

© Баньковская И. Б., Коловертнов Д. В., Ефименко Л. П.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ ZrB_2 —Si

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mail: inbankov@isc1.nw.ru

При неизотермическом окислении в воздушной атмосфере на основе композиции ZrB_2 —Si получены жаростойкие стеклокерамические материалы, изучена их структура, фазовый состав и свойства (пористость, термическое расширение, жаростойкость). Композиционные материалы имеют сложную гетерогенную структуру — в стеклообразной матрице закапсулированы кристаллические частицы как исходных фаз (ZrB_2 , Si), так и фаз, образовавшихся в результате окисления на воздухе (ZrO_2 , $ZrSiO_4$, α -кристобалит).

Ключевые слова: жаростойкие стеклокерамические материалы, реакционный синтез, кремний, борид циркония, защита графита от окисления.

Введение. Проблема создания и внедрения в практику высокотемпературных покрытий для защиты углеродных материалов продолжает оставаться актуальной в связи с потребностью ряда отраслей промышленности в материалах, способных работать в экстремальных условиях — при высоких температурах в агрессивных средах. Как правило, защитные покрытия на графит формируются в инертной среде [1].

Нами проводятся систематические исследования возможности получения жаростойких композитов и покрытий в воздушной атмосфере путем получения стеклообразующего расплава при реакции окисления исходных бескислородных тугоплавких соединений [2—8].

Образование расплава в ходе реакции исключает предварительную варку стекла. Кроме того, термообработка в воздушной среде не требует дорогостоящего оборудования, необходимого в случае использования инертной среды.

Стеклообразующий расплав появляется в процессе термообработки за счет окисления исходных компонентов и последующего взаимодействия продуктов окисления. Исходными компонентами могут быть кремний- и борсодержащие соединения, при окислении которых образуются оксиды, способные давать стеклообразующий расплав.

Ранее на основе композиции ZrB_2 —Si была показана возможность получения при изотермическом окислении в воздушной среде жаростойкого покрытия на графите. Покрытие испытано при 1400 °С в течение 1 ч с положительным эффектом [9].

Цель настоящей работы — синтез беспористых композиционных материалов системы ZrB_2 —Si путем неизотермического окисления на воздухе, изучение их структуры и свойств.

Экспериментальная часть. Образцы были изготовлены методом шликерного литья с использованием порошковых композиций составов $(100 - x)ZrB_2$ — xSi , где

Поступило 28 мая 2010 г.

Таблица 1
 Результаты РФА поверхности образцов после термообработки

Состав, мас. %		Фазовый состав* после термообработки по режиму**			
ZrB ₂	Si	I	II	III	IIIa
95	5	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ , α-кристобалит
90	10	ZrO ₂ , ZrSiO ₄	ZrO ₂	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит
80	20	ZrO ₂ , ZrSiO ₄	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит
70	30	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит
60	40	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	Si, ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	Si, ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	Si, ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит
50	50	ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	Si, ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	Si, ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит	Si, ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , α-кристобалит

Примечание. * ZrO₂ — моноклинная модификация. ** Во всех случаях в качестве связующего использована МЦ, кроме режима IIIa. По режиму IIIa использован золь SiO₂.

$x = 5, 10, 20, 30, 40, 50$ мас. % (табл. 1). Размер частиц порошков не превышал 63 мкм. В качестве связующего и суспендирующего вещества использовали 1%-й водный раствор метилцеллюлозы (МЦ) или 25%-й раствор золя SiO₂. Метилцеллюлоза выгорает в процессе термообработки, а золь SiO₂ участвует в формировании композиционного материала.

Размер образцов составлял $1.5 \times 1.5 \times 0.5$ см. Образцы сушили при комнатной температуре в течение 2—3 сут.

Термообработку образцов осуществляли в электрической печи с силитовыми нагревателями в воздушной среде. Образцы помещали в холодную печь на подставках из высокоглиноземистой керамики. Для определения влияния условий синтеза на свойства нового материала нагревание образцов от комнатной температуры до температуры формирования проводили по трем разным режимам: I — от 20 до 1200 °C со скоростью 3 °C/мин; II — от 20 до 1400 °C со скоростью 15 °C/мин; III — от 20 до 1400 °C со скоростью 7 °C/мин. Охлаждение образцов во всех случаях проводили вместе с печью.

