

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

На правах рукопису

УДК 621.762

БОЧАР ІГОР ЙОСИПОВИЧ

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСНОВ ПРОЦЕСУ
ФОРМУВАННЯ КОМБІНОВАНИМИ МЕТОДАМИ
БАГАТОШАРОВОГО ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ
КЕРАМІКИ ВІД ОКИСЛЕННЯ**

05.16.01 — металознавство та термічна обробка металів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата технічних наук

Київ — 1997



00738066 (U)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Тернопільському державному педагогічному інституті

Науковий керівник —

доктор технічних наук,
професор Ю.В. Дзядикевич

Офіційні опоненти —

доктор технічних наук,
професор Борисов Ю.С.
доктор технічних наук,
доцент Кіндрачук М.В.

Провідна організація —

Тернопільський технічний
державний університет ім.І.Пулюя

Захист дисертації відбудеться 19 травня 1997 року о 15 годині на засіданні спеціалізованої ради металознавства і ливарного виробництва К 01.02.12 в Національному технічному університеті України „Київський політехнічний інститут“ за адресою: 252056, м.Київ, проспект Перемоги, 37, корпус №9, ауд. №203.

З дисертацією можна ознайомитися в науково-технічній бібліотеці університету. Відгук на автореферат в двох екземплярах, завірених гербовою печаткою установи, просимо надсилати за адресою: 252056, м.Київ, проспект Перемоги, 37, Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут“, вченому секретарю.

Автореферат розісланий 17 квітня 1997 року.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
к.т.н., доцент

Федоров Г.Є.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Дисертаційна робота присвячена проблемі підвищення жаростійкості карборундової та дисиліцид молібденової кераміки шляхом формування на її поверхні багатшарового покриття. Таке покриття має підвищену жаростійкість під час високотемпературної корозії на повітрі, що дозволяє ефективно його використовувати для захисту від окислення виробів, виготовлених з карбіду кремнію та дисиліциду молібдену.

Актуальність теми

Матеріали на основі реакційноспеченого карбіду кремнію та дисиліциду молібдену широко використовуються в різних галузях техніки завдяки високотемпературній міцності, низькій густині, високому модулю Юнга, низькому коефіцієнту теплового розширення, високій твердості і опору спрацювання і ерозії. Останнім часом у високотемпературній техніці, де широко експлуатуються керамічні матеріали, спостерігається неухильне підвищення робочих температур і різка зміна теплового режиму. Низька жаростійкість матеріалів на основі карборунду та дисиліциду молібдену гальмує впровадження прогресивних технологічних процесів у виробництво.

Існують різні шляхи вирішення цієї складної проблеми, зокрема, використання якісних складових компонентів, внесення добавок, які утворюють тугоплавкі сполуки, нанесення різних захисних шарів. Кожен з цих способів має переваги і недоліки, які не дають можливості їх використання для підвищення жаростійкості. Завдання підвищення жаростійкості керамічних виробів на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену тісно пов'язане з вивченням високотемпературних процесів, які відбуваються в кераміці, визначення їх характеру, механізму й основних закономірностей, що є невідомою частиною розв'язання складної проблеми вдосконалення існуючих способів одержання кераміки і розробки нових. Перспективним напрямком є створення на робочій поверхні виробів із карбіду кремнію та дисиліциду молібдену композиційного покриття, в якому кожний шар виконує певну функцію. Зовнішній, шлікерний — забезпечує жаростійкість композиції; бар'єрний — перешкоджає взаємодії складової частини покриття з основою; дифузійний — сприяє релаксації напружень у покритті під час багаторазової зміни температурного режиму, забезпечує плавну зміну коефіцієнта термічного розширення між основою і покриттям, а також покращує адгезію між дифузійною і нашарованою частинами покриття. Таке покриття здійснює ефективніший захист кераміки від окислення. Таким чином, актуальною проблемою збільшення ресурсу роботи реакційноспечених керамічних матеріалів в умовах високотемпературної корозії є розробка технологічних основ процесу формування багатшарового жаростійкого покриття.

ДНУ ім. В.С.Вернадського
АН України

Робота є частиною програми наукових досліджень Тернопільського державного педагогічного інституту, яка була затверджена і фінансувалася Міністерством Освіти України (реєс.№0195V004744), а також є складовою підпрограми 7.5.4 напрямку “Розробка композиційних знос- та корозій-ностійких покриттів із структурою зовнішнього шару, яка самоорганізується”, за пропозицією ДКНТ.

Мета роботи: дослідження закономірностей дифузійних процесів насичення кераміки на основі карборунду, дисиліциду молібдену кремнієм і бором та їх інтенсифікація, вивчення властивостей силікоборидних фаз; розробка технологічних основ процесу формування на кераміці дифузійно-шлікерного покриття з високими показниками жаростійкості і довговічності.

В дисертаційній роботі розв’язані такі задачі:

- визначені основні параметри процесу дифузійного насичення кремнієм і бором реакційноспеченого карбїду кремнію та дисиліциду молібдену;
- встановлені головні фактори, що впливають на формування якісного силікоборидного шару на поверхні кераміки;
- досліджені процеси нанесення нашарованого покриття на попередньо силікоборовані керамічні матеріали та утворення на їхній поверхні захисної оксидної плівки; вивчені властивості багатшарового покриття;
- розроблені технологічні основи процесу підвищення жаростійкості виробів на основі карбїду кремнію та дисиліциду молібдену шляхом формування на їхній поверхні багатшарового дифузійно-шлікерного покриття.

