

На правах рукописи



Коловертнов Дмитрий Валерьевич

**Процессы окисления стеклокерамических композиций на
основе боридов циркония и кремнийсодержащих соединений**

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН)

Научный руководитель:
доктор химических наук Баньковская Инна Борисовна

Официальные оппоненты:
доктор химических наук Валерий Викторович Голубков
доктор физико-математических наук Вячеслав Алексеевич Мошников

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится «28» ноября 2012 г. в 11:00 часов
на заседании диссертационного совета Д-002.107.01 в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
(ИХС РАН) по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН

Автореферат разослан «22» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук
Г.А. Сычева



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Особое место среди керамических материалов занимают бор- и кремнийсодержащие бескислородные соединения, которые имеют высокую температуру плавления, значительную твёрдость и обладают высокой химической стойкостью. Изучение закономерностей их окисления представляет научный и практический интерес в связи с использованием этих соединений в производстве жаростойких материалов и покрытий, эксплуатирующихся при высоких температурах в таких областях, как энергетика, металлургия, космонавтика. Изучение термической стабильности материалов и покрытий, прогнозирования коррозионной устойчивости, проведение кинетических исследований позволило создать оригинальную технологию материалов и покрытий.

Проблема создания и внедрения в практику высокотемпературных композитов и покрытий для защиты углеродных материалов остаётся 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.

Нами проводятся систематические исследования возможности получения жаростойких композитов и покрытий в воздушной атмосфере путем реакционного образования стеклообразующего расплава – окисления исходных бескислородных тугоплавких соединений.

Реакционное образование стеклообразующего расплава 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. С целью дальнейшего снижения энергетических затрат целесообразно использовать частицы с повышенной удельной поверхностью для понижения температуры формирования стеклообразующего расплава.

Цель работы. Исследование физико-химических процессов окисления стеклокерамических композиций и покрытий на основе боридов циркония и кремнийсодержащих соединений и изучение их структуры и свойств.

Научная новизна. На защиту представлены следующие оригинальные результаты и основные положения:

1. впервые изучено влияние кремнийсодержащих соединений на жаростойкость и другие свойства композиций на основе боридов циркония;
2. показаны кинетические особенности начального этапа окисления;
3. впервые измерены электросопротивление и термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных композитов и изучена зависимость этих свойств от температуры;

4. впервые определено влияние количественного и качественного (в том числе дисперсность) состава композиции, температурно-временных параметров и режима термообработки на жаростойкость материала;

5. впервые показано, что синтезированные материалы могут быть использованы в качестве защитных покрытий на графит.

Практическая значимость работы. Результаты работы дают возможность прогнозировать коррозионную устойчивость покрытий на графите в зависимости от заданных условий. Рассмотрена возможность получения стеклокерамических покрытий на основе систем ZrB_2 – кремнийсодержащее соединение (Si , SiO_2 , SiC , Si_3N_4), обладающих набором заданных физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик. Полученные композиты и покрытия перспективны для практического применения в ряде областей техники и материаловедения.

Связь работы с научными программами и темами. Работа выполнялась в соответствии с утверждённым планом ИХС РАН по темам: «Разработка кинетических основ реакционной диффузии межфазных взаимодействий при высоких температурах с целью синтеза новых материалов» (№ Гос. Рег. 01201052582, 2008 – 2012 гг.). Работа была поддержана программами фундаментальных исследований ОХНМ РАН (2009 – 2011 гг.) (координатор академик О.А.Баных), грантом СПбНЦ (2007 г.).

Апробация работы. Результаты исследований диссертационной работы были представлены и обсуждены на 16 Всероссийских и Международных конференциях, симпозиумах, совещаниях и семинарах: Topical Meeting of the European Ceramic Society “Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites”, (Saint-Petersburg, 2006); Второе Всероссийское совещание ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий (Москва, 2008); 2nd International Congress on Ceramic, (Verona, 2008); Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, (Москва, 2008); XVI и XVII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел., (Москва, Черногоровка, 2009, 2011); 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, (Krakow, 2009); Information and Structure in the Nanoworld, (Saint-Petersburg, 2009); X Молодежная научная конференция (Санкт-Петербург, ИХС РАН., 2009); Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. (Москва, 2009); The Third International Conference “Deformation Fracture of Materials and Nanomaterials”, (Moscow, 2009); XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. (СПб.:ИХС РАН, 2010); Международная научно-техническая конференция «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». (Харьков, 2010); Симпозиум «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементоорганических соединений», посвященный 90-летию академика М.Г.Воронкова. (Санкт-Петербург, 2011); XII молодёжная научная конференция в рамках Российской конференции – научной школы молодых учёных «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения»,

посвящённой 80-летию академика Я.Б. Данилевича. (СПб.:ИХС РАН, 2011); Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твёрдого тела» (Минск, 2011); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (Волгоград, 2011), XIII Всероссийская молодёжная научная конференция с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра», к 125-летию академика И.В. Гребенщикова., СПб.:ИХС РАН, 2012.

Публикации и личный вклад автора. Основное содержание работы опубликовано в 25 работах, в том числе в 6 статьях в реферируемых журналах, 2 статьях в сборниках научных трудов и 17 тезисах докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

В основу диссертации вошли результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2006-2012 гг. в лаборатории покрытий ИХС РАН. В выполнении отдельных разделов данной работы принимали участие инженер-исследователь А.П.Саликова и ст. лаборант И.А.Васильева. Ряд результатов по исследованию состава и структуры синтезированных композитов и покрытий выполнены с привлечением современных методов исследования на оборудовании и в соавторстве с сотрудниками Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН (к.х.н. Н.С. Юрицын, И.Г.Полякова, к.х.н. В.П. Попов, Н.В.Пламядяла, К.Э. Пугачёв, к.х.н. Л.П.Ефименко).

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 150 странице, содержит 55 рисунков и 29 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы, включающей 183 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость.

В первой главе приведён обзор литературы, состоящий из четырёх разделов. Проведён анализ современного состояния в области получения высокотемпературных композиционных материалов на основе бор- и кремнийсодержащих соединений, описаны их свойства и области применения. Рассмотрены особенности их окисления. Во втором разделе приведены данные о свойствах и области применения графита. Показаны пути защиты графита от окисления. В третьем разделе систематизированы способы получения и области применения защитных покрытий на графит.

В заключении приведены выводы из литературного обзора и поставлены задачи настоящего исследования.

Во второй главе рассмотрены исходные компоненты, методы исследования, методики получения компактных образцов и нанесения покрытий. Более детально представлены созданные автором новые фрагменты (ячейки) установок для изучения кинетики окисления образцов при непрерывном взвешивании и для изучения электросопротивления.

В третьей главе обсуждаются результаты исследования окисления бор- и кремнийсодержащих соединений.

