

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Синицын Дмитрий Юрьевич

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМ $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2\text{-SiC}$ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Специальность 2.6.5

Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Кандидат технических наук, доцент

В. Н. Аникин

Москва, 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Благодаря развитию инженерной мысли с каждым годом создаются двигатели нового поколения со всё возрастающими эксплуатационными и экономическими показателями для уменьшения времени стыковки космических орбитальных станций. Элементы конструкций, как правило, работают в окислительной атмосфере при температурах 2000 °С и выше.

Также немаловажным требованием к современным материалам наряду с жаростойкостью является наличие высоких удельных (главным образом прочностных) характеристик. Именно высокими удельными характеристиками, которые способны повышаться с ростом температуры, обладают углеродные материалы (УМ). Данный класс материалов обладает высокой термомеханической стойкостью, низким коэффициентом термического расширения (КТР) в продольном и поперечном направлениях, низкой плотностью, что снижает конечный вес аэрокосмического аппарата и/или отдельных его элементов и расходы на топливо.

При всех достоинствах УМ подвержены окислению кислородом при температурах выше 400 °С с образованием оксидов углерода СО и СО₂. В этой связи одной из актуальных задач аэрокосмической отрасли (АКО) является создание новых антиокислительных покрытий для деталей летательных и космических аппаратов, которые при полете подвергаются одновременно механическому износу и воздействию коррозионно-активных сред. Жаростойкое покрытие должно выдерживать высокие температуры: не ниже 1500 °С длительное время и кратковременно, не менее 20 сек, выше 2000 °С.

На данный момент одним из наиболее перспективных материалов для покрытий является ультравысокотемпературная керамика (УВТК). Используемые ранее жаростойкие сплавы и оксидная керамика, работающая до 1110 – 1200 °С за счёт образования оксидной плёнки, и материалы класса С–SiC, обеспечивающие удовлетворительную работу при температурах не выше 1650 °С благодаря плёнке оксида кремния, который переходит в расплав выше 1400 °С и выше 1650 °С испаряется, не удовлетворяют современным требованиям.

Наиболее обширные и передовые работы среди отечественных разработок по УВТК проведены в ФГАОУ ВО НИТУ «МИСИС» под руководством д.т.н., проф. Левашова Е.А., МАИ – к.т.н. Астапова А.Н., ВИАМ – академика РАН Каблова Е.Н. и Гращенкова Д.В., ИОНХ – академика РАН Кузнецова Н.Т., чл-корр. РАН Севастьянова В.Г., д.х.н. Симоненко Е.П., ФГБОУ ВО «СПбГТУ» - д.т.н. Орданьяна С.С. и др. Данные коллективы преимущественно исследуют керамические материалы и покрытия на основе системы Zr(Hf) – В– Si с различными добавками, получаемые методами: искрового плазменного спекания (ИПС), магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), горячего прессования и сочетанием этих методов. При эксплуатации этих материалов в высокоэнтальпийных кислородсодержащих газовых потоках защита от окисления осуществляется за счёт формирования тугоплавких стёкол и образования фаз, замедляющих диффузию кислорода к поверхности защищаемого материала.

В упомянутых работах значительное внимание уделено технологии получения монолитных образцов с заданным фазовым составом, при этом отсутствует анализ влияния соотношения тугоплавких фаз на антиокислительные свойства покрытия.

Также в литературе имеются лишь отдельные публикации по использованию одновременно взаимно измельчающих друг друга дисилицида молибдена и карбида кремния в составе покрытий. В данной работе будут изучены покрытия на основе систем MoSi₂–ZrO₂–Y₂O₃, а также ZrB₂–MoSi₂–SiC со сложной архитектурой, имеющие в

составе SiC и MoSi₂, а также изучено влияние соотношения MoSi₂/ZrB₂ на физико-механические свойства, что не было исследовано другими авторами.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в рамках проекта Министерства образования и науки RFMEF157814X0044 (2015 г).

Цель и задачи работы

Целью работы является повышение жаростойкости УМ для работы в окислительной атмосфере при температурах долговременно выше 1500 °С и кратковременно выше 2000 °С за счёт подбора соотношений компонентов и оптимизации фазового состава, механических свойств покрытий систем MoSi₂ – ZrO₂ – Y₂O₃ и ZrB₂ – SiC – MoSi₂ и методов их нанесения.

Для достижения заявленной цели решали указанные ниже задачи:

– выбрать на основе аналитического обзора имеющихся публикаций по данной тематике материал покрытия и наиболее технологически простой, экономичный и эффективный метод его нанесения;

– исследовать влияние соотношения MoSi₂/(ZrO₂ – Y₂O₃) на механические свойства и жаростойкость покрытия на основе системы MoSi₂ – ZrO₂ – Y₂O₃;

– исследовать влияние параметров (температура, давление, время выдержки) горячего прессования на структуру и свойства покрытий на основе системы ZrB₂ – MoSi₂ – SiC с различным соотношением компонентов MoSi₂/ZrB₂ и различными барьерными слоями;

– исследовать влияние соотношения MoSi₂/ZrB₂ на структуру, физико-механические свойства и жаростойкость материала с покрытием на основе системы ZrB₂ – MoSi₂ – SiC после жидкофазного силицирования;

– с использованием метода конечных элементов разработать математическую модель напряженно-деформированного состояния материала с покрытием с целью оптимизации его структуры и свойств;

– получить партию опытных образцов материала с покрытием системы ZrB₂ – MoSi₂ – SiC по установленным оптимальным режимам, исследовать их механические свойства, провести испытания на жаростойкость и выбрать наилучший состав УМ с покрытием, пригодный для работы в окислительной атмосфере при температурах выше 1500 °С не менее 400 сек и не менее 20 сек выше 2000 °С.

Научная новизна

1. Выявлены закономерности влияния соотношения компонентов покрытия на основе системы ZrB₂ – MoSi₂ – SiC на физико-механические свойства и показатели жаростойкости углеродных материалов. Установлено, что при соотношении в покрытии компонентов MoSi₂/ZrB₂ = 0,14 – 0,45 (10 – 25 масс. % MoSi₂ и 55 – 70 масс. % ZrB₂) и постоянной доле SiC (20 масс. %) достигаются наиболее высокие показатели прочности на изгиб (182 МПа), твёрдости (38,3 HRF) и жаростойкости (0,0011 мг/(мм²·с)) для покрытия с MoSi₂/ZrB₂ = 0,33 (20 масс. % MoSi₂ и 60 масс. % ZrB₂).

2. На основе метода конечных элементов разработана математическая модель напряженно-деформированного состояния углеродного материала с покрытием на основе системы ZrB₂ – MoSi₂ – SiC в интервале соотношений MoSi₂/ZrB₂ = 0 – 1 (0 – 40 масс. % MoSi₂ и 40 – 80 масс. % ZrB₂), позволяющая спрогнозировать прочностные характеристики материала в зависимости от химического состава и заранее устанавливать режимы формирования покрытий с заданными функциональными свойствами.

Практическая значимость

1. Разработано покрытие системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$, образующее сложную архитектуру и метод его получения, способное работать в окислительной атмосфере при температуре выше $2000\text{ }^\circ\text{C}$ и противостоящего механическому воздействию высокоскоростного набегающего потока благодаря эффекту самозалечивания при образовании стекловидной плёнки $SiO_2/ZrSiO_4/SiO_2$ и тугоплавкого каркаса из $MoSi_2$. (Пат. РФ №2621506, 2017; Пат. РФ № 2662520, 2018; Пат. РФ № 2714978, 2020).

2. На основе проведенных стендовых испытаний покрытия системы $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$ на высокочастотном индукционном плазматроне ВГУ-4 в ИПМех им. Ишлинского при постоянной мощности 70 кВт в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха при угле атаки 30° , давлении в барокамере от 100 до 300 гПа в течение 270 сек показано, что материал покрытия способен работать при температуре выше $2000\text{ }^\circ\text{C}$ без разрушения 20 сек и длительно (250 сек) при температуре до $1850\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Установлено, что унос массы покрытия на основе $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$ (ZSM20) составляет $0,01\text{ мг/мм}^2$ за время более 20 сек при температуре выше $2000\text{ }^\circ\text{C}$, что сопоставимо с уносом массы для более тяжелой монолитной керамики.

3. Показано увеличение прочности на изгиб образцов УМ с покрытием при дополнительном силицировании – 2 – 3,5 раза по сравнению с исходным УМ.

4. На основе проведенных стендовых испытаний на сдвоенной установке высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления HVP в режиме газопламенного пистолета в ООО «Технологические системы защитных покрытий» («ТСЗП») образцов углеродного материала (УМ) с покрытиями состава $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$ установлена их работоспособность при $2100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 сек.

Основные положения, выносимые на защиту

– результаты исследования влияния параметров (температура, давление, время выдержки) горячего прессования на структуру и свойства покрытий на основе системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ с различным соотношением компонентов $MoSi_2/ZrB_2$ и различными барьерными слоями;

– установленные закономерности влияния соотношения $MoSi_2/ZrB_2$ на структуру, физико-механические свойства и жаростойкость материала с покрытием на основе системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ после жидкофазного силицирования;

– разработанная математическая модель напряженно-деформированного состояния материала с покрытием.

– результаты испытаний на жаростойкость материала с покрытиями на основе систем $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$ и $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены полученные автором и его соавторами результаты.

В процессе подготовки работы автором подготовлена и поставлена преобладающая часть экспериментов, проведена обработка, обобщение и анализ полученных данных. Обсуждение данных проведено автором совместно с научным руководителем, а выводы написаны лично автором.

Апробация работы

Результаты исследования доложены и опубликованы на следующих конференциях: 10-й международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки,

материаловедение, технологии». (2016, ФГБНУ «ТИСНУМ», г. Троицк); VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи НАНО 2016 (2016, ИМЕТ РАН, г. Москва); VI международная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» (2017, НИЯУ «МИФИ», г. Москва); IV Всероссийская научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (2020, ФГУП «ВИАМ», г. Москва); 14-й международной конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». (2022, ФГБНУ «ТИСНУМ», г. Троицк).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации имеется 11 работ, в том числе 4 статьи, 1 из которых в журнале из перечня ВАК и 3 входящих в базу данных Scopus, 3 патента, 4 тезиса докладов в сборниках трудов конференций.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов и выводы из них базируются на использовании современного высокоточного оборудования и аттестованных методик исследований, а, следовательно, воспроизводимости экспериментов и сравнении полученных результатов с данными других авторов в текущей области исследования.

Структура и основное содержание научно-квалификационной работы

По теме диссертации имеется 11 работ, в том числе 4 статьи, 1 из которых в журнале из перечня ВАК и 3 входящих в базу данных Scopus, 3 патента, 4 тезиса докладов в сборниках трудов конференций.

Структура и объем работы

Работа содержит введение, 5 глав, список использованных источников и три приложения. Работа изложена на 145 листах, содержит 58 рисунков, 22 таблицы и 160 литературных источников

. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрены актуальность темы исследования, определены основная цель и задачи, научная новизна и практическая значимость, а также обозначены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведён анализ научно-технической литературы и показано современное состояние отрасли и описаны наиболее передовые разработки. Выяснено, что для защиты углеродных материалов от окисления при сверхвысоких температурах необходимо использовать керамические покрытия на основе силицидов, боридов и карбидов.

Рассмотрен механизм окисления оксидных керамик на основе ZrO_2 и ультравысокотемпературных керамик на основе ZrB_2-SiC . Показано, что основным механизмом защиты является образование боросиликатных стёкол $B_2O_3 \cdot SiO_2$ и тугоплавких фаз, а также легкоплавких эвтектик.

На основе аналитического обзора наиболее предпочтительным методом нанесения оксидных покрытий является метод плазменного напыления на воздухе, а для безоксидных покрытий – совмещение жидкофазного силицирования и нанесения из суспензии благодаря возможности наносить практически любые материалы без использования сложной аппаратуры, низким экономическим затратам и экологичности.

Во **второй главе** рассмотрены основные методы исследования исходной углеродной подложки и полученных покрытий.

Фазовый состав качественно и полуколичественно изучали рентгеновским дифрактометром «ДРОН-3» на медном излучении в интервале углов $6 - 120^\circ$ с шагом по $2\theta = 0,05^\circ$ и рамановским конфокальным спектрометром Thermo DXR для контроля качества обработки подложки и уточнения фазового состава. Микроструктура покрытий и карты распределения элементов были построены с помощью СЭМ Vega3 Tescan и Phenom ProX.

Определение плотности просилицированных образцов проводили геометрическим методом, а химического состава – гравиметрическим методом.