Автор захищає:

- закономірності процесу дифузійного насичення керамічних матеріалів кремнієм і бором, що сприяє відновленню діоксиду кремнію і утворенню на поверхні термостабільного двошарового покриття;
- технологічні основи процесу формування на реакційноспеченій кераміці багатшарового покриття з підвищеною жаростійкістю і високим ресурсом роботи в окислювальному середовищі з урахуванням різкої зміни теплового режиму;
- розроблені та впроваджені у виробництво практичні рекомендації щодо розробки технології нанесення комбінованими методами багатшарового покриття на карборундову та дисиліцид молібденову кераміку з метою захисту її від високотемпературного окислення.

Наукова новизна роботи.

1. Вперше показана можливість зв’язування домішок в реакційноспеченій кераміці шляхом послідовного силікоборування з утворенням потрійних і подвійних боридних сполук, які підвищують термостабільність системи покриття-основа.

2. Органічно поєднано дифузійне насичення і шлікерний спосіб з метою формування на кераміці багатошарового покриття із регульованим складом і високими експлуатаційними показниками.

Методи досліджень.

У роботі використані сучасні методи металографії, мікродюрометрії, рентгенофазового та мікрорентгеноспектрального аналізу, методика визначення параметрів жаростійкості.

Практична цінність і реалізація результатів роботи. На основі результатів використаного комплексу розрахунково-теоретичних і експериментальних робіт розроблено параметри процесу дифузійного насичення кремнієм і бором реакційноспечених керамічних матеріалів. Визначено регламенти процесу одержання жаростійкого багатошарового композиційного покриття для захисту керамічних виробів від окислення. Розроблена технологія формування на кераміці дифузійно-шлікерного покриття з високими показниками жаростійкості та довговічності.

З метою промислового застосування розробленої технології, проводилися лабораторно-виробничі випробування в АТ "ФЕРОКЕРАМ" (м. Біла Церква) та в МП "ТЕРМОКОМПОЗИТ" (м. Тернопіль). Використання багатошарового жаростійкого покриття для захисту нагрівачів від окислення, дозволило збільшити в 3-4 рази їхній ресурс роботи в безперервному, а також в циклічному режимах експлуатації.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на конференціях "Композиційні матеріали в машинобудуванні" (Тернопіль, 1989 р.), науково-практичних конференціях професорсько-викладацького складу ТДПІ (Тернопіль, 1994, 1995, 1996р.).

Дисертаційна робота в цілому обговорювалася на засіданні кафедри професійного навчання ТДПІ (1997 р.).

ПУБЛІКАЦІЇ. По матеріалах дисертації опубліковано 4 роботи і одержано 2 авторських свідоцтва на винахід.

СТРУКТУРА І ОБ'ЄМ РОБОТИ. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків по роботі, списку літератури і доповнень.

Викладена на 138 сторінках, містить 52 рисунки і 15 таблиць. Список літератури включає 124 найменування.

У ВСТУПІ обґрунтовано актуальність проблеми підвищення жаростійкості кераміки, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, положення, які виносяться на захист.

В ПЕРШОМУ РОЗДІЛІ аналізується сучасний стан проблеми захисту керамічних матеріалів від окислення. Зазначені особливості процесу окислен-

ня реакційноспечених керамічних матеріалів на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену. Показані шляхи підвищення жаростійкості карборундової та дисиліцид молібденової кераміки. Обґрунтована доцільність методів нанесення захисних шарів. Сформульовано вимоги, що ставляться до високотемпературного покриття і задачі досліджень.

В ДРУГОМУ РОЗДІЛІ охарактеризовано об'єкти дослідження. Запропоновано методики дослідження структури і властивостей покриттів, які використовувалися в роботі.

В ТРЕТЬОМУ РОЗДІЛІ висвітлено результати дослідження дифузійного насичення реакційноспеченої кераміки кремнієм і бором. Підібрано активатори і досліджено їхній вплив на збільшення насичувальної здатності порошкової суміші. Описано особливості одержання жаростійкого шару гексабориду кремнію шляхом послідовного силікоборування карбіду кремнію та дисиліциду молібдену, а також властивості захисного покриття. Представлені результати високотемпературного відпалу дифузійного покриття і вивчення його жаростійкості.

В ЧЕТВЕРТОМУ РОЗДІЛІ досліджено процес формування багатозарового покриття на карбіді кремнію та дисиліциді молібдену і властивості захисної композиції.

В П'ЯТОМУ РОЗДІЛІ описана технологія нанесення покриття на реакційноспечені керамічні матеріали з метою захисту їх від високотемпературного окислення. Показано її практичне застосування.

В ОСНОВНИХ ВИСНОВКАХ коротко сформульовані результати роботи.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Підвищення робочих температур і складні умови експлуатації керамічних виробів вимагають покращення фізико-механічних і хімічних властивостей карборундової та дисиліцид молібденової кераміки. Розв'язання цієї складної задачі здійснюється різними шляхами.