Исследования структуры и свойств полученных материалов проведены методами термического, термогравиметрического, дилатометрического анализов, качественного и количественного рентгенофазового анализа (РФА), электронно-зондового микроанализа, также измерена пористость.

Исследования методом РФА проведены на установке ДРОН-2.0 с использованием CuK_α -излучения с никелевым фильтром, а количественный анализ — на порошковом дифрактометре D-500 HS Siemens с использованием CuK_α -излучения в режиме 30 мА, 35 кВ. В качестве эталона использована порошковая смесь состава (мас. %) $25\text{ZrB}_2 \cdot 25\text{Si} \cdot 25\text{ZrSiO}_4 \cdot 25\alpha\text{-SiO}_2$, поскольку качественный анализ образцов показал наличие данных фаз. Погрешность количественного определения фазового состава составила 5 %.

Электронно-зондовый микроанализ выполнен на установке Камебакс при ускоряющем напряжении электронов 15 кВ. Количественный микроанализ проведен по характеристическим рентгеновским линиям ZrL_α , SiK_α с использованием эталонов чистых элементов Zr и Si. Переход от интенсивностей характеристического рентгеновского излучения к массовым концентрациям выполнен по методу ZAF-коррекции, при этом бор и кислород в составе соединений учтены по стехиометрии.

Для определения пористости образцов использован метод, принятый в технологии керамики (ГОСТ 2409-53). Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) определяли на наклонном кварцевом dilatометре по методике ИХС РАН [11].

Жаростойкость материалов характеризовали изменением массы образцов на единицу поверхности при заданной температуре за определенное время испытаний Δm (мг/см²).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Визуальный осмотр образцов после синтеза показал следующее. Образцы, полученные по I режиму, имели серую или темно-серую поверхность без блеска. Образцы, сформированные по II режиму, имели серую или темно-серую поверхность без блеска или с блеском (составы с содержанием кремния $x = 10, 20$). Образцы, термообработанные по III режиму, где в качестве связующего использована МЦ, имели светло-серую и серую поверхность без блеска. Образцы, где в качестве связующего использован золь SiO₂, имели светло-серую стекловидную поверхность. Увеличение массы образцов во всех случаях находилось в диапазоне $\Delta m = 3.5\text{—}10$ мг/см². Следует отметить, что изменение цвета образцов, наличие или отсутствие блеска свидетельствуют об изменении фазового состава в поверхностном слое образцов.

Композит состава (мас. %) 50ZrB₂ · 50Si, полученный с использованием МЦ по III режиму, с дополнительной термообработкой в воздушной среде при температуре 1400 °С в течение 2 ч исследован методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Качественный анализ, выполненный по линиям ZrL_α, SiK_α, BK_α, OK_α (рис. 1, 2), позволил идентифицировать фазовые составляющие композита — исходные бескислородные компоненты (ZrB₂, Si) и продукты окисления (ZrO₂, ZrSiO₄, α-кристобалит, стекломатрицу).

Шлиф для количественного анализа подготовлен следующим образом: после сошлифовывания одной поверхности образца на глубину ~ 2 мм его размер равнялся 2 × 5 × 10 мм, поверхность материала очищали от абразива на ультразвуковой установке, далее образцы помещали в алюминиевую оправу и закрепляли в ней сплавом Вуда. Для доказательства воспроизводимости с каждого зерна шлифа анализировали по несколько точек (табл. 2).

Установлено, что основными кристаллическими фазами являются высокотемпературные соединения ZrB₂ (33.5 ± 2.4 ат. % Zr), Si (100 % Si), ZrO₂ (30.3 ± 3.1 ат. % Zr), SiO₂ (30.0 ± 1.0 ат. % Si), ZrSiO₄ (16.3 ± 1.1 ат. % Zr, 16.1 ± 1.2 ат. % Si) (табл. 2). Микро- и ультрадисперсные кристаллы этих фаз распределены в матрице тугоплавкого боросиликатного стекла с содержанием кремнезема выше 70 мол. %.