Определение прочности образцов на трёхточечный изгиб проводили по ГОСТ 18228-94 на образцах размером $30 \cdot 12 \cdot 6$ мм. Определение твёрдости материала с покрытием проводили с помощью метода Роквелла на твердомере Zwick ZHR 4150 LK, проводя по 10 измерений для основы и для каждого из образцов с соответствующими покрытиями. Ударную вязкость просилицированных образцов с покрытиями определяли на образцах с поперечным сечением $10 \cdot 10$ мм и длиной 55 мм перпендикулярно слоям углеродного материала по ГОСТ 9454-78 с V-образным надрезом глубиной 2 мм и радиусом скругления 0,25 мм у вершины.

Определение температуропроводности и теплопроводности образцов осуществляли на пластинах размером $12,7 \cdot 12,7$ мм толщиной 1,5 – 1,6 мм на анализаторе теплопроводности Netzch LFA 447 NanoFlash методом лазерной вспышки и стационарным методом на пластинах размером $10 \cdot 10$ мм толщиной 10 мм.

Испытания на кратковременную жаростойкость силицидно-оксидных покрытий проводили с помощью газопламенного и плазменного потока сдвоенной установки высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления в ООО «ТСЗП», а безоксидных – с помощью кафедрального плазматрона «мультиплаз 2500-м»; испытания на длительную жаростойкость – в высокотемпературной печи при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500 °С в с выдержкой 1 ч при температуре испытаний и темпом подъёма температуры 10 °/мин. Также проведены газодинамические испытания на высокочастотном плазматроне ВГУ-4 в ИПМех им.Ишлинского.

Образцы силицидно-оксидной системы подвергали низкотемпературному окислению в проточных условиях при 400, 450, 500, 550 и 600 °С в течение 120, 90, 60, 45 и 30 минут соответственно по методике МИ 00200851-330-2010. Также проводили оценку

характера разрушения материала с покрытием по самостоятельно разработанному методу на аппарате горячего прессования.

В третьей главе было изучено влияние количества частично стабилизированного диоксида циркония на жаростойкость покрытий из дисилицида молибдена, его механические свойства и показатели жаростойкости. Предполагается, что введение ($ZrO_2 - 8 \text{ масс. \% } Y_2O_3$) в состав покрытий поможет значительно повысить трещиностойкость и стойкость к окислению за счет образования тугоплавких стекол.

Нанесение покрытий составов: ($ZrO_2 - 8 \text{ масс. \% } Y_2O_3$) 20 масс. % – $MoSi_2$ (ZM20) и ($ZrO_2 - 8 \text{ масс. \% } Y_2O_3$) 10 масс. % – $MoSi_2$ (ZM10) толщиной 250 мкм проводили методом плазменного напыления на воздухе. В качестве барьерного слоя для снижения разности КТР между подложкой и покрытием использовали жаростойкий никелевый сплав толщиной 30 мкм.

Исследован фазовый состав покрытий до и после испытаний на жаростойкость.

В покрытиях составов (ZM20), (ZM10) по данным РФА (таблица 1) обнаружен тугоплавкий низший силицид и оксид молибдена: $t-Mo_5Si_3$; $h-MoO_2$ и оксид кремния $t-SiO_2$ как результат окисления, типичного для плазменного процесса. Также обнаружена фаза на основе кубического диоксида циркония состава $c-Zr_{0,85}Y_{0,15}O_2$.

Таблица 1 – Объёмная доля фаз в покрытиях ZM20, ZM10 до испытаний на жаростойкость

| Состав покрытия | Объёмная доля фазы, % | | | |
|-----------------|-----------------------|--------------------------|-----------|-----------|
| | $t-Mo_5Si_3$ | $c-Zr_{0,85}Y_{0,15}O_2$ | $t-SiO_2$ | $h-MoO_2$ |
| ZM20 | 28,2 | 41,6 | 25,2 | 5,0 |
| ZM10 | 48,2 | 21,6 | 25,2 | 5,0 |

На рисунке 1 представлены фотографии микроструктуры покрытий после их нанесения.

Целостная микроструктура покрытия (ZM10) с отчётливо различимой зёрненной структурой (рисунок 1 а) и наличие трещин в покрытии (ZM20) при абсолютно одинаковом фазовом составе, вероятно, может быть объяснено стабилизирующим влиянием $MoSi_2$ на структуру покрытия за счёт снижения КТР покрытия и повышения его пластичности.

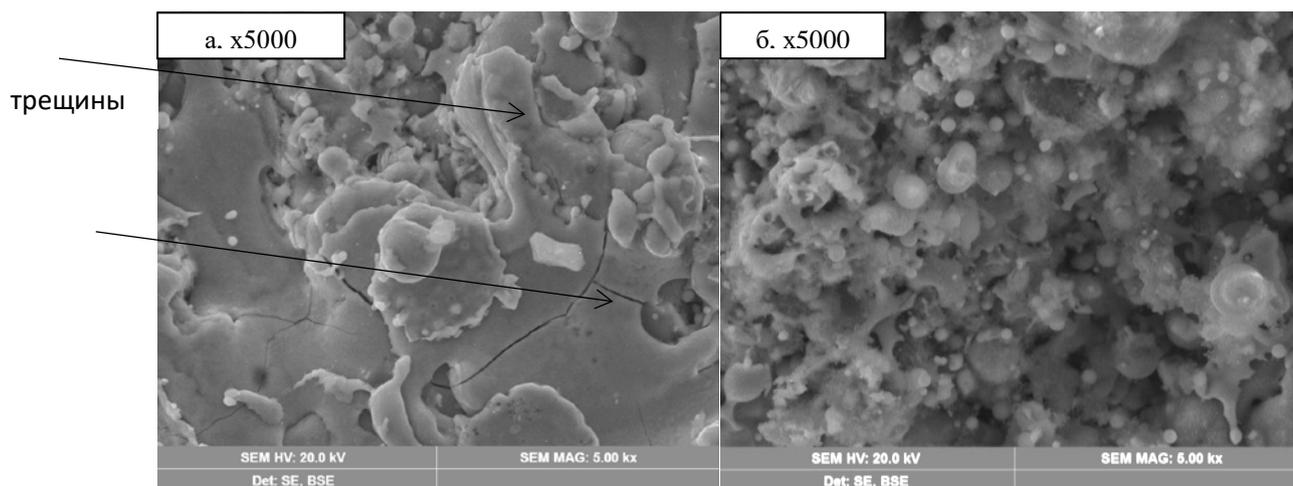


Рисунок 1 – СЭМ структуры покрытий составов (ZM20) (а) и (ZM10) (б)

По данным РФА установлено, что в процессе термического воздействия выше $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ частично стабилизированный диоксид циркония претерпевает фазовые превращения – переход из кубической модификации (с) в тетрагональную (t) модификацию, что сопровождается объемными изменениями и может привести к

растрескиванию покрытия при релаксации термических напряжений, что наблюдается для ZM20. Для ZM10 количество образовавшегося стекла больше за счёт большей доли пластичного дисилицида молибдена, и трещины удаётся залечить.

Таблица 2 – Объёмная доля фаз в покрытиях ZM20, ZM10 после испытаний на жаростойкость

| Состав покрытия | Объёмная доля фазы, % | | | | |
|-----------------|-----------------------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| | t-Mo ₅ Si ₃ | t-Zr _{0,85} Y _{0,15} O ₂ | t-SiO ₂ | h-MoO ₂ | ZrSiO ₄ |
| ZM20 | 41,0 | 22,9 | 33,7 | 2,4 | – |
| ZM10 | 41,0 | 11,4 | 33,7 | 2,4 | 11,5 |

Соответствующие фотографии микроструктуры испытанных образцов ZM20 и ZM10 показаны на рисунках 2, 3.

При 20 секундном воздействии потока при 2100 °С наблюдается существенное изменение состояния поверхности покрытия (рисунок 2): появляются множественные трещины и области прогара, изменение массы составило 0,097 %. Особенно существенное влияние на дефекты покрытия оказывает угол воздействия потока: при увеличении угла воздействия от 30° до 90° происходит сначала окисление (рисунок 2 а) при 30°, затем образование трещин в окисленном слое в результате релаксации термических напряжений (рисунок 2 б и г) и прогар при нормальном воздействии (рисунок 2 в) через 17 сек после начала испытания.

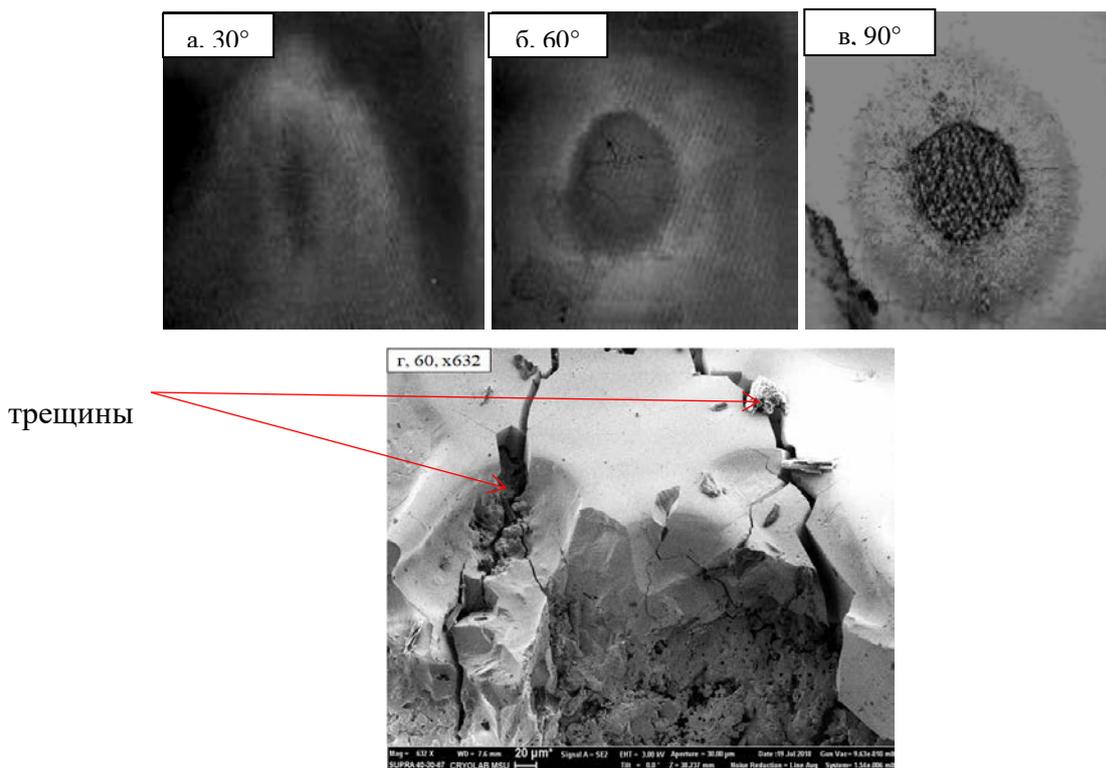


Рисунок 2 – СЭМ структура поверхности образца с покрытием состава (ZM20) при различных углах воздействия высокоэнтальпийного потока при 2100 °С, 20 сек

При воздействии потока под углом 30° ZM10 ведёт себя аналогично ZM20. При дальнейшем увеличении угла потока в отличие от ZM20 возникновения трещин вплоть до угла воздействия 90° (рисунок 3 в) не наблюдается. При воздействии под углом 60° наблюдается окисление покрытия и образование стекловидной плёнки (рисунок 3 б и г). При проведении РФА установлено, что в стекловидной пленке присутствует ортосиликат циркония (таблица 2). Появление ортосиликата циркония способствует залечиванию

трещин и снижение потерь массы – изменение массы для ZM10 составило 0,077 % при 2100 °С, что ниже, чем для ZM20.