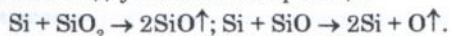
Одним із них є вдосконалення технології одержання кераміки на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену, зокрема, використання високоякісних компонентів, які містять мінімальну кількість немінучих домішок. Наявність домішок, зокрема, кремнію, який вводиться в порошкову суміш одночасно із основними складниками з метою зниження температури спікання виробів, погіршує експлуатаційні параметри кераміки. В процесі спікання матеріалу відбувається окислення кремнію з утворенням діоксиду кремнію. Розміщуючись, головним чином, на межі зерен SiC та MoSi_2 діоксид кремнію підвищує граничний електроопір і перегрівання виробів. Різка зміна температурного режиму руйнує зв'язки між зернами карбіду кремнію та дисиліциду

молібдену, що супроводжується втратою міцності матеріалу. Отже, низька стійкість реакційноспеченого SiC та MoSi₂ до високотемпературного окислення є їх основним недоліком.

Перспективним напрямком підвищення експлуатаційних параметрів кераміки є зв'язування кремнію в боридні сполуки шляхом хіміко-термічної обробки. Так як в інтервалі 1200-1600 °С вони стійкі до окислення і к.т.р. їх і кераміки відрізняються незначно.

Одним із способів хіміко-термічної обробки є силіціювання, що дозволяє відновити диоксид кремнію, який теплоізолює зерна карбиду кремнію та дисиліциду молібдену. Однак, наявність у кераміці значної кількості вільного кремнію приводить до утворення ним електропровідної сітки на границях зерен і зміни електричних параметрів матеріалу. Уникнути небажаного явища можна шляхом дифузійного насичення кераміки бором, в результаті чого бор відновлює диоксид кремнію із утворенням бориду кремнію — SiB₆. Він має високу жаростійкість, що поєднується з великим опором тепловому удару, високою випромінювальною здатністю, та стабільними термоелектричними параметрами, крім цього, гексаборид кремнію хімічно інертний у різних середовищах.

Внаслідок проведення серії експериментів визначені основні параметри дифузійного насичення кераміки кремнієм у порошковій суміші в контейнерах з плавким затвором. До складу насичувальної суміші входили такі компоненти: кремній, фтористий натрій і оксид алюмінію. Вивчення процесу силіціювання карборундової та дисиліцид молібденової кераміки в інтервалі 1000-1200 °С, тривалістю до 12 годин показало, що пониження вмісту кремнію в суміші від 80 до 40 % приводить до зменшення насичувальної здатності порошкової суміші в 2 рази, про що свідчать результати зміни питомого приросту маси. Однак, при цьому покращується якість поверхні матеріалу. Підвищення температури насичення (вище 1100 °С) і часу витримки (більше 12 годин) значно прискорює дифузію кремнію, але спостерігається спікання порошкової суміші і прип'якання її до поверхні матеріалу. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що після силіціювання керамічних матеріалів в них ще є диоксид кремнію. Процес відновлення диоксиду кремнію характеризується сумарною енергією активації, яка складається з енергії адсорбції, хімічної реакції і дифузії. Під час відновлення диоксиду кремнію в приповерхневих шарах кераміки відбуваються такі реакції:



Відновлення SiO₂ при температурах нижче 1100 °С проходить повільно. Виведення домішок можливе шляхом довготривалої обробки, що економічно невигідно, тому більш ефективним є насичення у вакуумі. Доцільним є силіц-

іювання реакційноспеченого карбїду кремнїю та дисилїциду молїбдену у вакуумї при 1200 °С. Результати дослїджень свїдчать про те, що дифузїйні процеси на межї середовище-кераміка значно прискорюються. Збїльшення тривалостї силїцювання (8 годин і бїльше) недоцїльно, тому, що порошоква сумїш припїкається до поверхнї кераміки і погїршується її чистота. Вакуумний спосїб силїцювання карборунду та дисилїциду молїбдену також забезпече вдновлення диоксиду кремнїю.

Перспективним способом вдновлення диоксиду кремнїю є дифузїйне борування кераміки, яке дозволяє одержати гексаборид кремнїю, що має високу жаростїйкїсть.

Вивчення процесу борування карбїду кремнїю та дисилїциду молїбдену в інтервалї 1000-1200 °С тривалїстю 12 годин показало, що на поверхнї кераміки утворюється тонкий шар товщиною 50 ± 5 мкм, який за результатами рентгенофазового аналізу є гексаборид кремнїю — SiB_6 . Із збїльшенням концентрації аморфного бору (бїльше 20 %) в порошоквї сумїші товщина шару бориду кремнїю зростає незначно. Можливо, це пов'язано з тим, що в процесї насичення до кожної кристалографїчної площини кремнїю пїдводиться така кїлькїсть атомів бору, яка може нею адсорбуватися. При температурах вище 1100 °С в насичуючїй сумїші утворюється значна кїлькїсть боридного ангїдриду, внаслїдок чого спостерїгається припїкання сумїші до поверхнї матеріалу.

Дифузїйне борування реакційноспеченого карбїду кремнїю та дисилїциду молїбдену в контейнерах із плавким затвором при 1100 °С проходить дуже повільно. У зв'язку з цим бїльш перспективним є насичення кераміки бором у вакуумї. Такий спосїб дозволяє проводити термообробку при вищих температурах і уникнути впливу домішок (кисень, вуглець, азот) на процес борування, а також вивести елементи проникнення з поверхнї кераміки.