ZrB₂. Окисление борида циркония начинается при температуре 630°C. На кривой ДТА наблюдаются два экзотермических пика, которые сопровождаются следующими реакциями:



Образование бората циркония сопровождается многократным увеличением объема и массы образца, без разрушения и с сохранением формы. РФА показал уширенные пики бората циркония, что может говорить о тонкодисперсности образующейся фазы. При окислении борида циркония при температуре выше 645°C наблюдается разложение бората циркония с образованием боратного расплава, оказывающего экранирующее действие.

ZrB₂-SiO₂. Компактные образцы были приготовлены методом холодного прессования. Составы исследованных композиций представлены в табл. 1.

Таблица 1. Составы исследованных композиций

Номер состава	Содержание компонентов, мас. %	
	ZrB ₂	SiO ₂ (кварц)
1	100	-
2	97	3
3	80	20
4	50	50

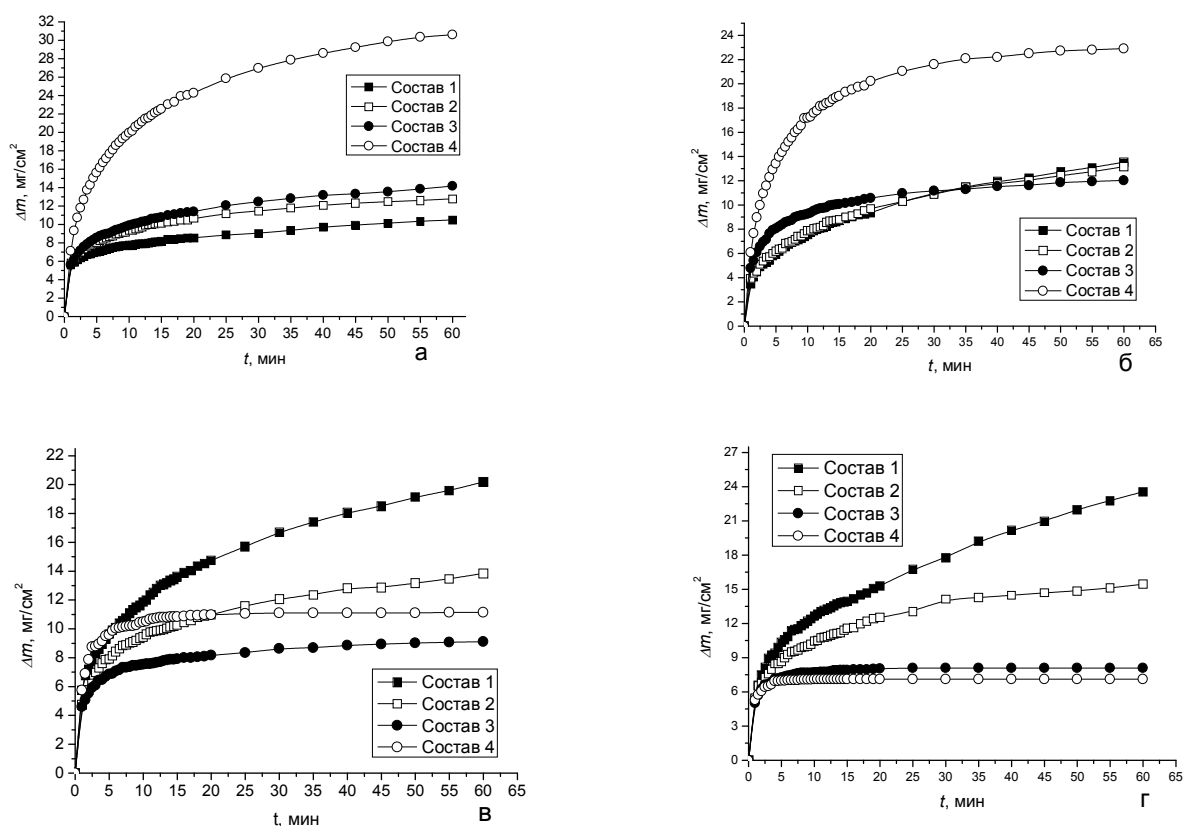


Рис. 1. Зависимость изменения массы (Δm) компактных образцов 1 – 4 после нагревания на воздухе при 800 (а), 1000 (б), 1200 (в), 1300°C (г) от времени термообработки t (мин)

Результаты термогравиметрического анализа компактных образцов представлены на рисунке 1. Установлено, что при 1300°C наблюдается уменьшение привеса при окислении образцов при увеличении содержания кварца (рис. 1 г) за счет формирования более качественной защитной пленки. При 800°C (рис. 1 а) наблюдается обратная картина – увеличение привеса при окислении с увеличением содержания кварца, что, по-видимому, связано с «разрыхляющим» действием кварца, вызванным его высоким ТКЛР и несвязанностью в стеклорасплаве. При 1000 и 1200°C наблюдается пересечение кривых, что, по-видимому, связано с улетучиванием борного ангидрида при температурах выше 900°C. Основной фазой на поверхности образцов, по данным РФА, является диоксид циркония. Наличие аморфной фазы – стекломатрицы - наблюдается для состава 4 при 1200°C как на поверхности образца, так и на глубине 50 мкм.

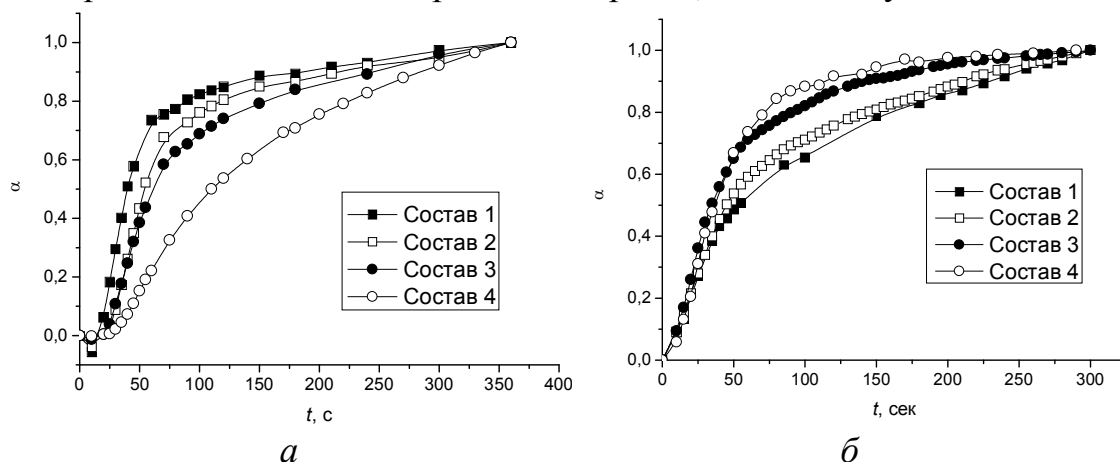


Рис.2. Зависимость степени превращения от времени для составов 1 – 4 при 800 (а) и 1300 °С (б).