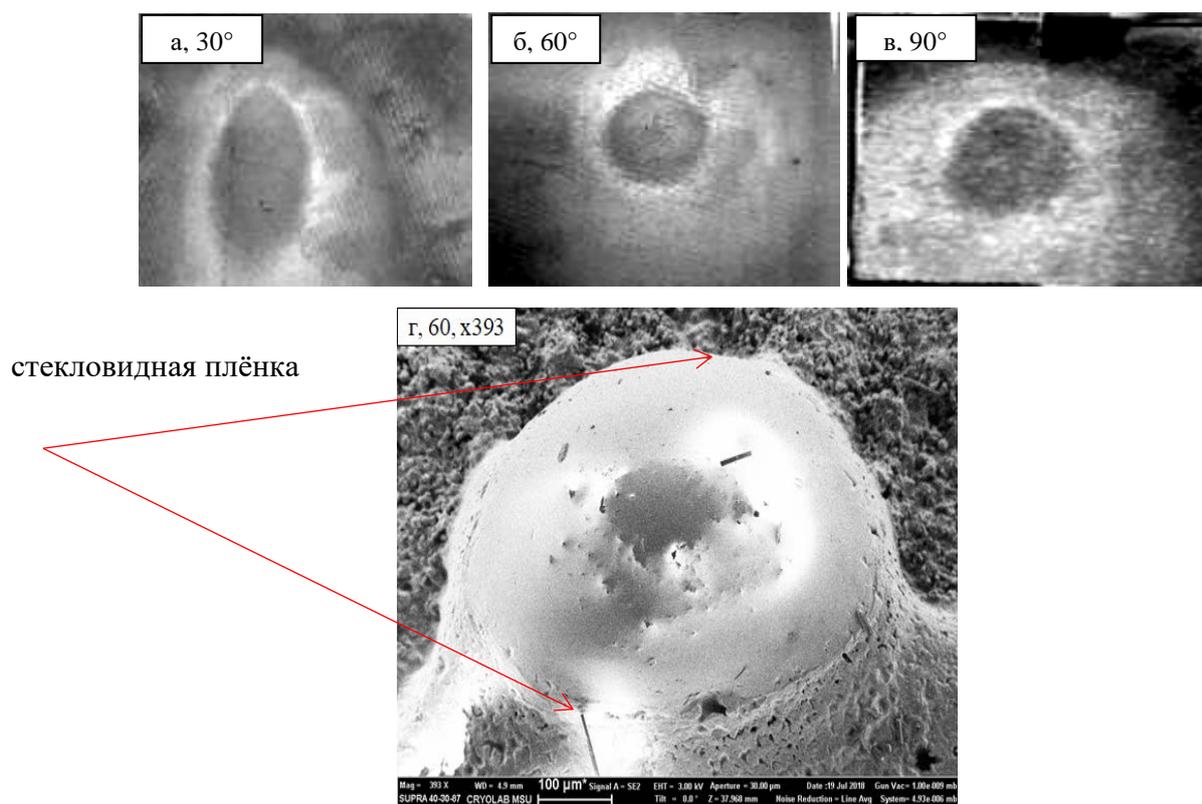


Рисунок 3 – СЭМ структура поверхности образца с покрытием состава (ZM10) при различных углах воздействия высокоэнтальпийного потока при 2100 °С, 20 сек

Показано, что покрытия состава (ZM10) выдерживают испытания на жаростойкость при 1700 °С, 400 сек и 2100 °С, 20 сек, в то время как (ZM20) начинает деградировать при 2100 °С при испытаниях под углом 60° (появляются трещины в окисленном слое).

Результаты испытаний на изгиб (таблица 3) так же, как и результат испытаний на жаростойкость свидетельствуют в пользу ZM10, имеющего более высокую прочность.

Таблица 3 – Данные испытаний на прочность на трёхточечный изгиб образцов с покрытиями составов (ZM20), (ZM10)

| Состав | Нагрузка до разрушения, Н | Предел прочности, МПа | Толщина барьерного слоя, мкм |
|--------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|
| (ZM20) | 786 | 39 | 30 ± 3 |
| (ZM10) | 899 | 68 | 30 ± 3 |

Как видно из таблицы 3, с увеличением доли дисилицида молибдена от 80 до 90 масс. % наблюдается рост прочности образцов.

Поскольку практический интерес представляет изучение характера разрушения в области высоких температур образец с покрытием состава (ZM10), показавший по результатам испытаний на изгиб лучший результат, испытали в условиях, воспроизводящих одновременное воздействие давления (использовали давление пуансона) и температуры (ОВДТ), подобное воздействию высокоэнтальпийного тормозного потока в верхних слоях атмосферы. Метод заключается в следующем: был подготовлен пуансон цилиндрической формы, причём его размер был меньше, чем размер

экспериментального образца. Таким образом, подобранный размер пуансона позволил получить две области исследования. Одну область подвергали только высокотемпературному нагреву, вторую область – высокотемпературному нагреву и воздействию давления. Испытания образца с покрытием проводили в течение 30 минут при температуре 1800 °С и давлении 2 МПа в упругой области.

На рисунке 4 представлена микроструктура поперечного излома образцов с покрытием.

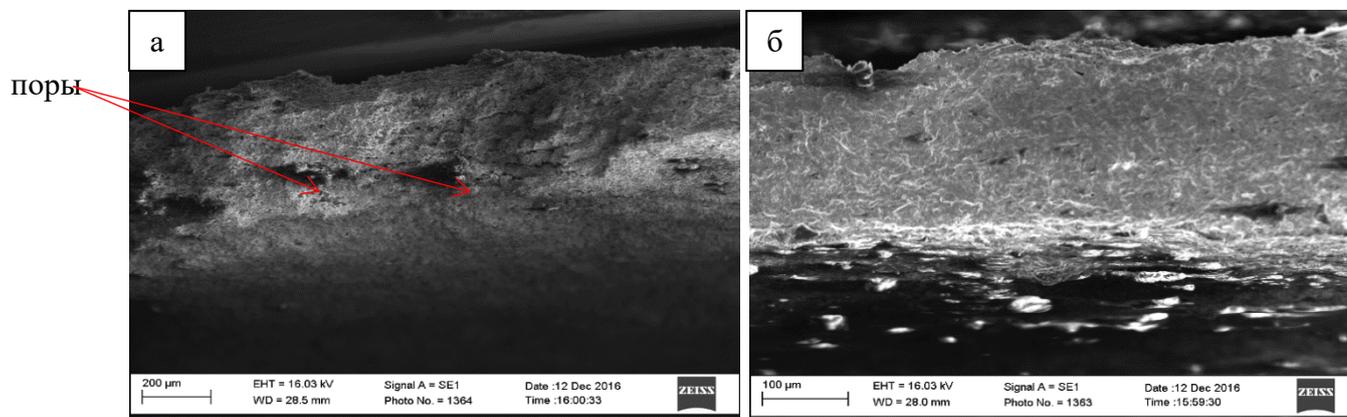


Рисунок 4 – СЭМ структура поперечного излома области образца с покрытием: без воздействия давления (а), и подвергшейся воздействию давления (б)

Из рисунка видно, что в сравнении с зоной без воздействия давления, покрытие в области, подвергнутой воздействию давления, имеет более плотную структуру. В нём также отсутствуют трещины, что даёт основание предположить его высокую пластичность. Это даёт основание предполагать, что покрытие при одновременном воздействии давления и высоких температур начинает пластически деформироваться и уплотняться (рисунок 5), что создаёт сопротивление проникновению кислорода. через поровое пространство.

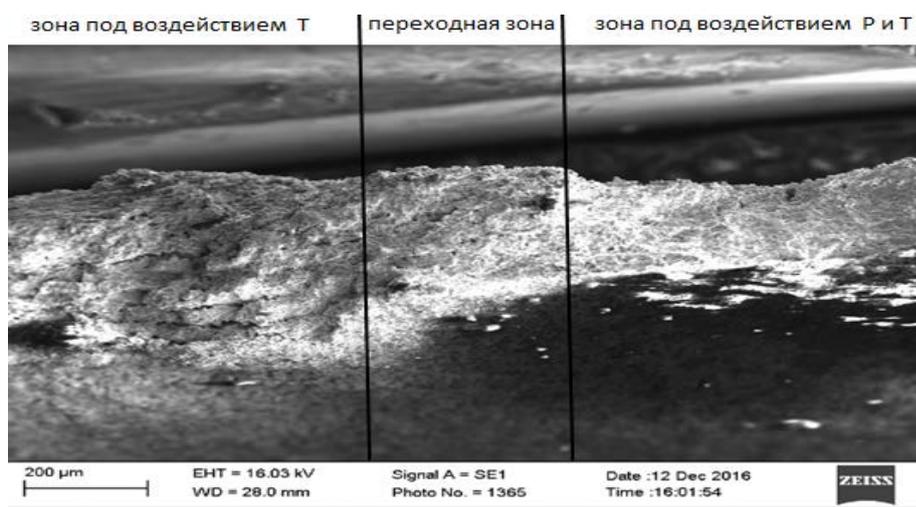


Рисунок 5 – Изображение излома покрытия в переходной области

Показано что, жаростойкое покрытие, на основе MoSi_2 способно к пластической деформации в условиях высоких температур при одновременном сохранении адгезионной прочности и трещиностойкости.

Из анализа литературных источников известно, что покрытия на основе дисилицида молибдена прекрасно выдерживают испытания в высокотемпературной

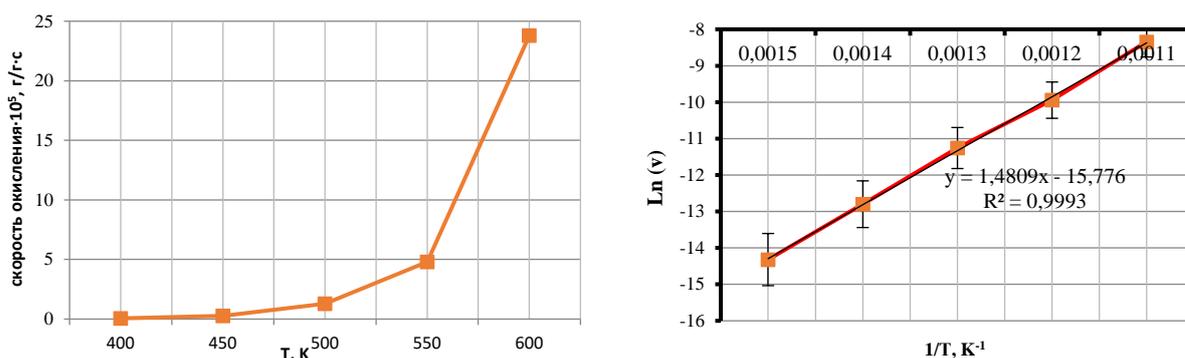
области. Однако имеется ряд публикаций, где отмечается склонность покрытий к окислению в области низких температур: по мнению одних авторов окисление протекает в интервале 400 – 600 °С, по данным других – 350 – 750 °С.

Поэтому для уточнения начала низкотемпературного окисления исследовали кинетику окисления материала покрытия состава (ZrO_2 – 8 масс. % Y_2O_3) 10 масс. % – $MoSi_2$ (ZM10) в проточных условиях при 400, 500 и 600 °С в течение 120, 90 и 30 минут соответственно и при промежуточных температурах 450 и 550 °С в течение 60 и 45 минут соответственно по 5 точек на каждую температуру по методике МИ 00200851-330-2010 для определения скорости реакции и энергии активации.

Таблица 4 – Результаты исследования кинетики «низкотемпературного окисления»

| Скорость процесса окисления при различных температурах, 10^{-5} г/г*с | | | | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| При 400 °С | При 450 °С | При 500 °С | При 550 °С | При 600 °С |
| 0,0604 | 0,2760 | 1,2900 | 4,8000 | 23,8000 |
| Энергия активации, 147,8 кДж/моль | | | | |

Как можно видеть, начиная с 500 °С, происходит резкое ускорение реакции окисления, которая описывается экспоненциальной зависимостью и подчиняется уравнению Аррениуса. Это согласуется с литературными данными по явлению так называемой «молибденовой чумы».



а); б)

Рисунок 6 – Зависимость скорости реакции окисления материала покрытия состава (ZM10) от температуры в исходных (а) и спрямляющих (полулогарифмических) координатах (б)

На основании выполненных исследований установлено, что покрытия системы $MoSi_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$, содержащие 90 масс. % $MoSi_2$ (ZM10), имеют существенно большую прочность на трехточечный изгиб (68 МПа) по сравнению с составом с 80 масс. % $MoSi_2$ (ZM20) (38 МПа) за счёт большей пластичности материала. Образец с покрытием состава (ZM10) по результатам испытаний под одновременным воздействием давления и температуры разрушается по псевдопластичному механизму, сохраняя целостную микроструктуру.

Показано, что покрытия состава (ZM10) выдерживают испытания на жаростойкость при 1700 °С, 400 сек и 2100 °С, 20 сек, в то время как (ZM20) начинает деградировать при 2100 °С при испытаниях под углом 60° (появляются трещины в окисленном слое).

Однако, покрытие состава (ZM10) подвержено окислению в области относительно низких температур (400 – 600 °С) и, следовательно, не может удовлетворительно функционировать при ступенчатом нагреве от комнатной температуры до температур эксплуатации.

В **четвертой главе** рассмотрено влияние параметров (температура, давление, время выдержки) горячего прессования на структуру и свойства покрытий на основе системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$.