Дослїдження процесу борування кераміки в інтервалї 1200-1400 °С, протягом 12 годин показало, що дифузїйне насичення у вакуумї забезпече формування покриття товщиною 70 ± 5 мкм, при концентрації аморфного бору не менше 60 %. Пїд час борування можливо проходить така реакція: $\text{SiO}_2 + 8\text{B} = \text{SiB}_6 + 2\text{VO}\uparrow$. Пїдвищення температури (вище 1350 °С) приводить до спїкання сумїші і відокремлення зразків затруднюється. Отже, тривалїсть процесу не повинна перевищувати 12 годин при температурї насичення 1300 °С. За результатами рентгенофазового аналізу, в кераміцї ще залишається диоксид кремнїю. З метою повнїшого вдновлення диоксиду кремнїю і одержання шару гексабориду кремнїю, перспективним є послїдовне силїцювання і борування карбїду кремнїю та дисилїциду молїбдену.

Структура, фазовий склад і швидкїсть росту дифузїйного покриття, а та-

кож його якість визначаються хімічним складом, кількістю і способом введення активатора. Інтенсифікувати процес силіціювання (борування) можна шляхом введення в насичуюче середовище різних активуючих добавок і в певному співвідношенні. Високу активуючу дію мають фториди лужних і лужноземельних металів. Вони утворюють газові фази, які відновлюють оксидні плівки, що покривають поверхню насичуючих компонентів і виштовхують повітря з об'єму контейнера. Механізм дії галогенних сполук однаковий.

На основі всебічного вивчення активуючої дії добавок, які вводилися в насичувальну суміш, встановлено, що найбільш ефективними активаторами є фтористий натрій і фтористий алюміній. Вони забезпечують масоперенесення дифундуючого елемента з порошкової суміші до поверхні кераміки за рахунок утворення фторидів насичуючих елементів з наступним їх диспропорціонуванням і утворенням атомарного кремнію (бору). Дифундуючи в глибину основи, кремній (бор) прискорює відновлення диоксиду кремнію.

Дифузійне насичення металів і сплавів проводять у водневих середовищах, що забезпечує високу швидкість процесу і хорошу якість поверхні, яка обробляється. В зв'язку з тим було цікавим дослідити можливість використання як активуючу добавку гідриди металів IV-а групи, зокрема, гідрид титану, який при температурі насичення розкладається з утворенням атомарного водню. Результати дослідження показали, що найбільш доцільним є використання в насичувальних сумішах до 7 % гідриду титану. Збільшення вмісту гідриду титану приводить до розгерметизації контейнера і порушення дифузійного процесу. Інтенсифікувати процес силіціювання (борування) можна введенням в суміш фтористого активатора і гідриду титану, що також сприяє відновленню диоксиду кремнію. Одночасно, питомий приріст маси збільшується в 1,5 рази. Внаслідок застосування фтористого натрію і гідриду титану під час борування насичувальна здатність порошкової суміші зростає в 2 рази, про що свідчать величини зміни питомого приросту маси і зразків. Дослідження мікроструктури карбіду кремнію та дисиліциду молібдену після борування показало, що в результаті спільної дії двох активаторів на поверхні кераміки утворюється шар гексабориду кремнію товщиною 90 ± 5 мкм, який майже в 2 рази перевищує товщину боридного шару одержаного при використанні лише фтористого натрію. За даними рентгенофазових досліджень виявлено сліди диоксиду кремнію.

На основі проведених досліджень розроблені технологічні регламенти процесу силіціювання (борування) реакційноспечених керамічних матеріалів в середовищі, що містить 40 % кремнію (20 % аморфного бору), 3 % фтористого натрію, 7 % гідриду титану і решта інертний наповнювач. Температура насичення 1100 °С, а тривалість не повинна перевищувати 12 годин.

Насичення карборунду та дисиліциду молібдену кремнієм і бором можна проводити двома способами — сумісним і послідовним. Вивчення процесу сумісного насичення кераміки кремнієм і бором показало що такий спосіб не забезпечує повного відновлення діоксиду кремнію і на її поверхні спостерігається утворення шару гексабориду кремнію невеликої товщини. В зв'язку з цим, перспективним напрямком обробки є послідовне насичення кремнієм і бором.