Материалы системы ZrB₂—Si, полученные по IIIa (см. табл. 1), испытаны в воздушной атмосфере при 1400 °С, 25 ч; 1500 °С, 1 ч; 2000 °С, 30 с. Изменение массы композитов в зависимости от состава составило $\Delta m = 0.02\text{—}10$ мг/см², что свидетельствует о высокой жаростойкости материалов. Фазовый состав поверхностного слоя после испытаний не изменился.

На основе системы ZrB₂—Si получены жаростойкие покрытия, защищающие графит от окисления при температурах выше 1400 °С. На рис. 3 представлена кинетическая кривая окисления графита с покрытием, сформированным по режиму IIIa. Приведены средние значения увеличения массы образца по пяти измерениям. Видно, что после формирования в течение 1 ч от комнатной температуры до 1400 °С увеличение массы составило $\Delta m = 30$ мг/см²; после дополнительной термообработки при 1400 °С в течение 5 ч увеличение массы составило менее 5 мг/см². При раскалывании образца пополам выгорания графита не зафиксировано.

Пористость образцов определяли по методу, принятому в технологии керамики, а именно кипячением в воде в течение 3 ч с последующей выдержкой в воде в течение 1 ч. Установлено, что пористость синтезированных материалов в зависимости от ре-

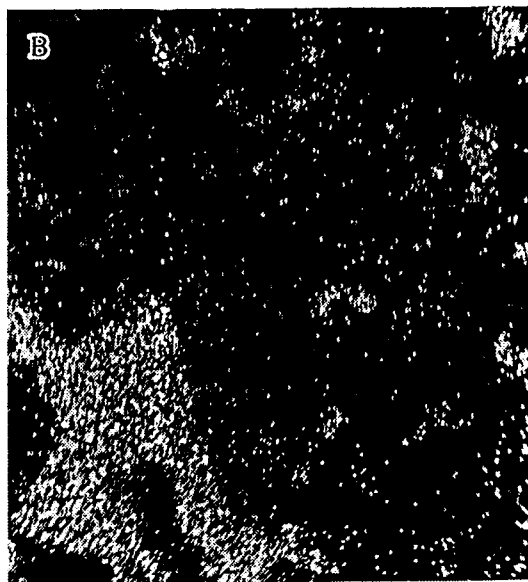
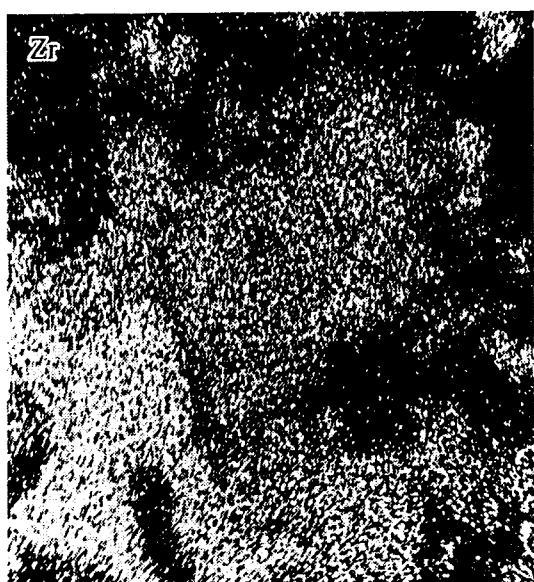
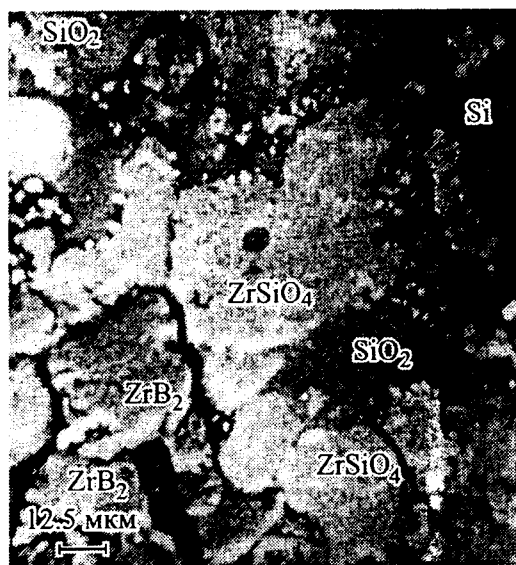