По результатам поиска оптимального режима нанесения покрытий выяснено, что при малом давлении и времени выдержки не удаётся получить хорошо сцепленное с основой покрытие из-за недостаточного времени взаимодействия материала барьерного слоя с подложкой, также уровень прикладываемых температур (1420 и 1450 °С) для режимов (1) и (2) недостаточно высок, хотя при режиме (2) уже впервые удаётся получить целостную структуру, но адгезия невысока. Избыточное давление не позволяет получить качественное покрытие: весь кремний уходит внутрь пористой заготовки, дальнейшее повышение давления приводит к разрушению подложки. Оптимальным является режим (3), при этом режиме спекание уже протекает с участием жидкой фазы. По результатам поиска оптимальной толщины барьерного слоя выяснено, что оптимальной является толщина барьерного слоя 30 – 70 мкм, в данном случае не наблюдалось значительных отслоений и растрескивания барьерного слоя. На заключительном этапе формирования покрытия, прошедшие обжиг образцы, подвергали силицированию кусковым кремнием в электровакуумной печи (ЭВП) для повышения плотности и адгезии покрытий к основе.

Таблица 5 – Относительное увеличение массы и плотность просилицированных образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20

| Состав | Масса до силицирования, г | Масса после силицирования, г | Δm , % | Пористость, % | Плотность, г/см ³ |
|--------|---------------------------|------------------------------|----------------|---------------|------------------------------|
| ZSM40 | 20,3 | 24,4 | 20,2 | 10,43 | 1,27 |
| ZSM35 | 19,4 | 28,2 | 27,2 | 14,42 | 1,54 |
| ZSM30 | 20,3 | 29,7 | 46,3 | 18,89 | 1,55 |
| ZSM25 | 23,3 | 35,1 | 50,6 | 22,70 | 1,60 |
| ZSM20 | 25,0 | 36,6 | 46,4 | 19,90 | 1,55 |
| ZSM10 | 25,2 | 36,4 | 45,6 | 15,73 | 1,54 |
| ZS20 | 24,7 | 36,5 | 47,8 | 13,84 | 1,57 |

Видно, что с увеличением содержания в покрытии дисилицида молибдена происходит увеличение плотности покрытия (снижение пористости), что повышает его непроницаемость и ухудшается его фильтруемость расплавом кремния в процессе пропитки и плотность после силицирования (таблица 5). Т.е. при слишком большой доле $MoSi_2$ (40 масс. %) в покрытии снижается доля карбида кремния в материале (таблица 6), который в свою очередь влияет на физико-механические свойства материала с покрытием.

Таблица 6 – Определённый гравиметрическим методом химический состав просилицированных образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20

| Образец | Содержание, массовых долей, % | | | |
|------------|-------------------------------|-------|------------------|-------|
| | C | Si | SiO ₂ | SiC |
| УМ + ZSM40 | 83,84 | 3,72 | 1,10 | 11,34 |
| УМ + ZSM35 | 62,02 | 12,11 | 0,94 | 24,93 |
| УМ + ZSM30 | 63,87 | 9,91 | 0,72 | 25,50 |
| УМ + ZSM25 | 60,74 | 11,57 | 0,33 | 27,36 |
| УМ + ZSM20 | 62,67 | 11,51 | 0,63 | 25,19 |
| УМ + ZSM10 | 63,97 | 11,16 | 0,36 | 24,51 |
| УМ + ZS20 | 64,26 | 9,47 | 0,63 | 25,64 |

По данным СЭМ (рисунок 7) все покрытия имеют схожую микроструктуру: белые светлые области Si, серые SiC и темные углерод основы, для всех покрытий в составе обнаружены C, Si (преобладает на поверхности, имеются наплывы), в малых долях Zr, Mo.

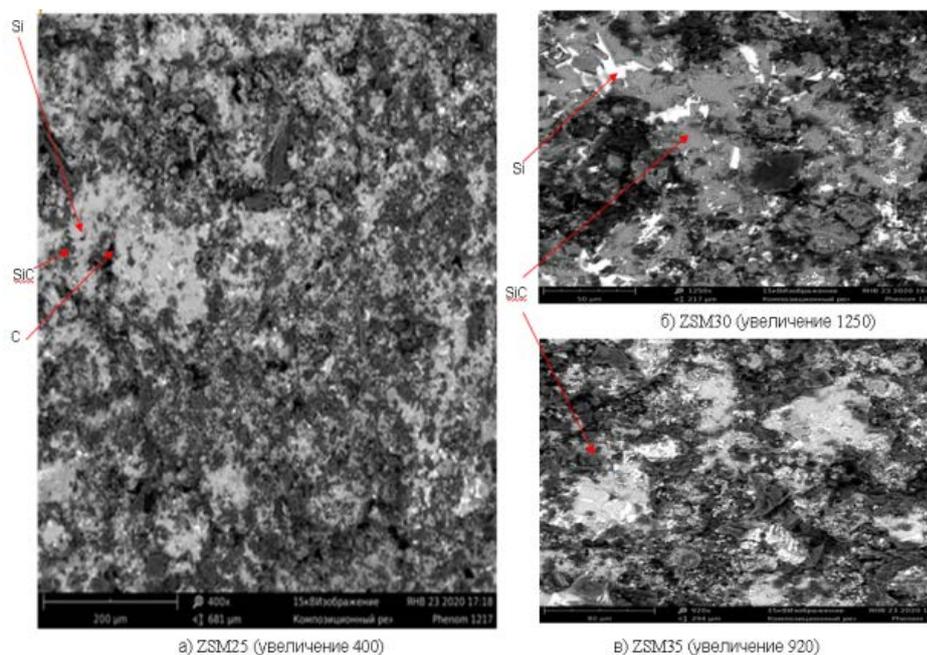


Рисунок 7 – СЭМ структура изготовленных по режиму (3) и просилицированных покрытий ZSM при различных увеличениях

Выводы: на основе проведенной отработки температурного режима выяснено, что оптимальным является режим (3), оптимальным является барьерный слой Si₂₅BN (Si – 25 масс. % BN) толщиной 30 – 70 мкм, нанесение которого повышает прочность на изгиб исходного углеродного материала на 30 % от 54 до 70 МПа.

Так как все покрытия имеют поры, через которые может проникать кислород в процессе работы покрытия, их необходимо просилицировать жидкофазным методом.

В пятой главе рассмотрена зависимость физико-механических свойств материала от соотношения MoSi₂/ZrB₂ в покрытии, моделирование напряженно-деформированного состояния материала с покрытием при испытаниях на изгиб и механизм защиты от окисления.

Как было выяснено в четвертой главе при технологии нанесения покрытий, соотношение MoSi₂/ZrB₂ в покрытии существенно влияет на пропитываемость покрытий расплавом кремния и долю карбида в материале, содержание которого должно значительно влиять на физико-механические свойства материала.

Ниже показаны результаты измерения прочности на изгиб просилицированных образцов согласно графику на рисунке 8.

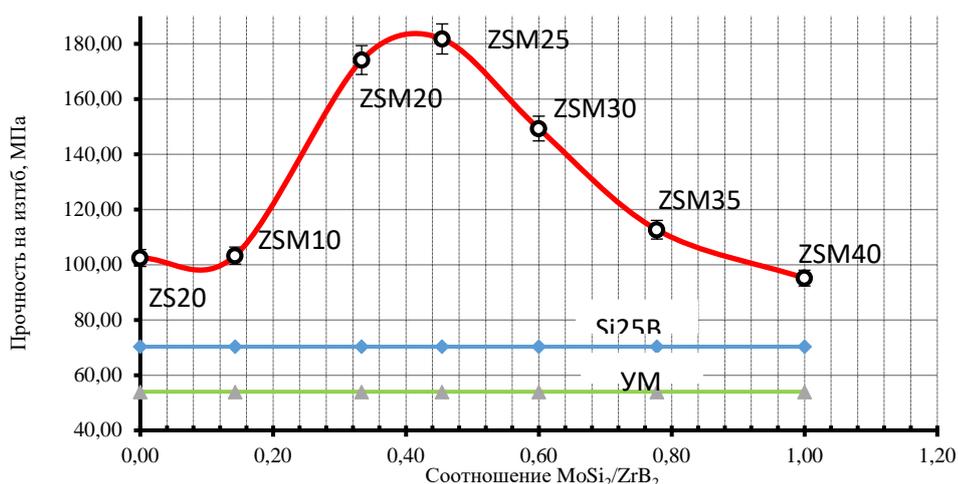


Рисунок 8 – Зависимость изменения прочности просилицированного углеродного материала с покрытиями на трёхточечный изгиб от соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$

Установлено, что зависимость прочности на трёхточечный изгиб от соотношения диборида циркония и дисилицида молибдена в покрытии ($\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$) носит экстремальный характер (рисунок 30): минимум прочности для состава ZSM40 (95 МПа) (соотношение $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 1$) и максимум для ZSM25 (182 МПа) (соотношение $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,45$). Достижение наибольшей прочности для состава ZSM25, обладающего наибольшей пористостью после спекания, можно объяснить большей скоростью диффузии кремния в подложке и, как следствие, большей долей карбида (таблица 6) в УМ.

Ниже рассмотрены результаты измерения твёрдости образцов с покрытиями.

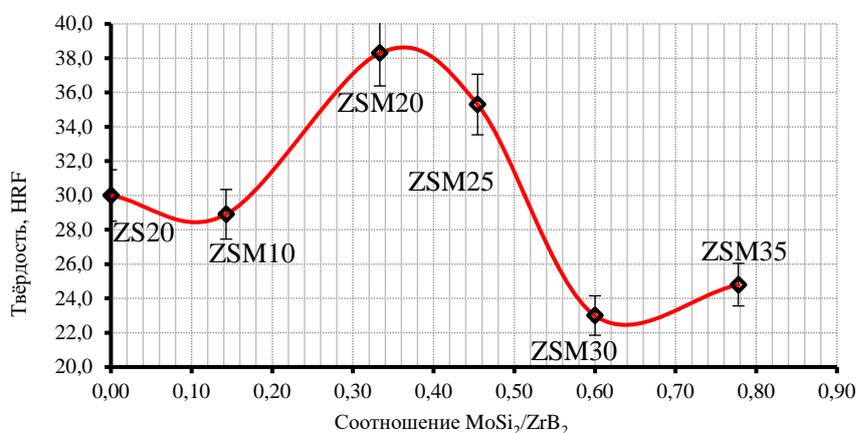


Рисунок 9 – Зависимость твёрдости просилицированного углеродного материала с покрытиями от соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ (шкала HRF)

Образец с покрытием ZSM40 не выдерживает нагрузки и рассыпается. Измерить твёрдость не удалось. Для ZSM25 и ZSM20 значения твёрдости наибольшие – 35,3 (соотношение $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,45$) и 38,3 (соотношение $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0,33$) соответственно (рисунок 9). Как и для значений прочности на изгиб для значений твёрдости наблюдается тенденция к увеличению механических свойств при увеличении доли диборида циркония от 40 (ZSM40) до 60 масс. % (или равнозначно при уменьшении доли MoSi_2 от 40 до 25 – 20 масс. %) и увеличением доли карбида в материале. Это объясняется тем, что карбидная сетка в ZSM25 и ZSM20, придающую прочность и жесткость материалу, принимает на себя нагрузку при вдавливании; в составах ZSM10 и ZS20 имеются мелкие карбидные включения, окруживающие материал.

Определение ударной вязкости образцов с покрытиями проводили на образцах с поперечным сечением 10·10 мм и длиной 55 мм с V-образным надрезом перпендикулярно

слоям УМ с целью определение запаса вязкости материала. На графике 10 представлены полученные значения.

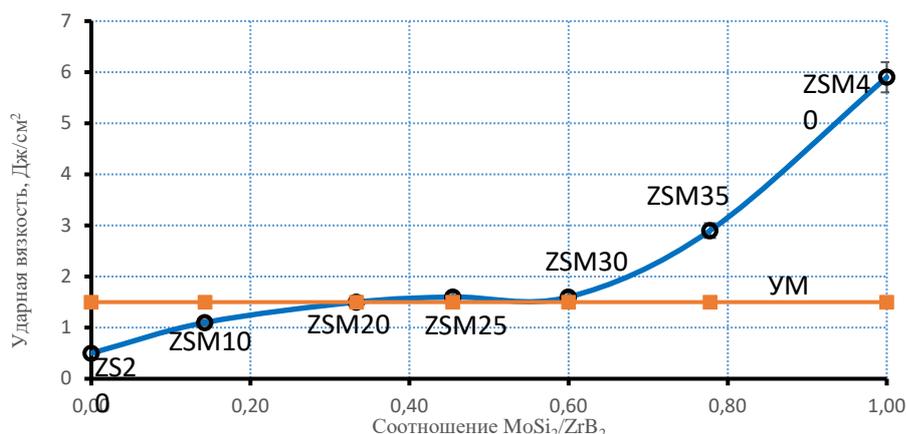


Рисунок 10 – Зависимость ударной вязкости образцов с покрытиями от соотношения MoSi₂/ZrB₂

Как видно из рисунка 13, при увеличении содержания ZrB₂ в покрытии наблюдается монотонное снижение ударной вязкости с минимумом состава ZS20. Максимальным значением ударной вязкости обладает ZSM40 (5,9 Дж/см²), так как после силицирования в подложке образуется меньше карбида кремния (таблица 6) по сравнению с другими составами.

