂B₅. При этом часть первичного дисилицида молибдена сохраняется. При температуре 900°C образуется MoB, при 1000°C дополнительно образуются MoB₂, Mo₂B₅. При дальнейшем повышении температуры до 1700°C фиксируются борокремнеземный стеклообразующий расплав, MoSi₂, MoB, MoB₂, Mo₂B₅, которые длительное время сосуществуют, а 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°C (табл. 1–3) зафиксирован большой разброс величин содержания кристаллической, стеклообразной и газовой фаз. Повышение температуры до 1650°C (табл. 4–5)

Таблица 3. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂–95, В–5, 1500°C

Время испытания, ч	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры
10 мин	38	49	13
1	37	50	13
5	31	60	9
25	31	61	8
50	21	60	18
100	28	60	12
среднее	31	57	12

Таблица 4. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂–95, В–5, 1650°C, 10 ч

Объемные %				
	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры	Примечание
1	40	59	1	Измерения проводили по всему образцу от края до края
2	38	60	2	
3	41	57	3	
4	45	52	3	
5	40	53	7	
6	41	54	5	Измерена середина образца
7	50	45	5	
8	47	51	2	
9	47	43	10	Измерен край образца
10	45	49	6	Измерения от края к середине
11	47	47	6	
Среднее	44	53	4	

Приведены средние значения из пяти определений.

Таблица 5. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂–83, В–5, Al₂O₃–12

	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры
20–1400°C, 1400°C, 10 мин	28	70	2
20–1650°C, 1650°C, 10 ч	28	68	4

приводит к существенному уменьшению пористости (до 4%), а содержание кристаллической и газообразной фаз становится примерно одинаковым (до 48%).

Таким образом, в результате термообработки на воздухе композиции MoSi₂–В образовалась новая гетерогенная неравновесная композиция сложного состава, хорошо проявившая себя при использовании в окислительной среде 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 MoSi₂, MoB, MoB₂, Mo₂B₅, которые сохраняются более 20 мин.

В табл. 1–5 приведены средние значения из пяти определений.

По данным микроскопического анализа, для всех композиций характерна гетерогенная микроструктура (см. рис. 1). Как для двух-, так и для трехкомпонентной системы после термообработки при 1650°C в стекломатрице равномерно распределены крупные кристаллы дисилицида молибдена, на поверхности которых видны мелкие кристаллы боридов молибдена. Ранее было показано, что образование новых фаз в этих условиях происходит в процессе 15-минутной термообработки [18].

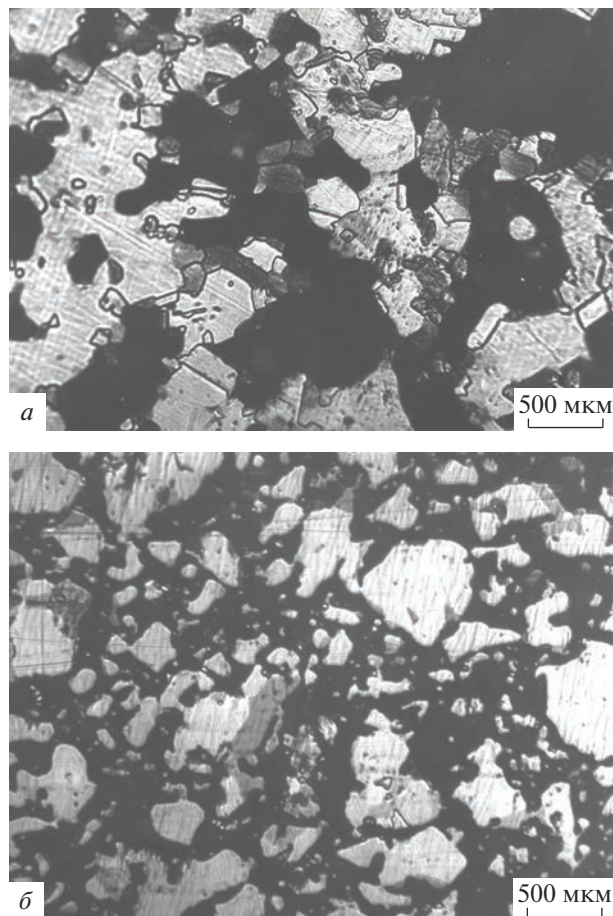


Рис. 1. Микроструктура композиций после термообработки при 1650°C: MoSi₂–В 3 ч (а) и MoSi₂–В–Al₂O₃ 10 ч (б).