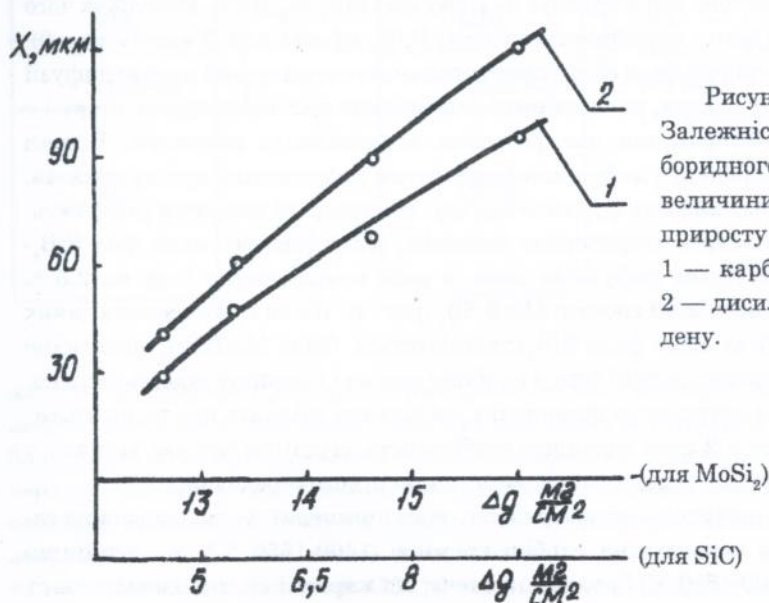
Металографічний аналіз силікоборованого карбїду кремнію та дисиліциду молібдену свідчить про те, що на їх поверхні утворюється шар покриття, яке міцно з'єднане з основою. Мікротвердість фази SiB_6 становить $25,1 \pm 0,5$ ГПа. Характеристика силікоборидного покриття на реакційноспеченій кераміці приведена в таблиці 1. На карбїді кремнію під шаром гексабориду кремнію знаходиться дифузійна зона товщиною 120 ± 20 мкм з мікротвердістю $18 \pm 0,5$ ГПа. Можна припустити, що в процесі дифузії бору в глибину матеріалу відбувається зміщення атомів вуглецю атомами бору. Це приводить до утворення потрійної сполуки $\text{Si}_x(\text{B,C})_y$, однак, параметри ґратки карбїду кремнію не змінюються. За результатами мікрорентгеноспектрального аналізу потрійна фаза містить в собі (мас. %): Si — 52,8; B — 13,0; C — 34,2. На дисиліциді молібдену під шаром гексабориду кремнію знаходиться дифузійна зона товщиною 150 ± 20 мкм з мікротвердістю $16 \pm 0,5$ ГПа. Внаслідок того, що атоми бору значно менші від атомів кремнію і можуть замінити кремній в ґратці дисиліциду молібдену викликаючи при цьому незначну зміну параметрів ґратки, таку фазу можна ідентифікувати як потрійну сполуку $\text{Mo}(\text{B,Si})_2$. Фаза $\text{Mo}(\text{B,Si})_2$ містить в собі (мас. %): Mo — 62,4; B — 13,1; Si — 24,5. Після борування попередньо силіційованої кераміки слідів діоксиду кремнію не виявлено. Встановлено, що чим повніше відновлюється діоксид кремнію і зростає питомий приріст маси в процесі силіціювання, тим більша товщина боридного покриття (рис. 1). Основна частина бору витрачається на утворення шару гексабориду кремнію, а решта — на відновлення SiO_2 , який ще залишився після силіціювання. Різкий ріст товщини шару SiB_6 (120 ± 5 мкм) на дисиліциді молібдену та (100 ± 5 мкм) на карбїді кремнію зумовлений наявністю великої кількості вільного кремнію, що утворився внаслідок відновлення діоксиду кремнію.

У процесі вдосконалення існуючих і розроблення нових високотемпературних матеріалів необхідно приймати до уваги не тільки дію середовища, в якому вони працюють, але і дифузійні процеси, що відбуваються на межі покриття-основа. Ці фактори суттєво впливають на стабільність всієї системи. Отже, сумісність покриття з основою відіграє важливу роль у збереженні фізико-хімічних властивостей високотемпературних матеріалів.

Таблиця 1 — Характеристика силікоборидного покриття на керамічних матеріалах

Основа	Температура насичення, °С	Експозиція, год.	Фаза	Вміст компонентів, мас. %				Мікротвердість, ГПа, P=10 Н	
				експер.		літер.		експер.	літер.
				Si	B	Si	B		
SiC	1100	12	SiB ₆	30,9	69,1	29,5±0,2	70,5±0,2	25,5±1,2	25,0±1
MoSi ₂	1100	12	SiB ₆	31,1	68,9	29,5±0,2	70,5±0,2	25,1±1,3	25,0±1

Дослідження стабільності шару гексабориду кремнію на карборунді та дисиліциді молібдену у вакуумі (P=0,01 Па) в інтервалі температур 1200-1500 °С (SiC) і 1500-1800 °С (MoSi₂) показало, що SiB₆ взаємодіє з керамічною



основою. Випаровування бору з поверхні гексабориду кремнію приводить до утворення на межі розділу покриття-середовище боридної фази SiB₄ товщиною 35±5 мкм, мікротвердість якої не перевищувала 19±0,5 ГПа. Після відпалу карбід кремнію на межі фаз SiB₆ і Si_x(B,C)_y утворюється дифузійна зона I, яка за результатами мікрореттеноспектрального аналізу містить (мас. %): Si — 48,1; B — 19,7; C — 32,2, мікротвердість якої досягає 18±0,5 ГПа (рис. 2). В дисиліциді молібдену на внутрішній межі гексабориду кремнію

відбувається перерозподіл бору і кремнію, що зумовлює утворення в потрійній фазі $\text{Mo}(\text{B},\text{Si})_2$ зони, в якій кількість бору збільшується, а кремнію зменшується відповідно на 2,5 мас. %, дифузійна зона містить (мас. %): Mo — 62,2; B — 15,6; Si — 22,2.