Стоит заметить, что близкими к значениям ударной вязкости исходного углеродного материала (1,5 Дж/см²) (УМ) обладают составы ZSM25 и ZSM20 (1,6 и 1,5 Дж/см²), которые имеют одни из наилучших показателей прочности на изгиб. Начиная с ZSM10 и, особенно, ZS20, материал разрушается хрупко.

По результатам исследования зависимости прочности на изгиб, твёрдости и ударной вязкости от соотношения MoSi₂/ZrB₂ в покрытии выяснено, что наиболее высокие показатели по твердости и прочности на изгиб имеют составы ZSM25 ((соотношение MoSi₂/ZrB₂ = 0,45) (182 МПа, 35,3 HRF) и ZSM20 (соотношение MoSi₂/ZrB₂ = 0,33) (174МПа, 38,3 HRF) при показателях ударной вязкости, близких к УМ.

Теплопроводность образцов определяли двумя методами: косвенным по найденным ранее значениям температуропроводности по методу лазерной вспышки, домножая эти значения на удельные теплоёмкости при постоянном давлении и плотность образца, и прямым оценочным стационарным методом.

Для значений теплопроводности можно наблюдать аналогичную температуропроводности картину: наибольшим значением характеризуется ZSM25, имеющий наибольшую плотность из всех образцов (1,60 г/см³) и наибольшее содержание карбида кремния SiC, вносящего значительный вклад в увеличение значений теплопроводности, далее наиболее высокие значения имеют ZSM35, ZSM20 и ZS20, что прямо коррелирует с долей карбида. Для уточнения данных и сравнения с данными косвенного метода определили теплопроводность стационарным методом на образцах диаметром 10 мм и высотой 10 мм (таблица 7).

Таблица 7 – Теплопроводность образцов с покрытиями составов ZSM40 – ZS20 при 25 °С

| Метод | Состав/материал | | | | | | |
|--------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | ZSM40 | ZSM35 | ZSM30 | ZSM25 | ZSM20 | ZSM10 | ZS20 |
| косвенный | 14,88 | 22,83 | 24,21 | 30,57 | 23,04 | 22,05 | 24,91 |
| стационарный | 11,7 | 15,90 | 16,80 | 24,10 | 17,60 | 18,10 | 20,10 |

Как можно видеть, определённые прямым методом значения теплопроводности в среднем ниже определённых косвенным методом более чем на треть (31,2 %), что можно объяснить методической ошибкой и недостаточной чувствительностью метода, что приводит к заниженным значениям. При этом характер зависимости теплопроводности от состава, определённой по обоим методам, идентичен.

По результатам исследований теплопроводности и температуропроводности выяснено, что наиболее высокими значениями обладают составы ZSM25 и ZSM20, имеющие наиболее высокие значения пористости после горячего прессования и, как следствие, наибольшую долю карбида в подложке после силицирования (таблица 6).

Доля карбида в материале, зависящая от соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ в покрытии (которое влияет в свою очередь на пористость покрытий) играет существенную роль в росте физико-механических характеристик: составы ZSM25 и ZSM20, содержащие наибольшую долю карбида, имеют также наиболее высокие показатели по прочности на изгиб и твёрдости. При этом с увеличением доли высокомодульного (прочность на изгиб 450 МПа) и хрупкого карбида кремния в УМ происходит снижение ударной вязкости от 5,9 Дж/см² для ZSM40 (наименьшая доля карбида) до 1,6 и 1,5 Дж/см² для ZSM25 и ZSM20 соответственно и охрупчивание материала. Для исследования влияние карбида кремния на структуру и свойства УМ с покрытиями разработана математическая модель.

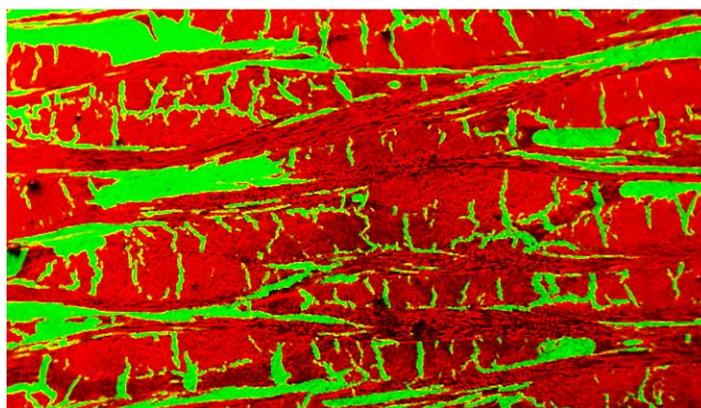
Целью моделирования было определить влияние соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ в покрытии на физико-механические свойства и распределение напряжений в углеродном материале, возникающих вследствие образования хрупкого карбидокремниевого каркаса, а также объяснить полученные экстремальные зависимости прочности и твёрдости.

Для теоретического расчёта использовали двухмерную плоскую постановку задачи. Так как в процессе испытания на трёхточечный изгиб разрушение образца происходило в зоне растяжении относительно нейтрального слоя, то в первом приближении проводили моделирование одноосного растяжения. Данное приближение является допустимым, так как при испытаниях на изгиб и на растяжение разрушение материала происходит по одинаковому физическому механизму и начинается с участков, максимально подверженных растяжению.

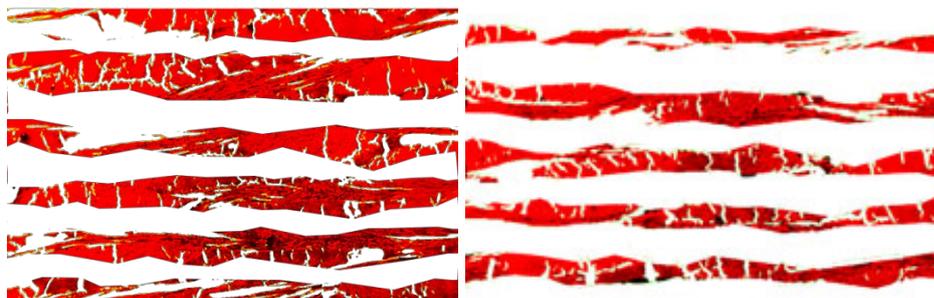
Также в расчёте приведены следующие допущения: материал и свойства каждой из фаз (матрица, волокно и карбид) в пределах детали считаются изотропными; в заготовке отсутствуют поры, трещины и другие дефекты структуры (которые могут занижить получаемые значения).

Для расчёта применяли метод конечных элементов (МКЭ), заключающийся в решении дифференциальных уравнений с граничными условиями.

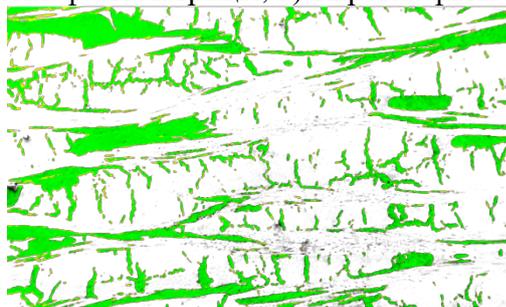
Для решения поставленной задачи был взят материал заготовок с рассмотренными покрытиями и получен поперечный срез соответствующих заготовок и проведён элементный анализ этих областей на сканирующем электронном микроскопе с помощью ЭДС-приставки при увеличении 20. На рисунке 11 представлена карта распределения элементов на примере ZSM25. Зеленым цветом обозначен кремний, красным – углерод. Далее полученный снимок был разделен на три снимка (матрица, волокно и карбид кремния), которые при наложении составляют пазл (исходную фотографию). При разрезке было принято допущение, что в первом приближении к карбиду кремния относятся зелёные области, содержащие кремний, а к матрице и волокну – красные области (матрицу и волокно разделяли по видимым на снимках границам слоёв).



а) исходная карта распределения элементов



б) вырезка фазы матрицы; в) вырезка фазы волокна



г) вырезка фазы карбида кремния

Рисунок 11 – Карта распределения элементов на изломе образца с покрытием состава ZSM25 и отдельные фазы

На данном рисунке был представлен пример типичной разрезки, другие картинки аналогичны и не приводятся. Разрезку проводили в программе Photoshop, затем полученные элементы пазла конвертировали в векторный трёхмерный формат stl в программе Geodict 2014 и затем соединяли полученные изображения в программе Ансис. После загрузки изображений в программу для каждой из фаз задавали коэффициент Пуассона и модуль Юнга, для образца с покрытием задавали определённые экспериментально значения ударной вязкости. Затем к материалу прикладывали ту величину нагрузки, при которой материал разрушался в реальном эксперименте, и проводили расчет и оценивали распределение поля напряжений.

Ниже на рисунке 12 представлен слева (рисунок 12 а) внешний вид структуры после загрузки в Ансис до приложения нагрузки с выделенными фазами и справа (рисунок 12 б) поле напряжений в материале и соответствующая шкала возникающих напряжений после приложения нагрузки.

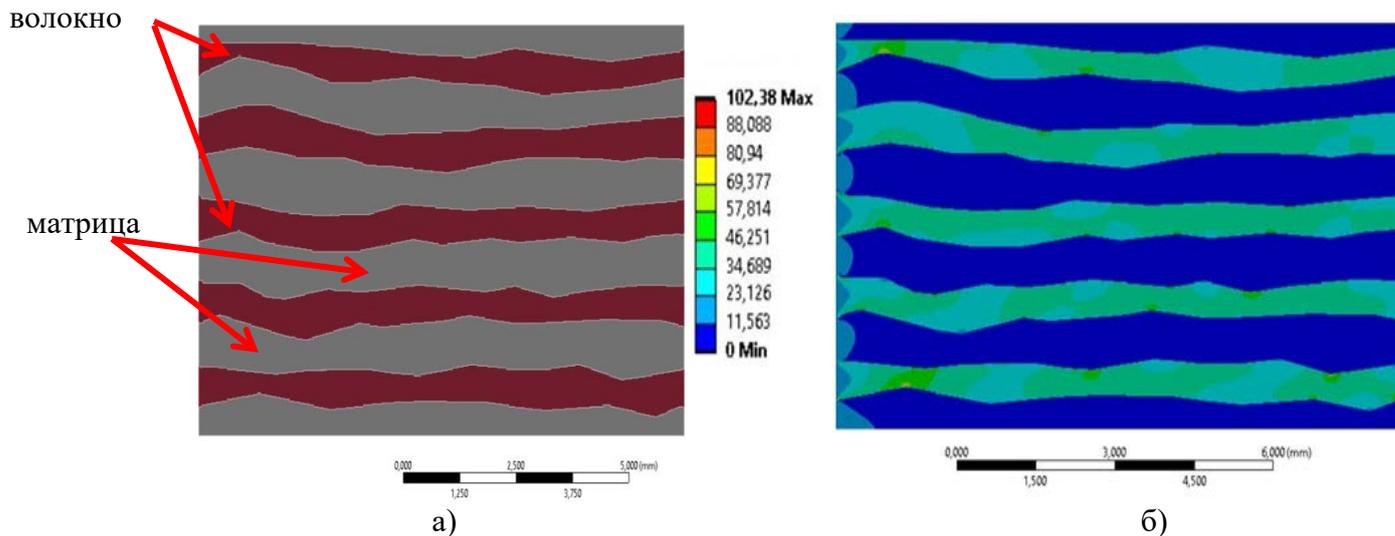
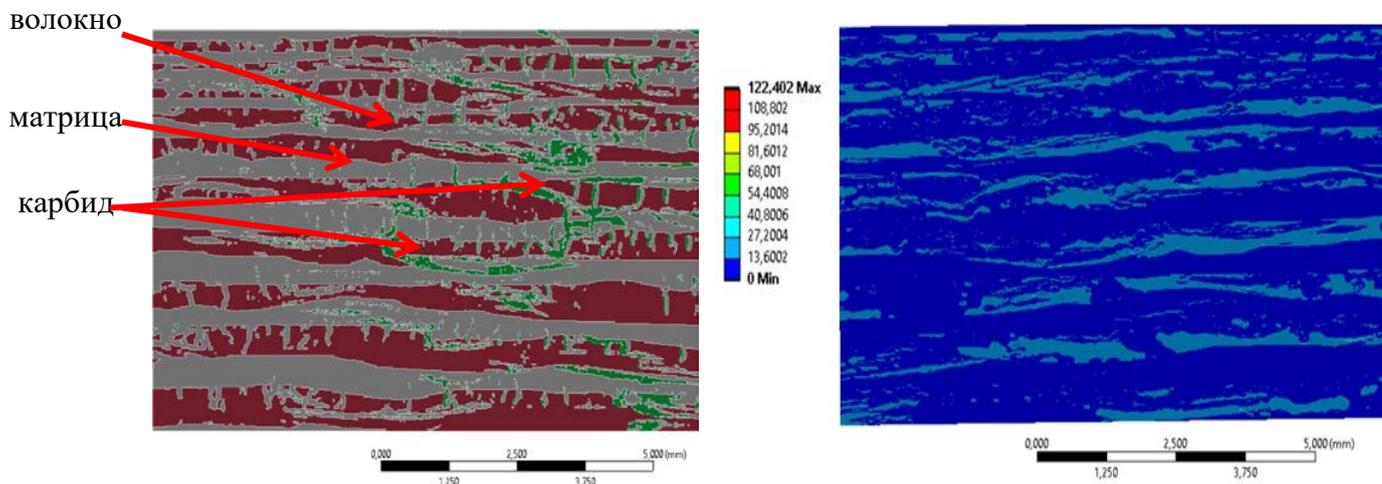


Рисунок 12 – Вид исходной структуры (а) в программе Ансис и поле напряжений (б) в образце с покрытием состава ZSM40 после приложения нагрузки

В ZSM40 карбида практически нет по данным химанализа (таблица 6), и на изломе он не обнаружен. Средним диапазоном напряжений (зеленоватый цвет на картине поля распределения напряжений) характеризуются волокна, которые на себя принимают нагрузку и разрываются (в матрице практически нет напряжений – этому диапазону соответствует синий цвет).