Рис. 1. Микроструктура композиции состава (мас. %) $50\text{ZrB}_2 \cdot 50\text{Si}$ после термообработки по режиму Ша (поверхность на глубине 0.6 мм). Верхний снимок — в поглощенных электронах; нижние — во вторичных электронах при рентгеновских излучениях ZrL_α , BK_α , OK_α , SiK_α .

Увеличение $\times 800$.

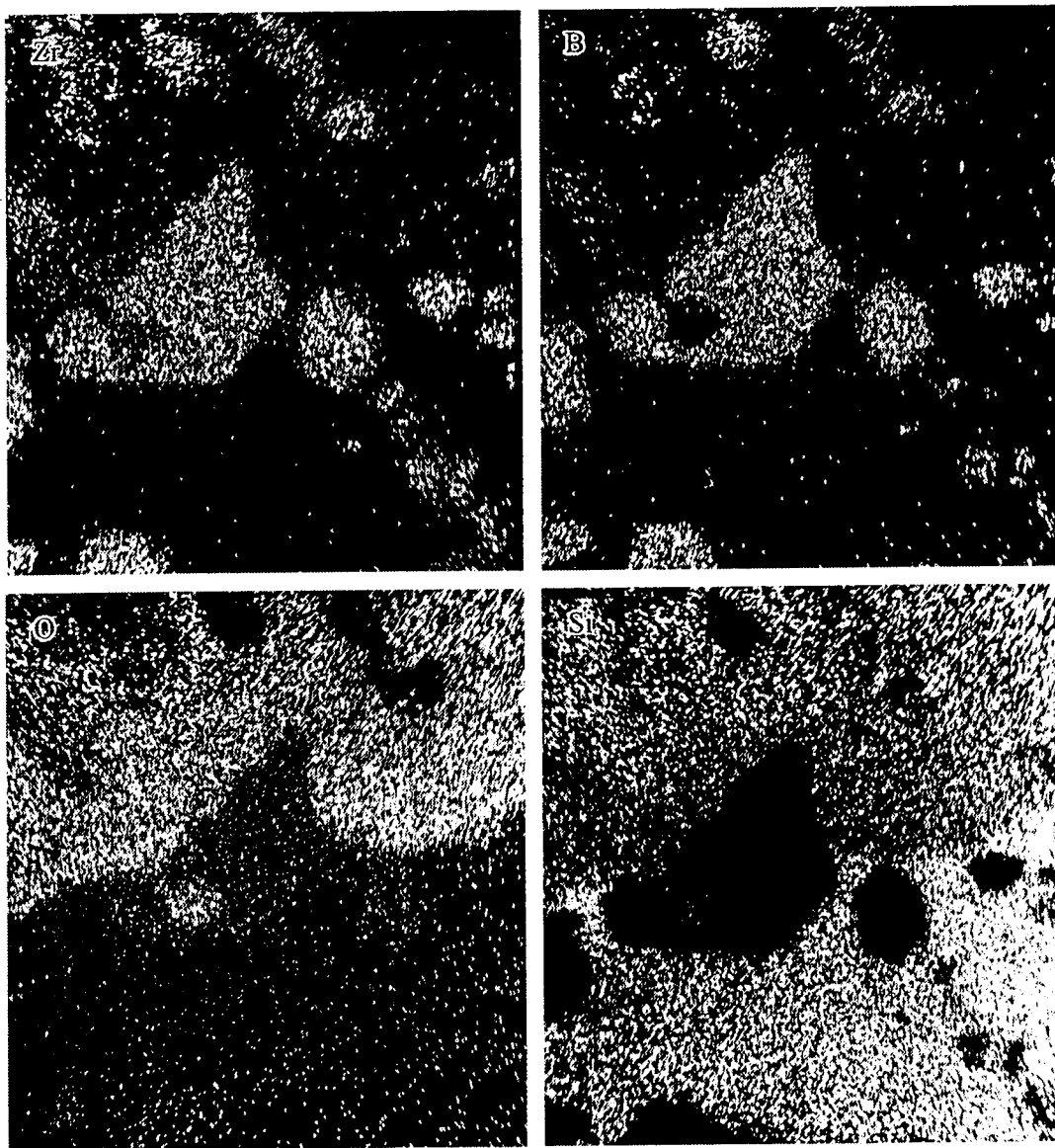
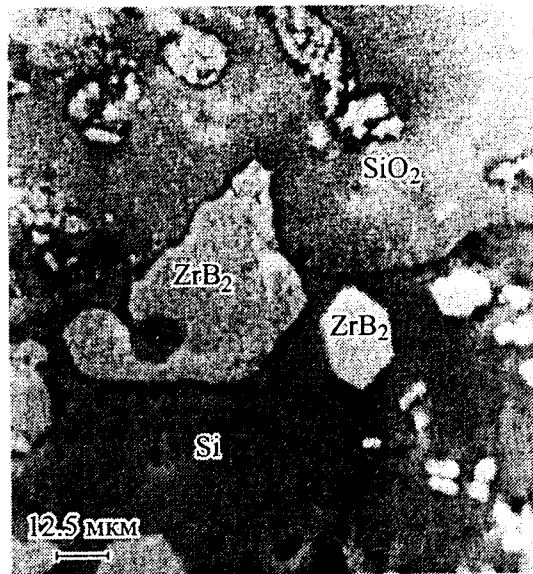