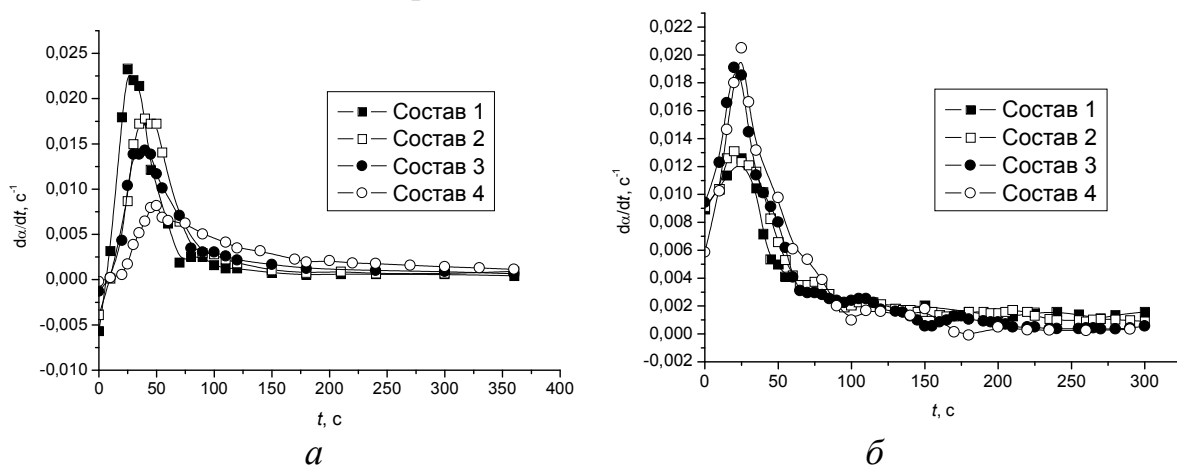


Рис.3. Скорость реакции окисления составов 1 – 4 при 800 (а) и 1300 °С (б).

При исследовании кинетики окисления специальное внимание было уделено определению максимальной скорости окисления, которая наблюдается в начальный период. На основе кинетических кривых окисления были получены зависимости степени превращения (α) от времени (рис. 2). Под степенью превращения было принято безразмерное отношение текущего прироста массы к максимальному. При 800°C (рис. 2 а) отчетливо наблюдаются следующие периоды: индукционный, ускорение процесса и его замедление. Для составов 1, 2 и 3 в индукционном (начальном) периоде наблюдается убыль массы из-за потери

остаточной влаги, причём тем больше, чем больше борида в образце. При 1300°C индукционный период практически отсутствует (рис.2 б). Выявлено, что при 800 и 1300°C максимальная скорость реакции наблюдается через 30 секунд. Если при 800°C максимальную скорость окисления имеет состав 1, то при 1300°C – состав 4, что связано с образованием барьерного слоя.

Обработка экспериментальных данных проводилась по уравнению Аврамя-Ерофеева $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$, которое после преобразования имеет вид $\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t$. Показано, что данное уравнение применимо для описания процессов, связанных с образованием барьерного слоя (адсорбция, растворение кислорода воздуха, параболический рост окалины вследствие диффузии компонентов в системе) в композиции ZrB_2-SiO_2 . Рассчитаны кинетические параметры для реакций окисления. Установлено, что лимитирующим режимом является диффузионный процесс.

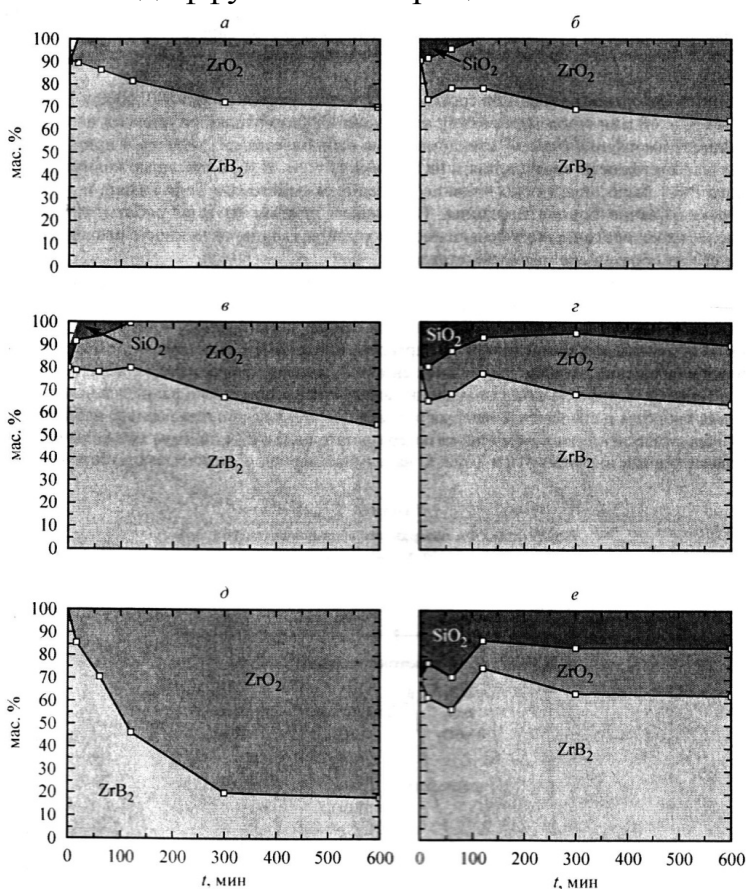


Рис.4. Фазовый состав объёма образцов после термообработки при 1400 °С на воздухе по данным количественного РФА (составы а – е даны по синтезу)
 а – ZrB_2 -90%, SiO_2 золь -10 %
 б – ZrB_2 -90%, SiO_2 кварц -10 %
 в – ZrB_2 – 80%, SiO_2 золь– 10 %, SiO_2 кварц– 10 %
 г – ZrB_2 – 80%, SiO_2 кварц– 20 %
 д – ZrB_2 – 100%
 е – ZrB_2 – 70%, SiO_2 –кварц 30 %
 Количественный РФА показал, что введение кремнезёма в виде кварца и золя обеспечивает капсулирование борида циркония (рис.4). При этом уменьшение содержания кварца, связано с переходом его в стеклообразующий расплав.

ZrB_2-Si . Для установления влияния условий синтеза на свойства материала нагрев образцов от комнатной температуры до температуры формирования проводили по трем разным режимам: I – нагрев от 20 до 1200°C со скоростью 3 °C /мин,
 II – нагрев от 20 до 1400°C со скоростью 15 °C /мин,
 III – нагрев от 20 до 1400°C со скоростью 7 °C /мин.

Охлаждение образцов во всех случаях проводили вместе с печью.

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 метилцеллюлоза (МЦ), имели светло-серую и серую поверхность без блеска. Образцы, где в качестве связующего использован золь кремнезема, имели светло-серую стекловидную поверхность. Привес образцов во всех случаях находился в диапазоне $\Delta m = 3,5-10$ мг/см². Следует отметить, что изменение цвета образцов, наличие или отсутствие блеска свидетельствуют об изменении фазового состава в поверхностном слое образцов.