При увеличении доли карбида в ZSM35 основную нагрузку на себя уже принимает жесткая карбидная сетка (рисунок 13), расположенная вдоль волокон и состоящая из вытянутых частиц. Напряжения в материале и прочность на изгиб значительно возрастают.



а) внешний вид исходной структуры; б) поле распределения напряжений

Рисунок 13 – Вид исходной структуры в программе Ансис и поле напряжений в образце с покрытием состава ZSM35 после приложения нагрузки

В ZSM30 карбидной фазы еще больше и значения прочности еще выше, наибольшие напряжения возникают в карбидной сетке (рисунок 14 а). Больше всего карбида по данным химанализа в ZSM25 (также плотность и изменение массы наибольшие), в этом образце уровень напряжений наивысший среди рассмотренных составов. Основную нагрузку (голубые области) принимает на себя карбидная фаза (рисунок 14 б).

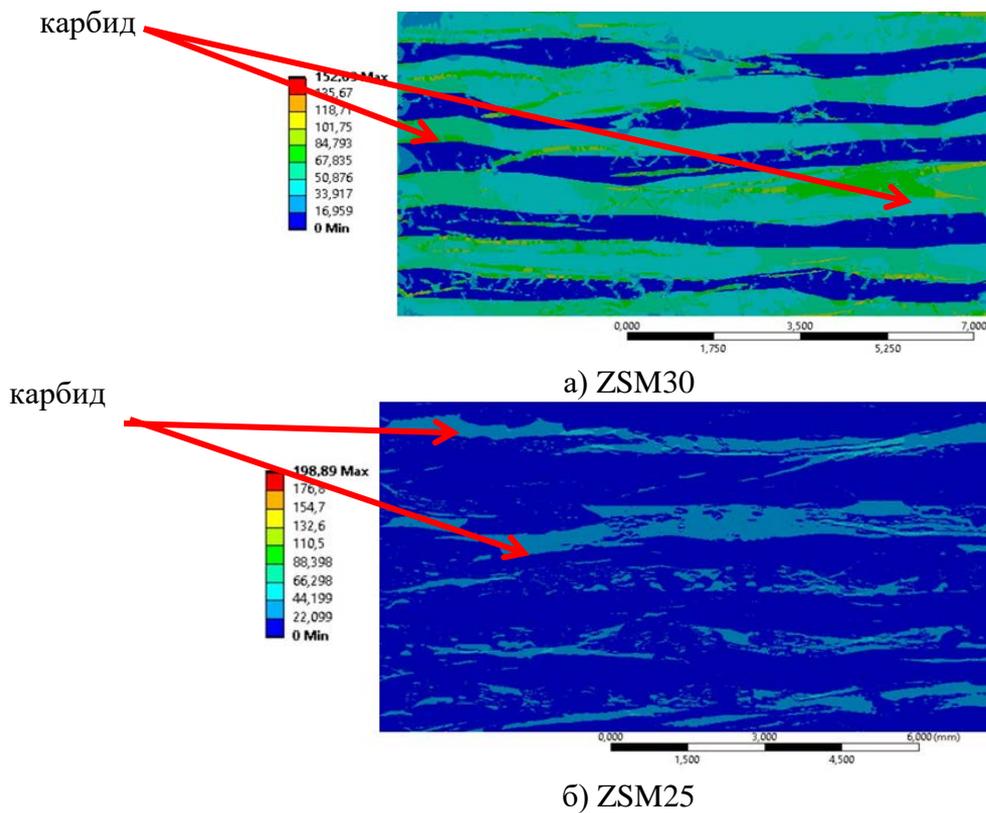
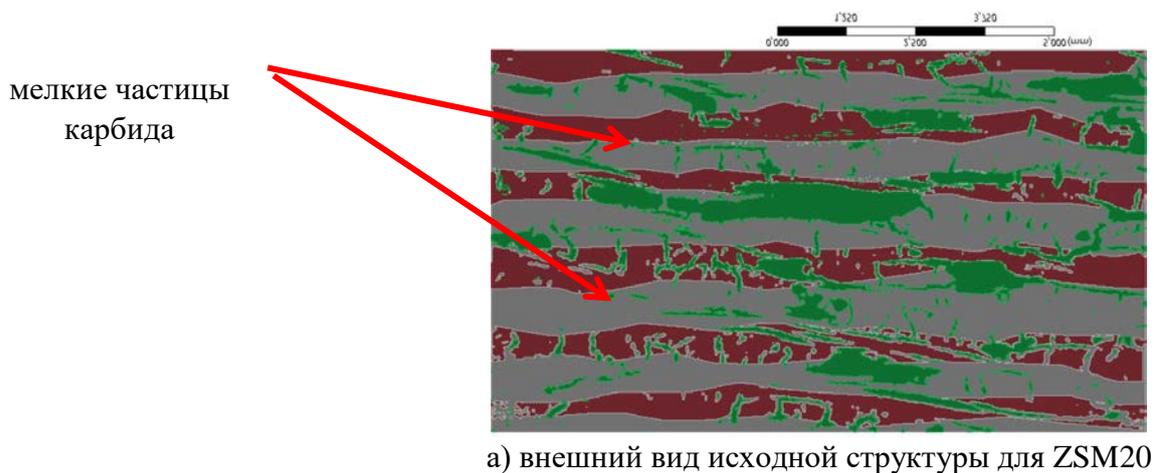
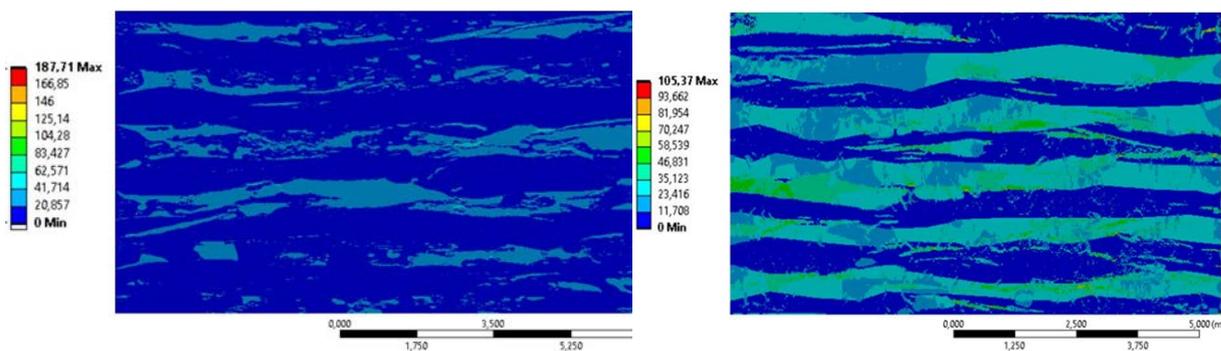


Рисунок 14 – Распределение поля напряжений в образцах с покрытиями состава ZSM30 и ZSM25

В образце ZSM20 наряду с вытянутыми карбидными частицами появляются сферические частицы (точки) (рисунок 15 а), являющиеся концентраторами напряжений. Прочность начинает снижаться (рисунок 15 б). В большей степени это проявляется для ZSM10 – прочность на изгиб значительно снижается, материал охрупчивается. Лучше всего это явление видно на примере ZS20, обладающего ненамного более высокой прочностью относительно ZSM40 (рисунок 15 в).





б) поле распределения напряжений в ZSM20; в) поле распределения напряжений в ZS20
Рисунок 15 – Вид исходной структуры и поля напряжений в образце с покрытиями состава ZSM20 и ZS20

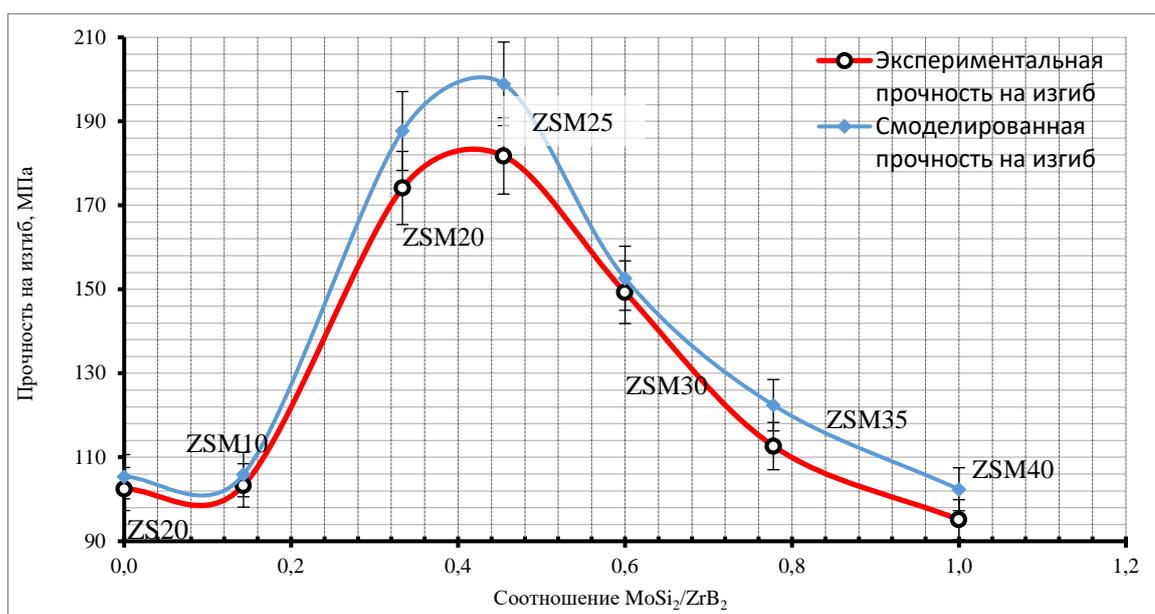


Рисунок 16 – Сравнение смоделированных и экспериментальных значений прочности на изгиб

Из указанных выше изображений полей распределения напряжений видно, что во всех образцах наиболее высокими значениями напряжений характеризуются области карбидной фазы, особенно мелких частиц, являющихся концентраторами напряжений, в матрице и волокне значения напряжений лежат в среднем для данного образца диапазоне, за исключением состава ZSM40, где основную нагрузку принимают на себя волокна.

Также видно, что полученные теоретические значения напряжений разрушения (максимальные главные напряжения) качественно повторяют картину экспериментов (рисунок 8), что позволяет, исследуя структуру поперечного излома материала, прогнозировать механические свойства и на основе прогноза задавать параметры формирования покрытия.

Выводы:

применение математического моделирования напряженно-деформированного состояния материала при изгибе, основанное на высокоточном и широко распространённом методе конечных элементов (МКЭ) позволяет снизить количество проводимых экспериментов;

модель позволяет определить наиболее напряженные фазы: во всех образцах наиболее высокими значениями напряжений характеризуются области карбидной фазы, особенно мелких частиц, являющихся концентраторами напряжений, и понять причину разрушения материала.