Рис. 2. Микроструктура композициї состава (мас. %) $50\text{ZrB}_2 \cdot 50\text{Si}$ после термообработки по режиму Ша (поверхность на глубине 1.5 мм).
Пояснения к снимкам — на рис. 1.

Таблица 2

Химический состав и идентифицированные фазы (по данным МРСА)

Скорректированные мас. %				Идентифицированные фазы
Zr	O	B	Si	
70.261	29.739	—	—	ZrO ₂
71.284	28.716	—	—	
71.655	28.345	—	—	
80.576	—	19.424*	—	ZrB ₂
81.445	—	18.555	—	
47.710	37.271	—	15.019	ZrSiO ₄
49.467	35.120	—	15.413	
48.750	36.077	—	15.173	
—	53.640	—	46.360	SiO ₂
—	54.010	—	45.990	
—	53.280	—	46.720	

Примечание. Исходная композиция 50 мас. % ZrB₂, 50 мас. % Si. Термообработка 20 → 1400 °С + 1 ч 1400 °С, скорость нагревания и охлаждения 7 град/мин. Образцы металлоподобные с нулевой пористостью. * Рассчитан по разнице.

жима получения составляет 0.1—10 %. Образцы, сформированные по I режиму, оказались нестойкими, они разрушились при кипячении в воде. Вероятно, в процессе термообработки по I режиму происходит образование стекломатрицы с высоким содержанием борного ангидрида, который легко растворяется в воде.

Образцы, полученные по III режиму с использованием золя SiO₂ в качестве связующего, оказались самыми стойкими — ни один образец не разрушился при кипячении в воде в отличие от образцов, полученных с использованием МЦ, среди которых разрушился образец состава (мас. %) 90ZrB₂ · 10Si. Упрочнение связано с тем, что золь SiO₂ непосредственно участвует в формировании стекломатрицы композита и делает ее химически стойкой.

Установлено, что композиционные материалы составов (мас. %) (100 - x)ZrB₂—xSi, где x = 20, 50, полученные по II и III режимам синтеза, имеют низкую пористость 0.1—0.3 %.

Коэффициент линейного термического расширения продуктов окисления образца композита (мас. %) 50ZrB₂ · 50Si составил $36 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур от 20 до 500 °С, что близко к ТКЛР графита [10].