Материалы ZrB₂-Si, полученные по режиму IIIа, испытаны в воздушной атмосфере при 1400°C, 25 ч; 1550 °C, 1 ч; 2000 °C, 30 сек. Изменение массы композитов в зависимости от состава составило $\Delta m = 0.02-10$ 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°C. После формирования в течение 1-ого часа от комнатной температуры до 1400 °C привес массы составил $\Delta m = 30$ мг/см²; после дополнительной термообработки при 1400°C в течение 5 часов увеличение массы составило менее 5 мг/см².

Результаты РФА поверхности образцов представлены в табл. 2. 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.

Таблица 2. Результаты РФА поверхности образцов после термообработки

Состав, мас. %		Фазовый состав после термообработки по режиму*			
ZrB ₂	Si	I	II	III а	III б
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

* Во всех случаях в качестве связующего использована МЦ, кроме режима III б. По режиму III б использован золь SiO₂. ZrO₂ – моноклинная модификация

Образец состава 50·ZrB₂-50·Si, мас.%, полученный с использованием 1% раствора МЦ по III режиму термообработки, исследован методом послойного

рентгенофазового анализа. Результаты представлены в табл. 3. Полученный материал является градиентным по составу. В объеме материала на глубине ~1 мм и более – исчезают дифракционные пики $ZrSiO_4$.

Таблица 3. Результаты послойного РФА образца состава 50:50 после термообработки по режиму IIIa

Общая толщина снятой пленки, мм	Кристаллические фазы на поверхности образца после снятия пленки
-	Si, ZrO_2 , α -кристобалит, $ZrSiO_4$
0,3	ZrB_2 , Si, ZrO_2 , α -кристобалит, $ZrSiO_4$
0,6	ZrB_2 , Si, ZrO_2 , α - кристобалит, $ZrSiO_4$,
0,6*	ZrB_2 , Si, ZrO_2 , α -кристобалит, $ZrSiO_4$,
1,0	ZrB_2 , Si, ZrO_2 , α -кристобалит
1,5	ZrB_2 , Si, ZrO_2 , α -кристобалит

* - Образец был испытан при 1400°C в течение 10 ч

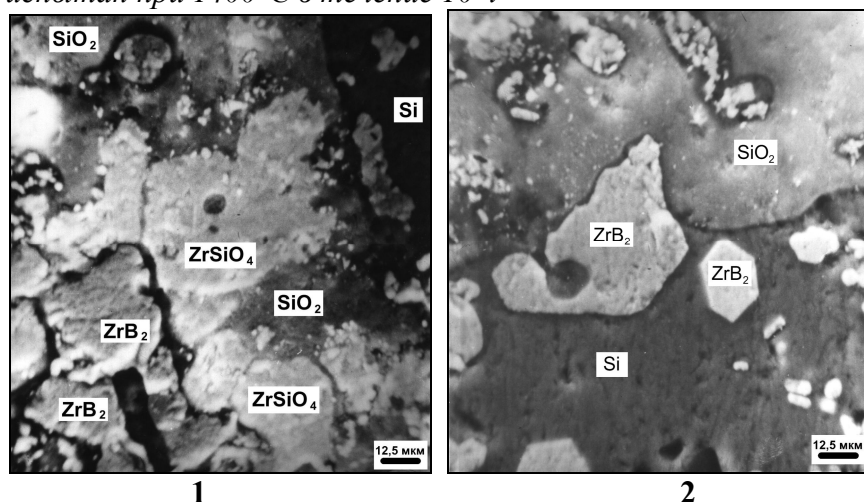


Рис. 5. Микроструктура композиции состава ZrB_2 - Si (50:50 мас.%) после термообработки по режиму IIIa. Участок 1 – поверхность на глубине 0.6мм. Участок 2 – поверхность на глубине 1.5мм.

Данные МРСА идентифицируют фазовые составляющие композита – исходные бескислородные компоненты (ZrB_2 , Si) и продукты окисления (ZrO_2 , $ZrSiO_4$, α -кристобалит, стекломатрицу). Микроструктура образцов гетерогенная – стеклообразная матрица капсулирует частицы кристаллических фаз как исходных, так и образовавшихся оксидных соединений (рис. 5) и ее объем составляет порядка 30 об. %.

Таблица 4. Фазовый состав образца до и после термообработки (мас.%)

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

По данным количественного РФА установлено, что после термообработки содержание ZrB_2 уменьшается до 42%, кристаллического кремния – до 26%, а содержание $ZrSiO_4$ и α -кристобалита составляет 5 и 27%, соответственно (табл. 4). Структура поверхности композита представляет собой матрицу тугоплавкого

боросиликатного стекла с содержанием кремнезема выше 70 мол.% SiO₂. После испытаний при 2000°С в течение 30 сек на поверхности образца также фиксируются неокисленные частицы ZrB₂, что свидетельствует о быстром образовании защитного остеклованного слоя, капсулирующего частицы диборида циркония. После сошлифовывания покрытия с образца было установлено на поверхности графита с помощью РФА наличие подслоя - фазы SiC – продукта взаимодействия графита с кремнием. Карбид кремния обеспечивает прочное сцепление покрытия с подложкой. Установлено, что композиционные материалы составов (100-x) ZrB₂-x·Si, мас.%, 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 50 ZrB₂-50·Si, мас. % составил 36·10⁻⁷ К⁻¹ в интервале температур от 20 до 500° С, что близко к ТКЛР графита.

Таблица 5. Составы исследуемых образцов, масс. %

ZrB₂-Si₃N₄. Компактные образцы были получены методом холодного прессования, а покрытия — по шликерно-обжиговой технологии. При формировании материалов были использованы изотермический (образцы помещали в нагретую печь) и неизотермический (образцы нагревали с печью) режимы. Составы исследованных композиций представлены в табл. 5.

№ образца	состав, %		
	ZrB ₂	Si ₃ N ₄	SiO ₂ из золя
1	90	10	-
2	90	10	10
3	70	30	-
4	70	30	10
5	50	50	-
6	50	50	10

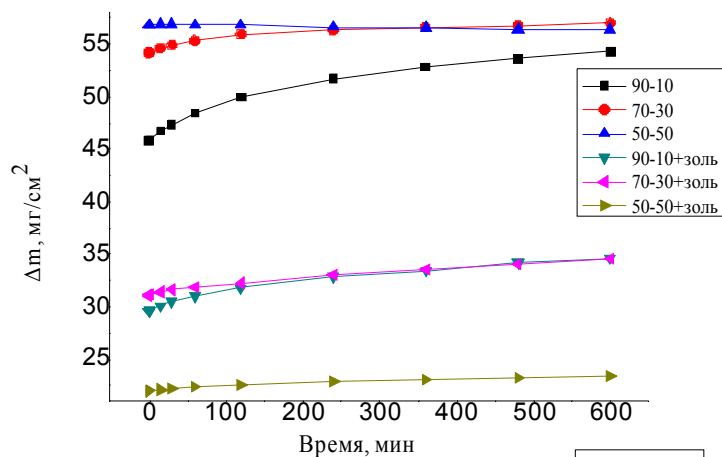


Рис. 6. Кривые окисления компактных образцов, сформированных при неизотермическом режиме и термообработанных при 1350°С в течение 10 ч.