Полученные теоретические значения напряжений разрушения качественно повторяют зависимости прочности на изгиб от соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ в покрытии (рисунок 16). что позволяет, исследуя структуру поперечного излома материала, прогнозировать механические свойства и на основе прогноза задавать параметры формирования покрытия;

теоретическая модель качественно повторяет экспериментальные данные и превышает значения не более чем на 10 %. Поэтому модель можно использовать для прогноза свойств любого материала, построив исходную структуру в Ансис и задав известные значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона для компонентов материала.

Испытания на кратковременную жаростойкость (таблица 8) проводили с помощью аппарата «мультиплаз 2500-м» в течение не менее 20 сек при 2000 °С в режиме косвенной дуги при расстоянии от сопла 10 см.

Таблица 8 – Изменение массы образцов с покрытиями после испытаний на жаростойкость

| Состав | Масса до испытания, г | Масса после испытания, г | Относительное изменение массы, Δm , % | Изменение массы, $\Delta m/S$, мг/мм ² |
|--------|-----------------------|--------------------------|---|--|
| ZSM40 | 1,2275 | 1,2254 | 0,193 | 0,021 |
| ZSM35 | 1,4538 | 1,4518 | 0,135 | 0,020 |
| ZSM30 | 1,3943 | 1,3928 | 0,111 | 0,015 |
| ZSM25 | 1,4556 | 1,4544 | 0,087 | 0,011 |
| ZSM20 | 1,4543 | 1,4532 | 0,084 | 0,011 |
| ZSM10 | 1,4351 | 1,4341 | 0,078 | 0,010 |
| ZS20 | 1,2989 | 1,2978 | 0,091 | 0,012 |
| УМ | 1,3984 | 1,3919 | 0,461 | 0,065 |

Из полученных результатов следует, что наиболее высокими показателями жаростойкости обладают просилицированные образцы с покрытиями составов ZSM25 – ZSM10. В составах ZSM35 и ZSM40 показатели изменения массы значительно выше, так как образуется слишком много стекла, которое может сдуваться набегающим потоком. Стойкость к окислению по сравнению с исходным углеродным материалом повышена в 5 раз.

Также проведены испытания на длительную жаростойкость образцов с покрытиями составов ZSM25, ZSM20 и ZSM10, как показавших наилучший комплекс физико-механических характеристик и наименьшие показатели по убыли массы при испытаниях на кратковременную жаростойкость. Опыты были проведены в высокотемпературной печи в среде стоячего воздуха при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500 °С с выдержкой 1 ч при температуре испытания, образцы нагревали вместе с печью (неизотермический нагрев) со скоростью подъема температуры 10 °/мин. Были построены кривые окисления, определены скорости потери массы.

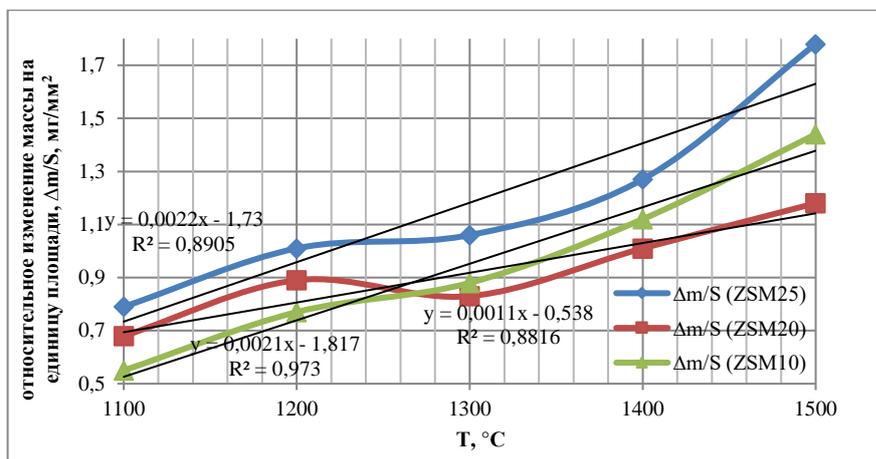


Рисунок 17 – Спрямление кривых зависимости относительного изменения массы на единицу площади от температуры

Расчётные скорости окисления ($v_{ок} = \text{tg}$ угла наклона кривой) составили 0,0022, 0,0011 и 0,0021 мг/(мм²·с) для ZSM25, ZSM20 и ZSM10 соответственно.

Для оценки окислительной и термохимической стойкости образец состава (ZSM20), как показавший один из наилучших результатов при испытании на аппарате «мультиплаз 2500-м» при температуре 2000 °С и лучший при испытании в высокотемпературной печи в интервале температур 1100 – 1500 °С с выдержкой 1 ч при температуре испытания (скорость окисления 0,0011 мг/(мм²·с)), был испытан в высокоэнтальпийном потоке воздуха на высокочастотном плазматроне ВГУ-4

Зависимости от времени максимальной температуры на поверхности образца (розовая линия), средней температуры лицевой поверхности (красная линия), цветовой температуры в центре лицевой поверхности (синяя линия), а также давления в барокамере (зелёная линия) и мощности ВЧ-генератора плазматрона по анодному питанию (чёрная линия) приведены на рисунке 18.

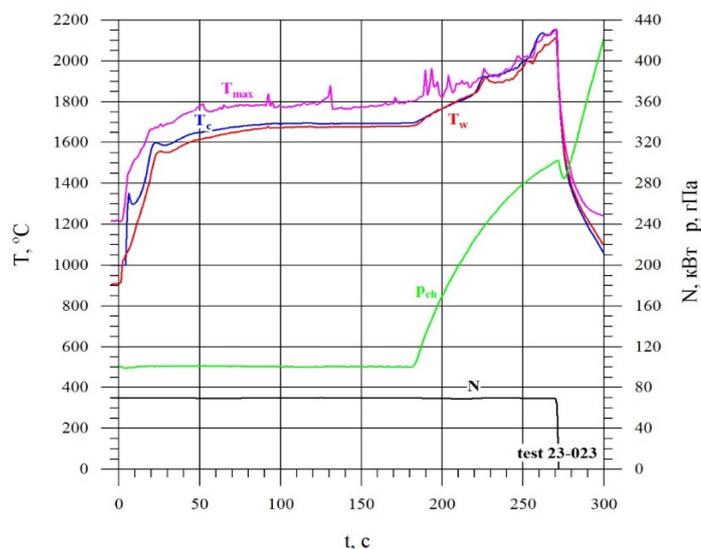


Рисунок 18 – Зависимости от времени основных параметров работы плазматрона и температур поверхности, измеренных пирометром спектрального отношения и термовизором.

В течение первых 180 сек испытания при давлении в барокамере 100 гПа (0,1 атм) установившаяся температура поверхности не превышает 1700 °С. На рисунке 19 показано распределение температурного поля при данной температуре в разные моменты времени.

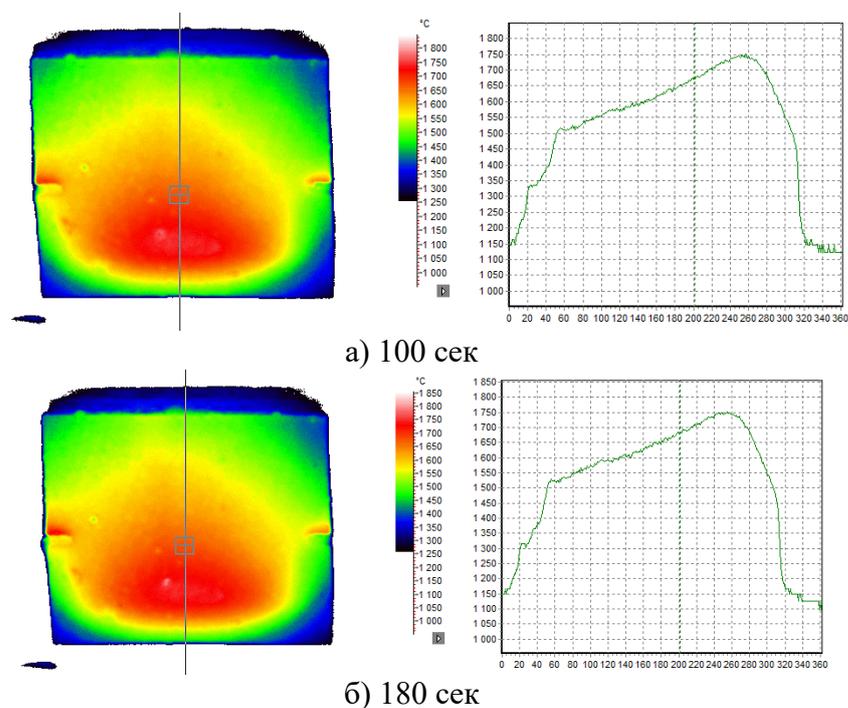
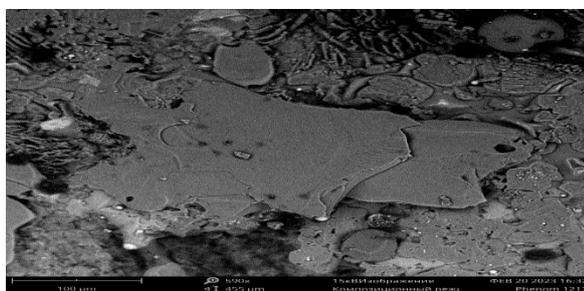


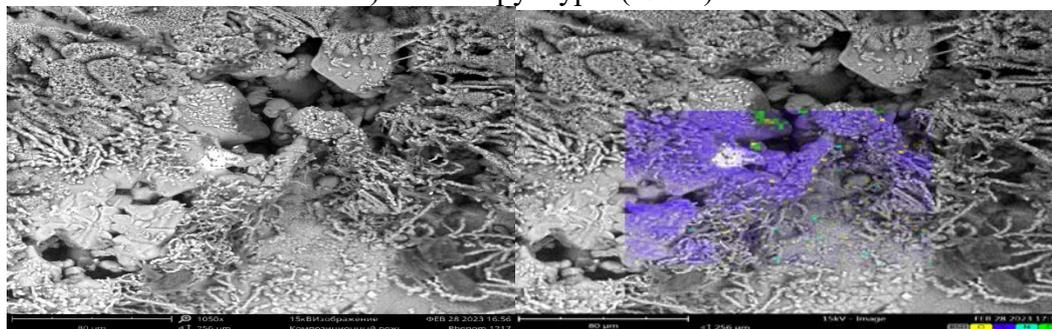
Рисунок 19 – Термоизображения поверхности образца в разные моменты времени

При 1700 °С верхний слой образца из карбида кремния находится на пределе своей работоспособности (по данным кинетики окисления), и в работу вступает непосредственно материал покрытия.

На рисунках ниже показана макроструктура и элементный состав области, в которой температура достигла не менее 1800 °С.



а) СЭМ структуры (590 х)



в) СЭМ структуры (1250 х); г) карта ЭДС области

Рисунок 20 – СЭМ структуры и ЭДС области поверхности покрытия в области температур 1800 – 2000 °С

По данным РФА в этой зоне обнаружены следующие фазы: β -SiC, SiC (политип ii) и диоксид кремния. Т.е. происходит окисление карбида кремния до диоксида кремния. Об этом свидетельствует образование на поверхности оксидных плёнок (рисунок 20 а).

Далее поверхность покрытия была сошлифована на шлифовально-полировальном станке TegraPol-31 компании Struers (Дания) на глубину приблизительно 40 мкм. Ниже рассмотрена структура и результаты анализа подповерхностной области.

Как видно, в двух различных областях (рисунок 21 а и б) обнаружены хаотично распределённые элементы: Zr, Si, C, O, Mo, N, B, которые при взаимодействии могут образовать тугоплавкие стекла, что оправдано с точки зрения термодинамики. На поверхности видны налипающие друг на друга кристаллы и капли.

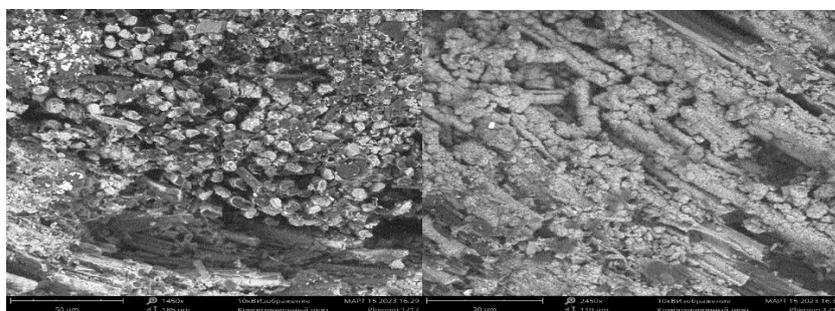


а) карта ЭДС области 1; б) карта ЭДС области 2

Рисунок 21 – СЭМ структуры и ЭДС области поверхности покрытия в области температур 1800 – 2000 °С при увеличении 10000 х

По данным РФА обнаружены исходные фазы (β -SiC, SiC (политип ii), MoSi₂, ZrB₂), Si и оксидные фазы (ZrO₂, SiO₂, ZrSiO₄) и следы низших силицидов молибдена (Mo₃Si, Mo₅Si₃). В подповерхностном слое происходит частичное окисление исходных фаз покрытия (SiC, MoSi₂, ZrB₂) до оксидных фаз (SiO₂ и ZrO₂), которые при взаимодействии образуют ортосиликат циркония (циркон). Стоит отметить, что присутствие в большом количестве неокисленных исходных фаз говорит о замедлении диффузии кислорода вглубь покрытия благодаря полученному после силицирования карбиду кремния на поверхности материала. При этом дисилицид молибдена практически не окисляется (обнаружены только следы низших силицидов), в то время как диборид циркония преимущественно окисляется до диоксида циркония с испарением газообразного оксида бора (который может нарушать целостность оксидной плёнки), что согласуется с термодинамическими расчётами и данными других авторов.