Під час нагріву у вакуумі відбувається руйнування поверхневого шару і катастрофічна втрата маси. Пригальмувати небажані дифузійні процеси на межі покриття-вакуум можна шляхом використання інертного середовища. Дослідження впливу температури на стабільність силікоборидної фази на карборунді в середовищі аргону, показало, що гексаборид кремнію ефективно гальмує переміщення кремнію і вуглецю на межу інертне середовище-покриття. Після відпалу в аргоні шар SiB_6 — щільний, добре з'єднаний з основою. В процесі високотемпературного відпалу відбувається зміна концентрації бору в покритті. Частина атомів бору дифундує на межу SiB_6 -Ar, що зумовлює утворення на поверхні карбіду кремнію фази тетрабориду кремнію товщиною 20 ± 5 мкм. Крім того, бор дифундує на межу фаз SiB_6 - $\text{Si}_x(\text{B},\text{C})_y$, внаслідок чого концентрація його у потрійній сполуці $\text{Si}_x(\text{B},\text{C})_y$ зростає на 6,7 мас. % (рис. 2). Утворення потрійної фази ефективно загальмовує подальший процес дифузії бору в глибину основи, що підвищує стабільність силікоборидного шару і є важливим фактором під час розробки жаростійкого покриття. Відпал дисиліциду молібдену з дифузійним покриттям у середовищі аргону показав, що боридна фаза виконує функцію бар'єру. На поверхні покриття утворюється тонкий прошарок тетрабориду кремнію, одночасно на межі фаз SiB_6 - $\text{Mo}(\text{B},\text{Si})_2$ формується дифузійна зона, в якій концентрація бору на 2,5 % більша, ніж у потрійній сполуці $\text{Mo}(\text{B},\text{Si})_2$ (рис. 2). Після проходження таких реакцій товщина шару фази SiB_6 стабілізується. Фаза $\text{Mo}(\text{B},\text{Si})_2$ ефективно загальмовує процес дифузії бору в глибину основи і підвищує стабільність покриття. Аналіз результатів проведених досліджень свідчить про те, що гексаборид кремнію в 2 рази підвищує стабільність кераміки під час відпалу у вакуумі і в 4 рази у випадку використання інертного середовища.

У процесі вивчення закономірностей високотемпературного окислення силікоборидного покриття на карбіді кремнію (1400-1550 °C) та дисиліциді молібдену (1500-1650 °C) було встановлено, що жаростійкість захисного шару залежить від структури, фазового складу покриття. На початковій стадії окислення на поверхні покриття утворюється оксидна плівка, яка за даними рентгенофазового аналізу складається з діоксиду кремнію, борного ангідриду, та тетрабориду кремнію. Після утворення суцільної оксидної плівки активність кисню на межі покриття-оксидний шар зменшується і подальше окислення здійснюється за рахунок дифузії O_2 через оксидну плівку. Основними шляхами дифузії є кисневі вакансії. Наявність атомів бору та їх активність призво-

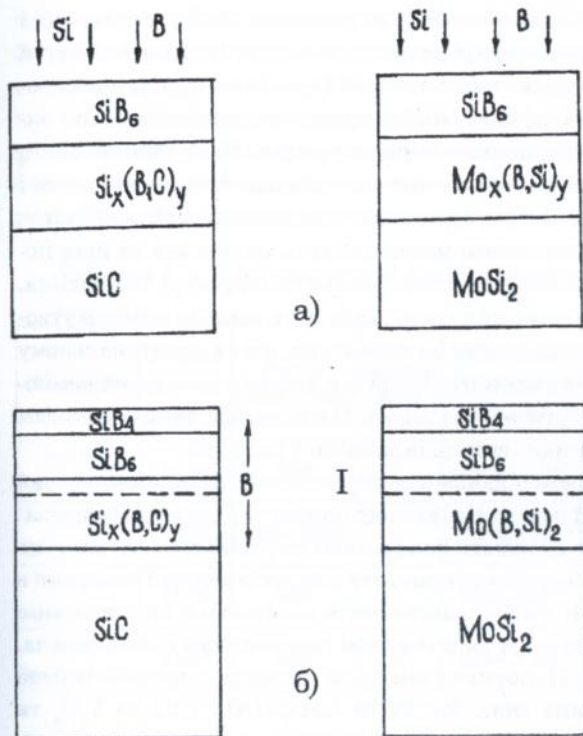


Рисунок 2

Схема розміщення фаз в кераміці:

а) після силікоборування;

б) після відпалу у вакуумі;

(SiC — $T=1500$ °C;
 MoSi_2 — $T=1800$ °C;
 $\tau=2$ год.);

I — дифузійна зона.

дить до утворення B_2O_3 , що суттєво зменшує концентрацію вакансій і дифузійний потік атомів кисню. Кінетика окислення визначається ефектом блокування атомами бору каналів по яких проходить O_2 . З підвищенням температури частина атомів кремнію, що звільнюється в процесі окислення гексабориду кремнію, дифундує в оксидну плівку назустріч атомам кисню, внаслідок чого товщина плівки збільшується і до руйнування становить 40 мкм. При температурі вище 1500 °C над поверхнею карбїду кремнію спостерігається утворення SiO у вигляді газу, який прориває захисну плівку $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, прискорюючи реакцію окислення кераміки. Товщина жаростійкого шару SiB_6 з підвищенням температури нагріву зменшується в 1,5 рази. При температурі вище 1600 °C над поверхнею дисилїциду молібдену спостерігається утворення SiO . Товщина шару гексабориду кремнію зменшується в 2 рази. Окислення силікоборидного покриття на SiC та MoSi_2 протягом 160 годин приводить до утворення оксидної плівки товщиною 20 і 15 мкм