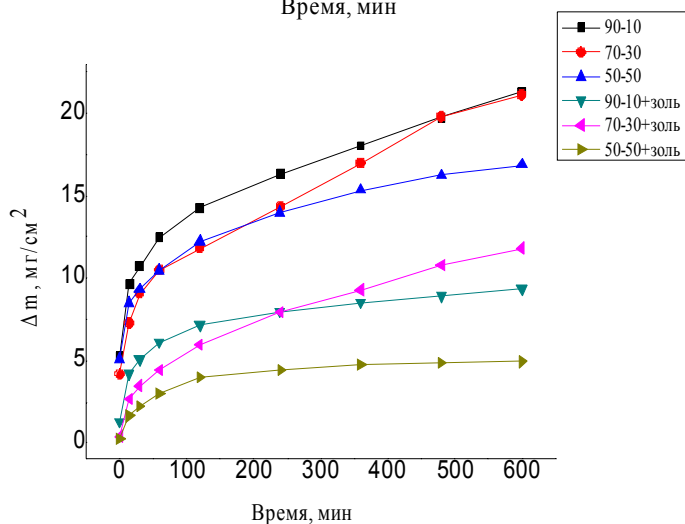


Рис. 7. Кривые окисления компактных образцов, сформированных при изотермическом режиме и термообработанных при 1350°С в течение 10 ч.

Введение нитрида кремния, в состав композиции повышает ее жаростойкость при 1100°С за 10ч в шесть раз, а при введении золя кремнезема жаростойкость

повышается в десять раз. Это связано с формированием реакционным путем на поверхности образца боросиликатного стеклообразующего расплава. Экспериментально показано, что не наблюдается определенной закономерности между температурой термообработки образцов и увеличением массы при окислении. Этот факт можно объяснить тем, что имеется селективное испарение борного ангидрида, что ведет к уменьшению толщины барьерного слоя, а также тем, что изменяется скорость диффузии, из-за изменения состава барьерного слоя. Как видно из рис. 6 и 7, наименьший привес при окислении обладает состав 6.

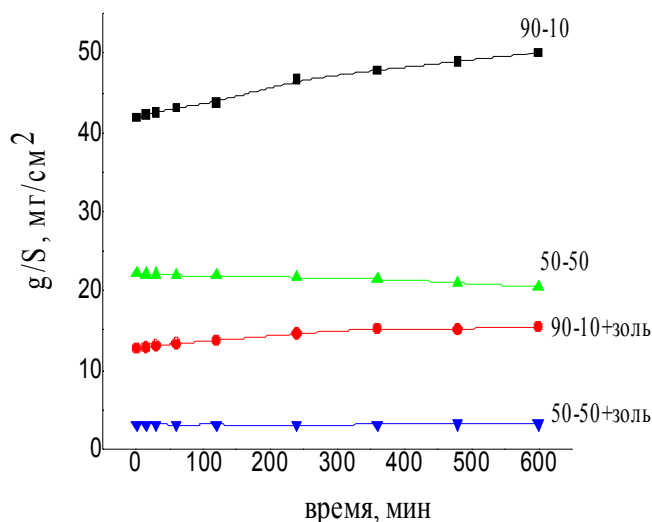


Рис.8. Кинетические кривые окисления образцов графита с покрытиями, сформированных по неизотермическому режиму и термообработанных при 1350°C в течение 10ч.

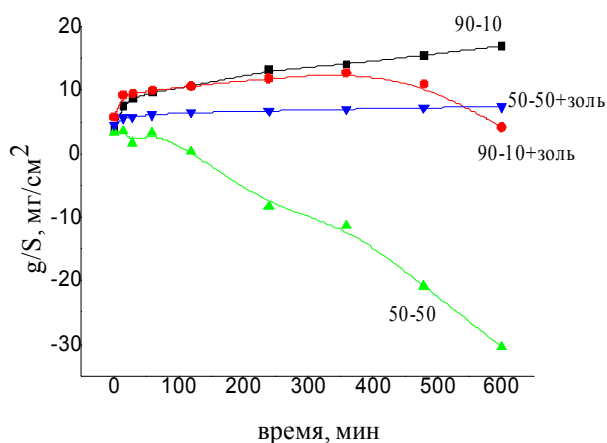


Рис.9. Кинетические кривые окисления образцов графита с покрытиями, сформированных по изотермическому режиму и термообработанных при 1350°C в течение 10ч

При изучении жаростойкости покрытий (рис. 8, 9) установлено, что покрытия, сформированные по неизотермическому режиму, защищают графит от окисления при 1350°C не менее 10 часов. Введение 10% золя SiO₂ (составы 2 и 6) существенно повышает жаростойкость при неизотермическом режиме, а при изотермическом режиме уже через 100-200 мин наблюдается убыль массы, связанная с образованием трещин в покрытиях, вызванных недостаточной термостойкостью стекломатрицы.

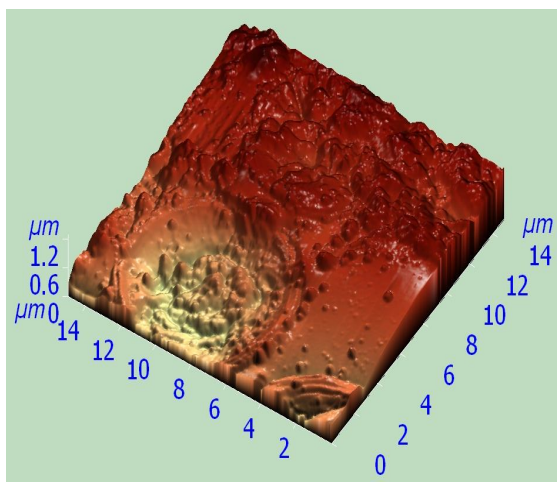


Рис.10. АСМ - изображение образца состава 3

На рис. 10 представлены фотографии профиля поверхности образцов после термообработки при 1350°C в течение 10 ч, полученные с помощью АСМ. Видны участки остеклованной поверхности и кристаллические фазы, а также кратер, связанный с газообразованием. Пористость образцов составляет 1-2%.