Далее рассмотрена область на границе подложки и покрытия. Для этого сошлифовали поверхность еще на приблизительно 40 мкм.



а) СЭМ структуры, область 1 (1250 х); б) СЭМ структуры, область 2 (1250 х)

Рисунок 22 – СЭМ структуры области на границе покрытия и подложки в области температур 1800 – 2000 °С

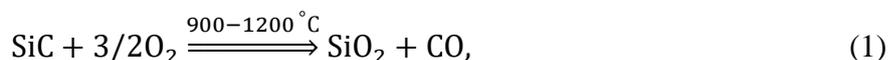
Поверхность покрытия практически не претерпела изменений. По данным РФА найдены следующие фазы: исходные фазы (β -SiC, SiC (политип ii), MoSi₂, ZrB₂) и диоксид кремния. Т.е. в глубине покрытия окисления практически не происходит – образующаяся

стекловидная плёнка покрывает исходные фазы и тормозит дальнейшую диффузию кислорода непосредственно в материал основы.

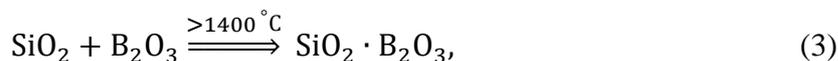
На основе полученных результатов можно предложить многоуровневый механизм защиты от окисления

По результатам проведения газодинамических испытаний, анализа микроструктуры и данным РФА можно заключить, что окисление просилицированного материала с покрытием проходит на глубину 80 – 100 мкм при суммарной толщине покрытия приблизительно 150 мкм. Такое замедление диффузии кислорода вглубь материала находится на уровне современных работ либо даже превосходит их (в работе Лифанова глубина окисленного слоя приблизительно 180 мкм). Полученный результат удаётся достигнуть за счёт того, что на поверхности материала после силицирования имеется фаза карбида кремния, а сам материал пронизан карбидной сеткой, которая отвечает за рост физико-механических свойств и повышение термостойкости материала (показатель коэффициента термостойкости наивысший у составов ZSM25 и ZSM20, имеющих наиболее высокие физико-механические, теплофизические характеристики и показатели жаростойкости).

При воздействии высокотемпературного потока диссоциированного воздуха поверхность материала по данным РФА покрывается плёнкой кремнезема по реакции



Это согласуется с литературными данными. Также исследователями отмечается, что начиная с 1400 °С начинается фаза активного окисления, и нарушается сплошность стекловидной плёнки. В работу вступает прогревающийся материал покрытия. Диборид циркония окисляется до диоксида циркония и выше 1500 °С вступает в реакцию с кремнеземом, находящимся в состоянии расплава, который, в свою очередь, реагирует с оксидом бора, по реакциям:



При этом по данным РФА в подповерхностном слое (материал покрытия) происходит преимущественное окисление диборида циркония, в то время как дисилицид молибдена практически не окисляется, что согласуется с работами, в которых авторы говорят о высокой антиокислительной стойкости покрытий на основе дисилицида молибдена выше 1400 °С, и противоречит работам, в которых описано низкотемпературное окисление. Данное явление можно объяснить замедлением диффузии кислорода вглубь материала через поверхностный слой диоксида кремния.

Дальнейшая диффузия кислорода через плёнку $\text{SiO}_2/\text{ZrSiO}_4$ по данным РФА приводит к образованию еще одного слоя диоксида кремния, что дополнительно замедляет диффузию кислорода.

Ниже на рисунке 23 схематично показана в разрезе структура материала до (рисунок 23 а) и после испытаний (рисунок 23 б).

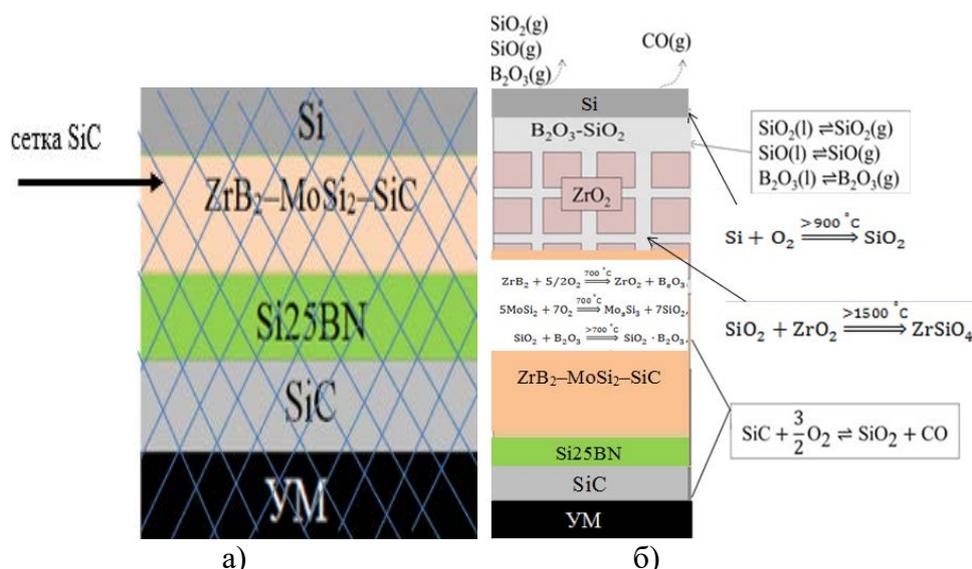


Рисунок 23 – Схематическое изображение структуры материала до (а) и после испытаний (б)

Диффузией кислорода через образовавшуюся тугоплавкую плёнку (по уравнению Авраами-Ерофеева) определяется жаростойкость покрытия. При этом карбидная фаза в матрице внутри защищаемого материала несёт в основном ответственность за рост физико-механических свойств, а уже потом за жаростойкость материала.

Таким образом, материал покрытия за счёт многоуровневого механизма замедления диффузии кислорода обеспечивает защиту подложки от окисления

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Изучены основные физико-механические свойства и показатели жаростойкости систем покрытий ($\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$) и ($\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiC}$) со сложной архитектурой структуры и показано, что безоксидная система предпочтительнее ввиду отсутствия явления низкотемпературного окисления.

2. Предложен механизм защиты углеродного материала от окисления за счёт образования многоуровневой постоянно обновляющейся в процессе окисления стеклоподобной тугоплавкой пленки, залечивающей трещины.

3. Достигнуто увеличение прочности на изгиб образцов углеродного материала в 1,3 раза за счёт получения более плотного и прочного покрытия, нанесенного из суспензии с последующим горячим прессованием. Дополнительное силицирование материала суммарно увеличивает прочность в 2 – 3,5 раза.

4. На основе метода конечных элементов разработана математическая модель напряженно-деформированного состояния углеродного материала с покрытием на основе системы $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{SiC}$ в интервале соотношений $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2 = 0 - 1$ (0 – 40 масс. % MoSi_2 и 40 – 80 масс. % ZrB_2), позволяющая для каждого конкретного случая спрогнозировать прочностные характеристики материала в зависимости от химического состава и заранее устанавливать режимы формирования материала с покрытием.

5. По результатам оценочных испытаний на жаростойкость выяснено, что покрытия ZrB_2 (55 – 70) масс. % – MoSi_2 (10 – 25) масс. % – 20 масс. % SiC успешно защищают материал подложки от окисления при воздействии на покрытие высокотемпературного потока длительное время при 1500 °С и кратковременно при температуре выше 2000 °С.

6. На основе проведенных стендовых испытаний покрытия системы $\text{ZrB}_2 - \text{SiC} - \text{MoSi}_2$ на высокочастотном индукционном плазматроне ВГУ-4 в ИПМех им. Ишлинского

при постоянной мощности 70 кВт в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха при угле атаки 30° , давлении в барокамере от 100 до 300 гПа в течение 270 сек показано, что материал покрытия способен работать при температуре выше 2000°C без разрушения 20 сек и длительно (250 сек) при температуре до 1850°C .

7. На основе проведенных стендовых испытаний на сдвоенной установке высокоскоростного газопламенного и плазменного напыления НВП в режиме газопламенного пистолета в ООО «Технологические системы защитных покрытий» («ТСЗП») образцов углеродного материала (УМ) с покрытиями состава $\text{MoSi}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ установлена их работоспособность при 2100°C в течение 20 сек.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1 Influence of modifying additives on the phase stability and resistance to oxidation of coatings based on stabilized zirconium dioxide and a carbon carbon-carbon composite material / D.Yu. Sinitsyn, V.N. Anikin, S.A. Eremin e. a. // Nanomechanics Science and Technology. An International Journal, 2016, Vol. 7, P. 1 – 23. DOI:10.1615/Nanomechanics SciTechnol ntJ. v7. i4.40.

2 ZrO₂–Y₂O₃ and Al₂O₃–TiO₂ protecting coating with modifying agents on the carbon-carbon composites/ Sinitsyn D.Y., Anikin V.N., Eremin S.A. e.a. // New refractories, 2017, Vol 3, P 159–166. DOI: 10.17073/1683-4518-2017-3-159-166.

3 Heat-resistant coatings on CCCM for aerospace applications/ Sinitsyn D.Y., Anikin V.N., Eremin S.A. e.a. // New refractories, 2020, Vol. 2, P. 65–73. DOI: 10.17073/1683-4518-2020-2-65-73.

4 Шликерные покрытия системы ZrB₂–MoSi₂–SiC на углерод-углеродных композиционных материалах / Синицын Д.Ю., Аникин В.Н., Еремин С.А. и др. // Новые огнеупоры, 2020, № 8, С.46–52. DOI: 10.17073/1683-4518-2020-8-46-52..

Патенты

1 Пат. № 2662520 Российская Федерация. Синицын Д. Ю., Аникин В.Н., Кузнецов Д.В. Двухслойное жаростойкое покрытие на изделиях из углерод-углеродных композиционных материалов. Патентообл. ФГУП «ВНИИТС». — № 2017118775; заявл. 30.05. 2017; опубл. 26.07.2018, Бюл. № 21.

2 Пат № 2621506 Российская Федерация. Аникин В.Н., Синицын Д.Ю., Кузнецов Д.В. Многослойное жаростойкое покрытие на изделиях из углерод-углеродных композиционных материалов. Патентообл. ФГУП «ВНИИТС». — № 2016118243; заявл. 05.11. 2016; опубл. 06.06.2017, Бюл. № 16.

3 Пат № 2714978 Российская Федерация. Синицын Д.Ю., Аникин В.Н., Ерёмин С.А. Способ получения защитного покрытия на поверхности деталей из углерод-углеродных композиционных материалов и графита. Патентообл. ФГУП «ВНИИТС». – № 2019139111; заявл. 02.12. 2019; опубл. 21.02.2020, Бюл. № 6.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

1 Синицын Д.Ю., Аникин В.Н. Жаростойкое защитное покрытие на основе диоксида циркония и никелевого сплава на углерод-углеродном композиционном материале (УУКМ) // Сборник тезисов докладов 10-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». – М., 2016. – с.400.

2 Синицын Д.Ю., Аникин В.Н., Кузнецов Д.В. Композиционные защитные покрытия на основе системы оксид алюминия-титана и гексаборида лантана на углерод-углеродном композиционном материале // Сборник материалов VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи НАНО 2016. – М., 2016, с. 603.

3 Синицын Д.Ю., Аникин В.Н., Чупрунов К.О. Влияние модифицирующих добавок на фазовую стабильность и стойкость к окислению покрытий с диоксидом циркония на углерод-углеродном композиционном материале (УУКМ) // Сборник тезисов VI международной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». – М., 2017, с.62.

4 Сеницын Д.Ю., Бубненко И.А., Аникин В.Н. Исследование физико-механических свойств покрытий системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ на УУКМ // Сборник тезисов докладов 14-й международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». – М., 2022, с. 157.