відповідно. Багаторазове (30 циклів — SiC, 20 циклів — MoSi₂) нагрівання і охолодження силікоборованих зразків не приводить до руйнування захисної оксидної плівки. Це пояснюється наявністю в ній борного ангідриду, що перешкоджає кристалізації диоксиду кремнію і покращує захисні властивості оксидної плівки. Оскільки з підвищенням температури (для SiC > 1450 °C, MoSi₂ > 1600 °C) захисні властивості покриття частково або повністю втрачаються і тому, з метою підвищення його жаростійкості необхідні додаткові міри. Підвищити опір покриття окисленню можна шляхом нанесення на його поверхню композиції, компоненти якої мають високу температуру плавлення, низьку ступінь дисоціації, високу щільність. Крім того, вони не повинні утворювати легкоплавких і летючих сполук із елементами, які є в окислювальному середовищі, і в дифузійному покритті. Зустрічна дифузія складових компонентів кераміки повинна бути мінімальною. Найповніше таким вимогам відповідають тугоплавкі оксиди і силіциди металів VI-а групи.

Перспективним напрямком підвищення жаростійкості реакційноспеченої кераміки є формування на її поверхні захисного покриття у вигляді багатошарової композиції, яку можна одержати поєднанням дифузійного і шлікерного методів. Шлікерний метод дозволяє сформувати покриття великої товщини, в якому шляхом регулювання вмісту компонентів досягається плавна зміна к.т.р. Шлікерну масу одержували змішуванням порошкового наповнювача, зв'язуючого і рідкої фази. Наповнювачем була оксидна цирконій-ітрієва кераміка ЦС-2, яка містила (мас. %): 72-78 (ZrO₂-HfO₂) і 22-28 Y₂O₃ та дисиліцид молібдену. Роль зв'язуючого виконував алюмінат натрію, а дистильовану воду використовували як рідку фазу. Формування багатошарової композиції було ступеневим. Концентрацію компонентів наповнювача змінювали поступово: наскільки збільшували вміст оксидного наповнювача, настільки зменшували вміст дисиліциду молібдену. У результаті досліджень виявилось, що шлікерний шар товщиною 200±25 мкм найбільш ефективно захищає реакційноспечену кераміку від високотемпературного окислення. На поверхні багатошарового покриття утворюється захисна плівка, яка містить крім силіцидів молібдену, оксиди ZrSiO₄, HfSiO₄, YAlO₃, Y₄Al₂O₉. Таке покриття захищає реакційноспечені керамічні матеріали на основі карбиду кремнію та дисиліциду молібдену в інтервалі температур 1300-1700 °C від окислення і слабо чутливе до перегріву (табл. 2).

На основі результатів проведених досліджень розроблена технологія нанесення жаростійкого багатошарового покриття на керамічні нагрівачі, яка охоплює послідовне силікоборування та формування на робочій частині нагрівача захисного шару з тугоплавких оксидів і силіцидів. Високий ресурс роботи композиційного покриття в безперервному і циклічному режимах ек-

сплуатації, дозволяє рекомендувати його для захисту елементів термічного обладнання під час високотемпературної газової корозії. Це дає підстави для розроблення технологічних рекомендацій щодо організації у виробничих умовах процесу формування композиційного дифузійно-шлікерного покриття з метою захисту карбіду кремнію та дисиліциду молібдену від окислення, оскільки, ресурс роботи нагрівачів з нанесеним багатошаровим покриттям в 2-4 рази більший порівняно з непокритими нагрівачами.

Таблиця 2 — Характеристика нагрівальних елементів

Матеріал	Робоча температура, °С	Ресурс роботи, год.	Циклічність	Питомий електроопір, Ом·м	Питоме поверхневе навантаження, Вт/см ²	Максимально допустимий перегрів композиції, °С
SiC без покриття	1400	900	—	0,9-0,12·10 ⁻²	3,0-6,1	не працює
SiC з покриттям	1400	2800-3000	—	0,99-0,13·10 ⁻²	3,8-8,0	80
MoSi ₂ без покриття	1600	340	не працює	3,2-4,2·10 ⁻⁶	10,1-14,3	не працює
MoSi ₂ з покриттям	1600	500	30	3,8-4,7·10 ⁻⁶	11,8-15,6	90

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. На підставі узагальнення і аналізу робіт, присвячених проблемі підвищення жаростійкості реакційноспеченої кераміки на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену, встановлено, що перспективним захистом її від високотемпературної газової корозії є формування на робочій частині виробів багатошарового покриття.

2. Вперше експериментально досліджено закономірності процесу дифузійного насичення керамічних матеріалів кремнієм і бором. Визначено, що використання комбінованого активатора дозволяє в 2 рази підвищити насичувальну здатність силіцидної і боридної суміші.

3. Послідовне насичення реакційноспеченої карборундової та дисиліцид молібденової кераміки кремнієм і бором забезпечує повне відновлення диоксиду кремнію і утворення на керамічній поверхні жаростійкого шару гексабориду кремнію, який в 2 рази підвищує стабільність кераміки в інтервалі температур 1200-1500 °С (SiC) та 1500-1800 °С (MoSi₂) під час відпалу у вакуумі і в 4 рази у випадку використання інертного середовища. Формування в процесі силікоборування потрібної фази на межі покриття-основа сприяє

стабільності жаростійкого покриття і загальмовує небажані дифузійні процеси на межі гексаборид кремнію-кераміка.