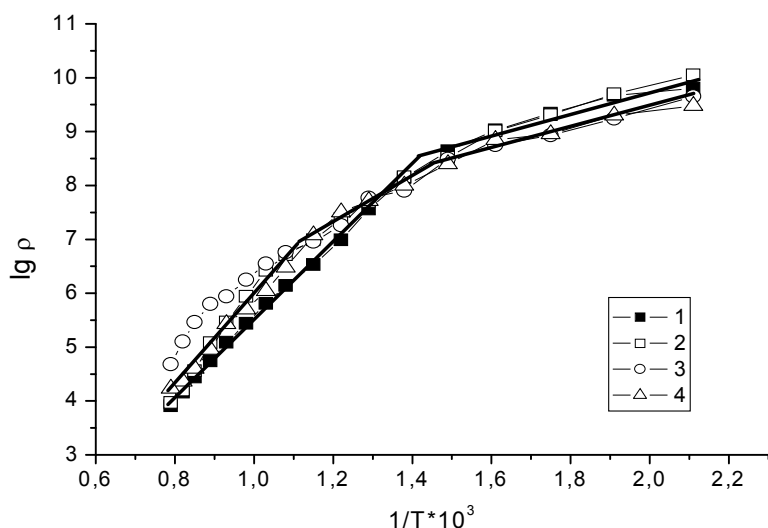


Рис.11. Зависимость удельного электросопротивления (Ом·см) образцов композиции состава 2, термообработанных при температурах 1100, 1250 и 1300 °С от температуры (К).

Как видно из зависимости (рис.11), введение нитрида кремния, а также различная предварительная термо-

обработка при 1100, 1250, 1300°С не оказывает влияния на величину удельного электросопротивления. Величина удельного электросопротивления достигает величины порядка 10^9 Ом·см. При повышении температуры до 1000°С сопротивление образцов падает до величины порядка 10^3 Ом·см.

Таблица 6. Значения ТКЛР в интервале 20-900 °С

Т, °С	ТКЛР·10 ⁷ К ⁻¹ (состав 2),	
	После неизотермического режима формирования	После изотермического режима формирования
20—300	54	53
20—500	57	54
20—600	59	55
20—800	62	56
20—900	61	-

По результатам измерения были рассчитаны значения ТКЛР в интервале 20 °С - температура выдержки. Из полученных данных (табл. 6) видно, что ТКЛР нашего композиционного материала в температурном интервале 20 - 900°С меняется в пределах $50-60 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Известно, что значение ТКЛР графита в зависимости от его марки меняется в достаточно широких пределах от 10 до $80 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. В нашей работе графит имел значение ТКЛР - $40 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Отметим, что значения ТКЛР покрытия и графита близки, это делает возможным использование изделий из графита с композиционными покрытиями на основе $\text{ZrB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ для работы при высоких температурах. По экспериментальным зависимостям прироста массы от времени при различных температурах рассчитаны константы параболического закона скорости окисления образцов ($\Delta m^2 = K \cdot t$). Исходя из зависимости параболической константы скорости от обратной температуры, согласно уравнению Аррениуса, рассчитаны значения энергии активации окисления образцов в температурном интервале 1100 – 1300°С. Значение энергии активации реакции окисления

композиции состава борид циркония – нитрид кремния составляет – 0,07 кДж/моль.

ZrB₂-SiC. Образцы были изготовлены методом шликерного литья с использованием порошковых композиций составов (табл. 7). *Таблица 7.*

Исследовано влияние на жаростойкость введения кремнезёма в виде кварцевого стекла, кристаллического кварца с величиной частиц до 63 мкм и в виде золя кремнезёма с величиной частиц до 20 нм. При изотермическом режиме (рис. 12) дополнительное введение кремнезёма в виде кварца или кварцевого стекла обеспечивает снижение привеса вдвое, это связано с формированием более тугоплавкой стекломатрицы, затрудняющей проникновение кислорода внутрь.

Состав	ZrB ₂	SiC	Сверх 100% золь SiO ₂
1	70	30	10
2	100	–	10
3	100	–	–
4	70	30	–

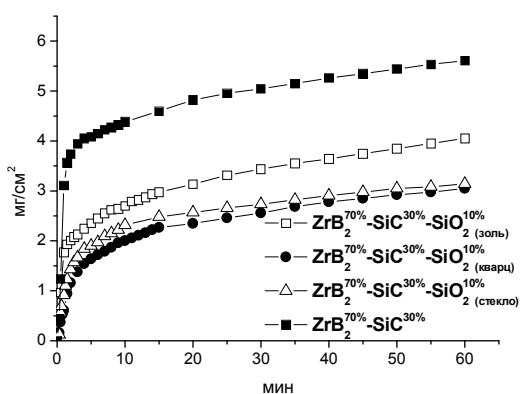


Рис.12. Кинетика окисления образцов графита с покрытиями (изотермический режим, 1300°C)

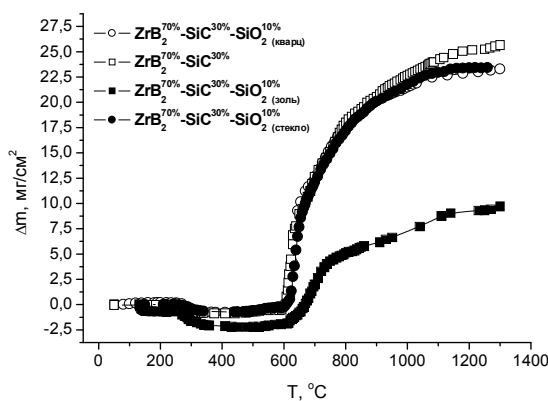


Рис.13. Кинетика окисления образцов графита с покрытиями (неизотермический режим, 10°C/мин)

При неизотермическом режиме (рис. 13) введение наночастиц кремнезёма, в отличие от кварца и кварцевого стекла, стимулирует реакционный синтез стеклообразующего расплава в высокотемпературных стеклокерамических защитных покрытиях на основе борида циркония.

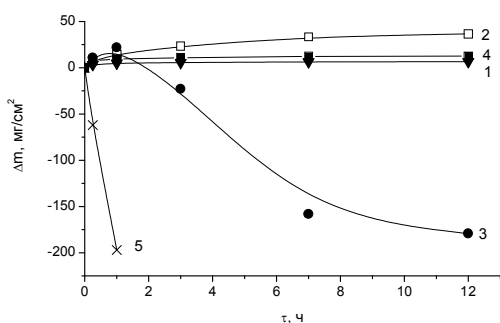


Рис.14. Кинетические кривые окисления образцов графита с покрытиями при 1350°C после формирования при изотермическом режиме

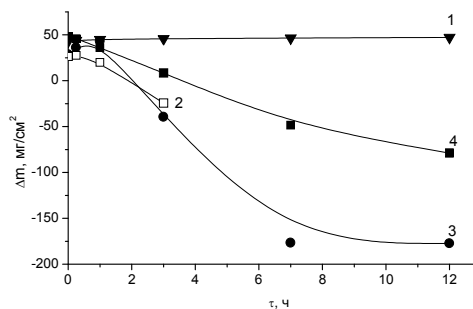


Рис.15. Кинетические кривые окисления образцов графита с покрытиями при 1350°C после формирования при неизотермическом режиме

После формирования графита с покрытиями при изотермическом режиме (рис. 14), наблюдается катастрофическое выгорание графита без покрытий (5), заметное выгорание графита с покрытием из борида циркония (3) и высокая жаростойкость графита с покрытиями составов 1, 2 и 4. После формирования графита с покрытиями при неизотермическом режиме (рис. 15), наблюдается активное выгорание графита с покрытием состава 2, постепенное выгорание графита с покрытиями составов 3 и 4, и высокая жаростойкость графита с покрытием состава 1. При окислении борида циркония на воздухе образуются диоксид циркония и борный ангидрид. При температуре выше 1000°C B_2O_3 имеет заметное давление пара, приводящее к его улетучиванию. Из рисунка 16 видно, что за 60 мин при 1300°C потеря массы образца за счёт улетучивания борного ангидрида составляет 50 % от общего привеса (кривая 3).