Результаты термического анализа порошкообразных образцов бориды циркония, кремния и их смеси представлены на рис. 4. Видно, что введение кремния в состав композиции не меняет положения экзотермических пиков бориды циркония, т. е. общая картина окисления бориды циркония не изменяется.

Микроструктура образцов гетерогенная — стеклообразная матрица капсулирует частицы кристаллических фаз как исходных, так и образовавшихся оксидных соединений (рис. 3, 4). По данным МРСА, удельное содержание стекломатрицы в объеме материала составляет около 30 об. %.

Результаты РФА поверхности образцов представлены в табл. 1. На поверхности образцов зафиксированы кристаллические фазы Si, ZrO₂, ZrSiO₄, α-кristобалит. Фазовый состав поверхностного слоя меняется в зависимости от исходного состава компонентов, связующего и режима термообработки. Например, после термообработки по I режиму α-кristобалит появляется в композитах состава (мас. %) (100 - x)ZrB₂—xSi с содержанием кремния x ≥ 30, в случае II режима термообработки — в композитах с содержанием кремния x ≥ 20. При использовании 1%-го рас-

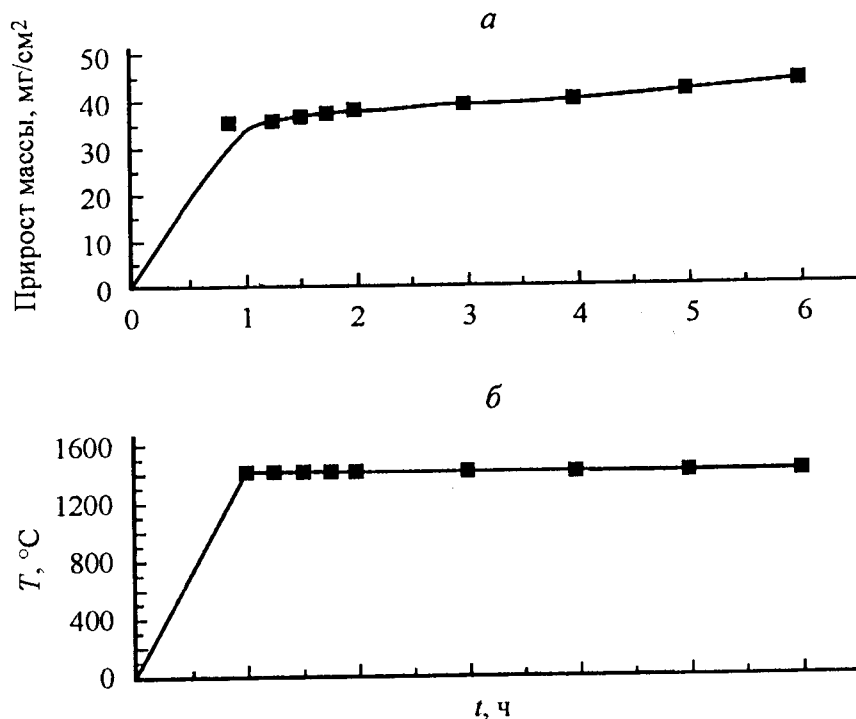


Рис. 3. Кинетика окисления графита (а) и режим термообработки (б) покрытия состава (мас. %) $50\text{ZrB}_2 \cdot 50\text{Si}$ после термообработки по режиму IIIа.

творя МЦ в качестве связующего при синтезе по III режиму α -кристобалит появляется в композитах с содержанием кремния $x \geq 10$, а при использовании золя SiO_2 — с более низким содержанием кремния ($x \geq 5$).