4. Багатошарова жаростійка композиція, яка нанесена на поверхню карборундової та дисиліцид молібденової кераміки ефективно захищає її в інтервалі 1400-1700 °С протягом 500-2500 годин від окислення і слабо чутлива до перегріву.

5. Результати виконаних досліджень дозволили сформулювати технологічні основи процесу формування комбінованими методами багатошарових покриттів для захисту керамічних матеріалів від окислення:

а) послідовне дифузійне насичення карбиду кремнію та дисиліциду молібдену кремнієм і бором;

б) нанесення на попередньо силікоборовані реакціоноспечені керамічні матеріали багатошарової композиції з плавною зміною складу оксидно-силіцидного порошкового наповнювача;

в) створення на поверхні нашарованого покриття захисної плівки шляхом попереднього високотемпературного окислення.

6. Використання багатошарового покриття дозволяє підвищити на 90 ± 5 °С температуру експлуатації виробів на основі карбиду кремнію та дисиліциду молібдену і в 3-4 рази збільшити ресурс роботи в безперервному режимі. Крім цього, покриття забезпечує виробам із дисиліциду молібдену можливість працювати в періодичному режимі протягом 30 циклів.

7. Процес нанесення жаростійкого дифузійно-шлікерного покриття на карборундові нагрівачі впроваджений на МП "ТЕРМОКОМПОЗИТ". Для організації процесу нанесення багатошарового покриття на дисиліцид молібденові нагрівачі на ВАТ "ФЕРОКЕРАМ" передана технологічна документація.

Основні результати дисертації висвітлені в роботах:

1. Дзядькевич Ю.В., Бочар И.И. Пути улучшения физико-механических и химических свойств реакционноспеченной карбидокремниевой керамики // РАН Неорганические материалы. — 1994. — Т.30. — №10. — С.1329-1335.

2. Дзядькевич Ю.В., Бочар И.И. Шляхи підвищення жаростійкості електронагрівачів на основі карбидокремнієвої та дисиліцид молібденової кераміки // Порошковая металлургия. — 1995. — № 11/12. — С.68-73.

3. Бочар И.И. Одержання дифузійного жаростійкого силікоборидного покриття // Металознавство та обробка металів. — 1997. — №1. — С.52-54.

4. А.с. 1694552 СССР. Способ обработки карбидокремниевых электронагревателей // Дзядькевич Ю.В., Кислый П.С., Бочар И.И. // Открытия. Изобретения. — 1991. — №44. — С.286.

5. А.с. 1650776 СССР. Способ обработки чугуной оснастки // Дзядыкевич Ю.В., Бочар И.И. и др. // Открытия. Изобретения. — 1991. — № 19. — С.116.

6. Дзядыкевич Ю.В., Бочар И.И. Исследование процесса борирования карбидокремневой композиции // Материалы республиканской конференции, Тернопольский политехнический институт, Тернополь, 1989. — С.63-65.

ОСОБИСТИЙ ВКЛАД АВТОРА

В [1, 2] проведен анализ шляхів підвищення жаростійкості реакційно-спечених керамічних матеріалів на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену. Обґрунтовано спосіб нанесення композиційного багатопарового покриття з метою захисту кераміки від високотемпературної корозії. В [3] досліджено закономірності послідовного насичення керамічних матеріалів кремнієм і бором, вивчено властивості силікоборидного покриття. В [4] запропоновано методику формування шлікерного покриття великої товщини з плавною зміною коефіцієнтів термічного розширення. В [5] вивчено вплив комплексного активатора на насичувальну здатність порошкової суміші.

АННОТАЦИЯ

Бочар И.И. "Разработка технологических основ процесса формирования комбинированными методами многослойного покрытия для защиты керамики от окисления", рукопись диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 "Металловедение и термическая обработка металлов", Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев, 1997 г. Защищаются экспериментальные данные о процессе последовательного насыщения реакционноспеченных керамических материалов кремнием и бором, закономерности процесса формирования на предварительно силикоборирующей керамике многослойного покрытия, которое имеет повышенную жаростойкость и высокий ресурс работы в условиях эксплуатации в непрерывном и периодических режимах в окислительной среде, новые практические решения по разработке технологии нанесения многослойного покрытия на керамические материалы.

ABSTRACT

Bochar I.I. "Development of the technological bases of the process of moulding by the composite methods of multilayer coating for the protection of ceramics from oxidation", manuscript of the thesis for a degree of a Candidate of Technical Sciences in Speciality 05.16.01 "The study of metals and thermal treatment of metals". Ukrainian National Technical University "Kiev Politechnical Institute", Kiev, 1997. The experimental data about the process of consistent saturation of reactional-baked ceramic materials by silicon and pine forest, regularities of the process of moulding on preliminary silonol-boroneg ceramics of multilayer coating, which has increasing heat resistant and high resource of the work in conditions of exploitation in non-stop and periodical redimes, new practical decision the development of technology of marking of multilayer covering on ceramic materials are defended.

Ключові слова: реакційноспечена кераміка, насичення, карбід кремнію, дисиліцид молібдену, покриття, дифузія, силіціювання, борування, жаростійкість.



Розмножено в ТОВ "Поліграфіст". Зам. №245, 25.03.97 р. Тираж 100 прим.
282001, м.Тернопіль, вул.Довга 21

435435

AB 37.544