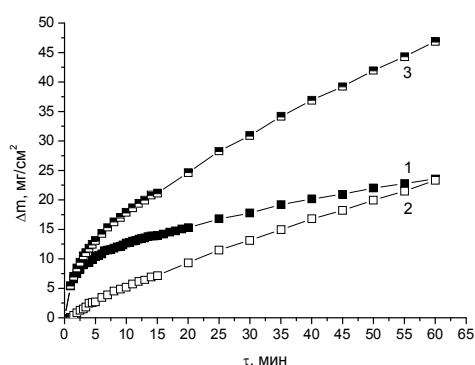


Рис.16. Влияние улетучивания B_2O_3 на кинетику окисления ZrB_2 при температуре 1300°C

1 - без учёта улетучивания борного ангидрида, 2 - улетучивание борного ангидрида, 3 - с учётом улетучивания

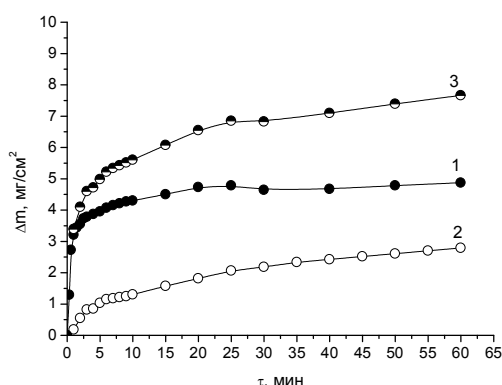


Рис.17. Влияние улетучивания B_2O_3 на кинетику окисления системы $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ при температуре 1300°C

Введение карбида кремния в композицию (рис. 17) способствует уменьшению привеса при окислении в пять раз (кривая 1), а также уменьшению улетучивания борного ангидрида (кривая 2), благодаря тому, что он участвует в образовании боросиликатного стеклообразующего расплава.

Как видно из рисунков 16 и 17, суммарный привес составляет, соответственно, 47 и 8 мг/см^2 , а потери за счёт улетучивания борного ангидрида, соответственно, 24 и 2.5 мг/см^2 .

Формирование покрытия в различных температурно-временных режимах позволяет регулировать фазовый состав поверхности покрытия (рис. 18). При формировании в изотермическом режиме при 1300°C в течение 3 часов на поверхности образуются ZrO_2 и стеклофаза. Повышение температуры изотермического режима до 1500°C увеличивает скорость остекловывания покрытия и тем самым капсулирует ZrB_2 и при этом увеличивается количество стеклофазы на поверхности. Неизотермический режим 20- 1300°C со скоростью 7°C/мин и выдержкой при 1300°C в течение 4 часов позволяет сформировать покрытие с основной фазой на поверхности из ZrSiO_4 , ZrO_2 также фиксируется, но в менее интенсивном виде.

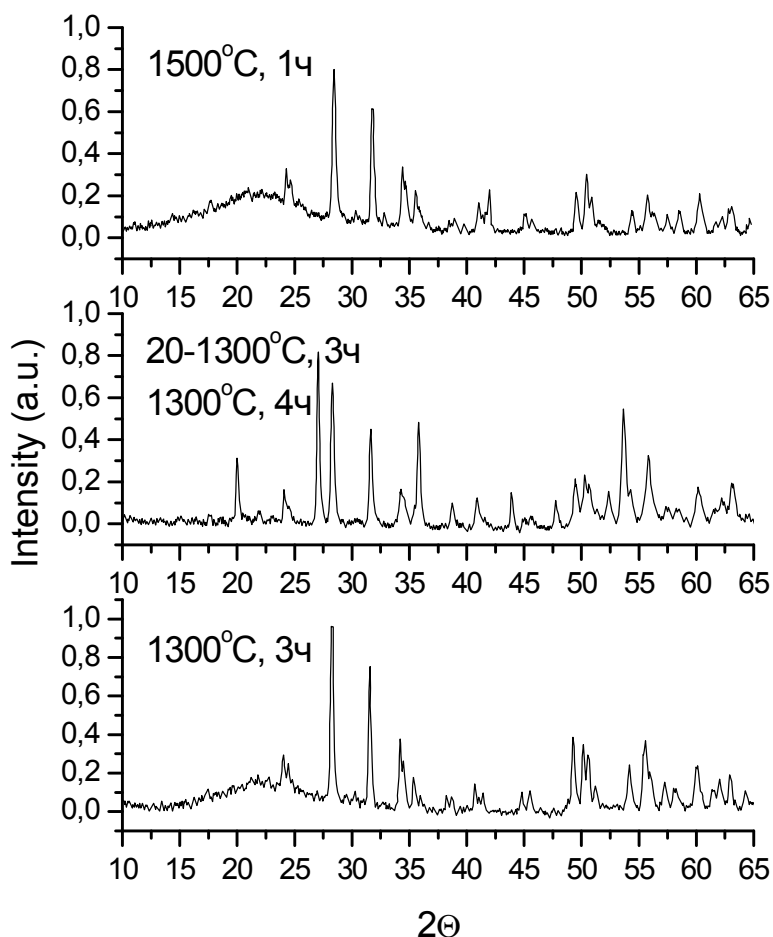


Рис.18. Влияние температурно-временных параметров на фазовый состав поверхности образцов графита с покрытием

При термообработке при 1300С наблюдается через 15мин выделение газообразных продуктов реакции, сопровождающееся образованием кратеров. При последующей выдержке кратеры заплываются образующейся стекломатрицей (рис. 19).