Образец состава (мас. %) $50\text{ZrB}_2 \cdot 50\text{Si}$, полученный с использованием 1%-го раствора МЦ по III режиму термообработки, исследован методом послойного рентгенофазового анализа. Результаты представлены в табл. 3. Видно, что фазовые составы поверхностного слоя и внутреннего объема образца различны. После снятия поверхностного слоя глубиной ~ 0.3 мм наряду с кристаллическими фазами, присутствующими

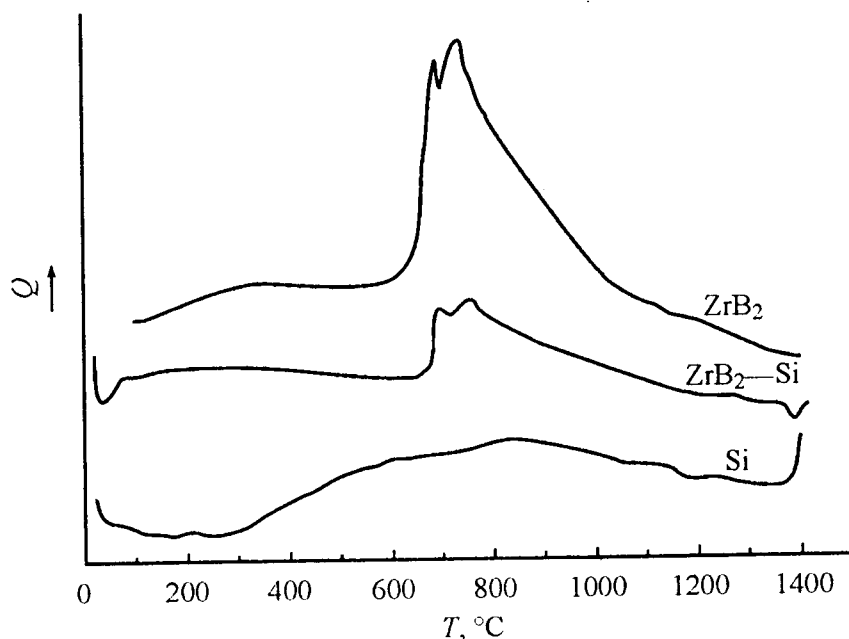


Рис. 4. Термограммы порошкообразных образцов борида циркония, кремния и смеси борида циркония и кремния, взятых в соотношении по массе 1 : 1.

Таблица 3

Результаты послойного РФА образца состава $50\text{ZrB}_2 \cdot 50\text{Si}$
после термообработки по режиму IIIa

Общая толщина снятой пленки, мм	Кристаллические фазы на поверхности образца после снятия пленки
—	Si , ZrO_2 , α -кristобалит, ZrSiO_4
0.3	ZrB_2 , Si , ZrO_2 , α -кristобалит, ZrSiO_4
0.6	То же
0.6*	» »
1.0	ZrB_2 , Si , ZrO_2 , α -кristобалит
1.5	То же

Примечание. * — образец был испытан при 1400°C в течение 10 ч.

щими в поверхностном слое, фиксируются дифракционные пики диборида циркония ZrB_2 . При снятии слоя толщиной ~ 0.6 мм эти фазы присутствуют в объеме материала даже после 10 ч испытаний при температуре 1400°C . Дифракционные пики ZrSiO_4 исчезают в объеме материала только на глубине ~ 1 мм и более.

Проведен количественный РФА образца состава (мас. %) $50\text{ZrB}_2 \cdot 50\text{Si}$, полученного по режиму IIIa. Наряду с эталонами анализировали образец в виде порошка. Установлено, что после термообработки содержание ZrB_2 уменьшается до 42 %, кристаллического кремния — до 26 %, а содержание ZrSiO_4 и α -кristобалита составляет 5 и 27 % соответственно (табл. 4).

Согласно данным РФА, в поверхностном слое образцов после испытаний во всех режимах зафиксированы кристаллические фазы ZrO_2 , ZrSiO_4 и α -кristобалит. После испытаний при 2000°C в течение 30 с на поверхности образца также фиксируются неокисленные частицы ZrB_2 , что свидетельствует о быстром образовании защитного остеклованного слоя, капсулирующего частицы диборида циркония.

На основе композиции системы ZrB_2 — Si с использованием неизотермического режима термообработки в воздушной атмосфере получены жаростойкие покрытия на графит, которые выдержали испытания при 1400°C в течение более 100 ч. Образцы, полученные по III режиму, испытаны с положительным эффектом в воздушной атмосфере при температуре 1550°C в течение 1 ч и при 2000°C в течение 30 с. В зависимости от состава образцов после испытаний при температуре 1400°C изменение массы составило $\Delta m = 0.02$ — 10 мг/см²; при 1550 и 2000°C — $\Delta m \approx 0.5$ мг/см². Фазовый состав поверхностного слоя покрытий после испытаний остался без изменений.