На рисунке представлены фотографии микроструктуры двух- и трехкомпонентных композиций. Как видно из рисунков, при увеличении времени выдержки содержание вторичной фазы — боридов молибдена — возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для системы MoSi₂–95, В–5 объемное содержание кристаллической фазы находится в интервале 29–45, стеклофазы 54–60, пор 1–12. Содержание кристаллической фазы увеличивается при повышении температуры до 1650°C, а пористость уменьшается до 1%.

Для системы MoSi₂–83, В–5, Al₂O₃–12 объемное содержание кристаллической фазы составляет 28%, стеклофазы 69%, пор — 3% независимо от температуры обработки (1400–1650°C).

Установлена термическая стабильность микроструктуры обеих композиций во время длительной термообработки при 1650°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Развитие работ по созданию покрытий для защиты углеродных материалов при высоких температурах (Обзор по работам ИХС РАН) // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 2. С. 156–171.
2. Шурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь: 2009. 342 с.
3. Sciti D., Silvestroni I., Bellosi A. Fabrication and properties of $\text{HfB}_2\text{—MoSi}_2$ composites produced by hot pressing and spark plasma sintering // J. Mater. Res. 2006. V. 21. P. 1460–1466.
4. Niu Y.R., Wang Z., Zhao J., Zheng X.B., Zeng Y., Ding C.X. Comparison of $\text{ZrB}_2\text{—MoSi}_2$ composite coatings fabricated by atmospheric and vacuum plasma spray processes // J. Therm. Spray Technol. 2017. V. 26. P. 100–107.
5. Witke T., Borchardt G., Schultrich B., Weber S., Rüscher C., Weiß R., Jojic J., Fritze H., Scherrer S. Mullite based oxidation protection for SiC—C/C composites in air at temperatures up to 1900 K // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 18. P. 2351–2364.
6. Zhang Y.L., Li H.J., Yao X.Y., Li K.Z., Zhang S.Y. C/SiC/Si-Mo-B/glass multilayer oxidation protective coating for carbon/carbon composites // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. P. 492–496.
7. Feng T., Li H.J., Fu Q.G., Shen X.T., Wu H. Microstructure and oxidation of multilayer $\text{MoSi}_2\text{—CrSi}_2\text{—Si}$ coatings for SiC coated carbon/carbon composites SiC internal layer // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 3011–3017.
8. Li T., Li H.J., Shi X.H. Effect of LaB6 on the thermal shock property of $\text{MoSi}_2\text{—SiC}$ coating for carbon/carbon composites // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 264. P. 88–93.
9. Vasudévan A.K., Petrovic J.J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites // Mater. Sci. Eng. 1992. A 155. P. 1–17.
10. Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 261–271.
11. Ерёмченко Л.П. Высокотемпературные покрытия для защиты материалов в экстремальных условиях эксплуатации // Современные проблемы неорганической химии. СПб.: Арт-Экспресс, 2016. С. 188–200.
12. Баньковская И.Б., Сазонова М.В. Термическая стабильность композиций из дисилицида молибдена, кварца и стекла. Антикоррозионные покрытия. Труды 10-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, “Наука”. 1983. С. 50–57.
13. Wu H., Li H.J., Lei Q., Fu Q.G., Ma C., Yao D.J., Wang Y.J., Sun C., Wei J.F., Han Z.H. Effect of spraying power on microstructure and bonding strength of MoSi_2 -based coatings prepared by supersonic plasma spraying // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 5566–5570.
14. Bezzi F., Burgio F., Fabbri P., Grilli S., Magnani G., Salernitano E., Scafè M. SiC/ MoSi_2 based coatings for Cf/C composites by two step pack cementation // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 79–84.
15. Wang C.C., Li K.Z., Huo C.X., He Q.H., Shi X.H. Oxidation behavior and microstructural evolution of plasma sprayed $\text{La}_2\text{O}_3\text{—MoSi}_2\text{—SiC}$ coating on carbon/carbon composites // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 348. P. 81–90.
16. Шилова О.А., Капица Г.П., Хамова Т.В., Горшкова Ю.Е., Баранчиков А.Е., Долматов В.Ю. Морфология и структура шихты детонационного наноалмаза, допированного бором // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 56–62.
17. Перевислов С.Н., Анухтина Т.Л., Лысенков А.С., Фролова М.Г., Томкович М.В. Влияние содержания волокон SiC в карбидкремниевом материале на его механические свойства // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 75–84.
18. Сазонова М.В., Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Термическая стабильность композитов и покрытий на основе $\text{MoSi}_2\text{—B—Al}_2\text{O}_3$ при нагревании на воздухе до 1600°C // Новые огнеупоры. 2021. № 11. С. 48–51.