На поверхности графита после сошлифовывания покрытия с образца с помощью РФА было установлено наличие подслоя — фазы SiC , являющейся продуктом взаимодействия графита с кремнием. Карбид кремния обеспечивает прочное сцепление покрытия с подложкой.

Сравнивая жаростойкость покрытий, полученных по изотермическому [9] и по неизотермическому режиму, следует отметить, что при обоих режимах формирования покрытия обеспечивается надежная защита графита от окисления.

Таблица 4

Фазовый состав образца до и после термообработки (мас. %)

Фаза	ZrB_2	Si	ZrO_2	ZrSiO_4	α -кristобалит
Исходный состав	50	50	—	—	—
Состав после термообработки при 1400°C	42	26	—	5	27

Заключение. На основе композиции системы ZrB_2-Si получены жаростойкие композиционные материалы и защитные покрытия на графит в воздушной среде с использованием неизотермического режима нагревания до температуры 1400 °С. Установлен оптимальный состав исходной композиции (мас. %) $50ZrB_2 \cdot 50Si$ и оптимальный режим синтеза — нагревание от 20 до 1400 °С со скоростью 7 °С/мин. Полученные композиционные материалы имеют низкую пористость 0.1—0.3 %. Образцы графита с покрытиями испытаны в воздушной атмосфере при 1400 °С свыше 100 ч с положительным эффектом.

Материалы работы изложены на XI International Conference European Ceramic Society (Krakov, 21—25 June 2009).

Работа выполнена при поддержке ведущей научной школы НШ-5706.2008.3 и научной программы Отделения химии и наук о материалах РАН-2009.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Баньковская И. Б., Горбатова Г. Н., Сазонова М. В., Филипович В. Н. Керамические покрытия для углеродных материалов // ЖПХ. 1997. Т. 70. № 11. С. 1907—1909.
2. Баньковская И. Б., Горбатова Г. Н., Полиц С. В. Жаростойкие покрытия на графит в системе борид циркония—кремнезем // Температуроустойчивые функциональные покрытия. СПб.: Янус, 2003. Т. 1. С. 30—32.
3. Баньковская И. Б., Жабрев В. А. Кинетический анализ жаростойкости композиций ZrB_2-SiC // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31. № 4. С. 650—661.
4. Баньковская И. Б., Сёмов М. П., Лапшин А. Е., Костырева Т. Г. Нанотехнология капсулирования борид циркония при формировании жаростойких покрытий // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31. № 4. С. 581—588.
5. Баньковская И. Б. Процессы окисления стеклокерамических композиций на основе борид титана // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 111—118.
6. Коловертнов Д. В., Баньковская И. Б., Юрицын Н. С. Термогравиметрическое изучение окисления композиции ZrB_2-SiO_2 в температурном интервале 800—1300 °С // Физ. и хим. стекла. 2008. Т. 34. № 4. С. 599—609.
7. Баньковская И. Б. Создание нового поколения высокотемпературных стеклокерамических композиций и покрытий и исследование их физико-химических свойств. Автореф. докт. дис. СПб., 2006. 40 с.
8. Карпиченко Е. А., Ефименко Л. П. Получение и термостабильность композиционного материала Si + алюмоборосиликатное стекло // Неорган. матер. 1996. Т. 32. № 5. С. 620—623.
9. Горбатова Г. Н., Баньковская И. Б., Юрицын Н. С., Малыгина И. С. Изучение жаростойкости и фазового состава композиции ZrB_2-Si // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 7. С. 1048—1050.
10. Allen R. D. Thermal expansion of synthetic graphites between 80 and 2000 °F // Am. Ceram. Soc. Bull. 1962. V. 1. N 7. P. 460—466.
11. Клюев В. П., Певзнер Б. З. Тепловое расширение и температура стеклования кальциевоборатных и кальциевоалюмоборатных стекол // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 2. С. 191—204.