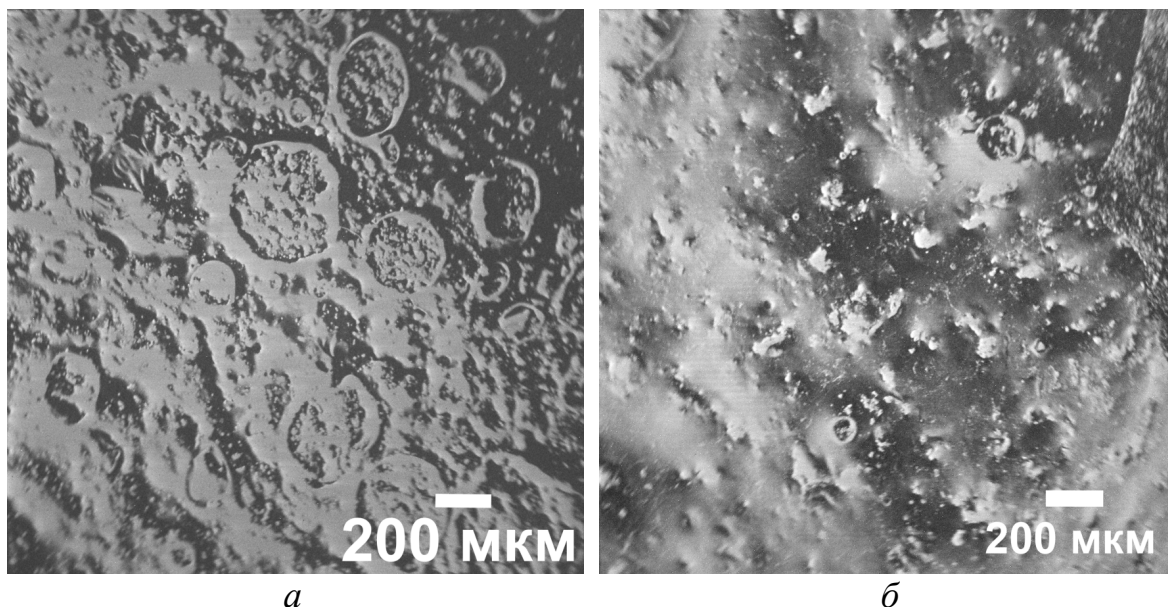


Рис.19. Микроструктура поверхности термообработанных покрытий состава 70ZrB₂-30SiC (масс.%), при 1300С в течение а - 15мин, б - 60мин

При измерении электросопротивления компактных образцов без предварительной термообработки при температуре 630С, наблюдается рост электросопротивления, связанный с образованием продуктов реакций в результате окисления борида циркония кислородом воздуха.

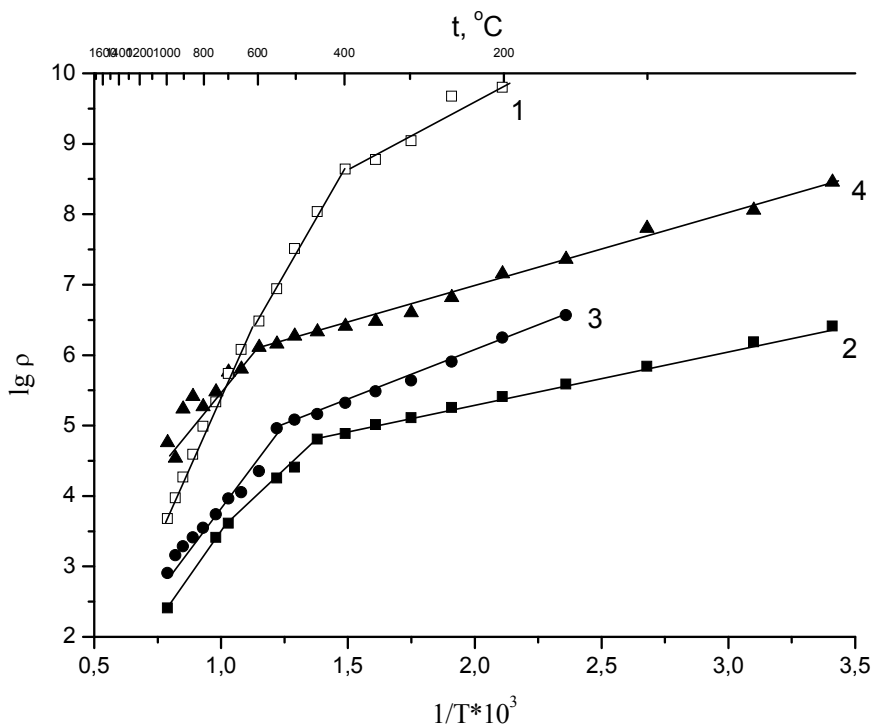


Рис.20. Зависимость удельного электро-сопротивления образцов состава ZrB_2-SiC , предварительно сформированных при разных температурах в течение 20 ч от обратной температуры. 1 – ZrB_2 1250°C, 2, 3, 4 – ZrB_2-SiC 1100, 1250, 1300°C, соответственно.

Как видно из рис. 20, при низких температурах электросопротивление образцов, содержащих карбид кремния (кривые 2, 3 и 4), существенно меньше электросопротивления образцов, содержащих только борид циркония. Повышение температуры предварительной термообработки образцов приводит к увеличению электросопротивления. В высоко-температурной области при повышении температуры от 600 до 1000°C электросопротивление падает до $10^6 - 10^{2.5}$ Ом·см. Перегибы на кривой 1 при температурах 400 и 650°C, по-видимому, соответствуют размягчению боратного стекла и окислению борида циркония. Такие же перегибы наблюдаются и на кривых 2, 3 и 4. Следует отметить, что с увеличением температуры предварительной термообработки от 1100 до 1300°C первая точка перегиба смещается в более высокотемпературную область от 450 до 600°C. Это, по-видимому, связано с размягчением боросиликатного стеклообразующего расплава.

Изучены дилатометрические свойства образцов после различных режимов предварительной термообработки. Наблюдаемое термическое расширение образца, по-видимому, связано с расширением стекломатрицы. ТКЛР для интервала 350 – 450°C составляет $95 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, для интервала 450 – 650°C - $74.6 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а для интервала 550 – 800°C - $43 \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

ZrB₂-Si-B. Покрытия были получены по шликерно-обжиговой технологии. Составы исследованных композиций представлены в таблице 8.

Покрытые образцы подвергали термообработке на воздухе по следующему режиму: образцы помещали в печь при 1000°C, затем нагревали до 1300°C со скоростью 10 град/мин и выдерживали при этой температуре в течение 15 мин. Результаты РФА поверхности покрытий представлены в

№	Содержание, масс/мол %		
	Si	B	ZrB ₂
1	70/47,3	30/52,7	-
2	70/49,1	-	30/50,9
3	70/27,0	10/11,6	20/61,4

таблицах 9 и 10. После испытания покрытий в течение 200мин при 1300°C фазовый состав существенно меняется. Обследование поверхности покрытия визуальное и методом РФА показывает наличие стеклообразующего расплава, что затрудняет идентификацию кристаллических фаз, что выражается в наличии только двух главных пиков из трех для таких фаз, как борид и оксид циркония.

Основываясь на данных РФА и термодинамических расчетах, можно предположить протекание следующих реакций: $Si+O_2=SiO_2$ (α -кристобалит) (1), $4B+3O_2=2B_2O_3$ (2), $mB_2O_3+nSiO_2=mB_2O_3 \cdot nSiO_2$ (3), $4Si+2B_2O_3=SiB_4+3SiO_2$ (4), $ZrB_2+2,5O_2=ZrO_2+B_2O_3$ (5), $ZrO_2+SiO_2=ZrSiO_4$ (6), $ZrO_2+SiB_4+1,5O_2=ZrB_2+SiO_2+B_2O_3$ (7)

Таблица 9. Кристаллические фазы на поверхности покрытий на графите после формирования по режиму от 1000°C до 1300 °C со скоростью 10 °C/мин +1300 °C 15 мин (режим I)

Состав	Кристаллические фазы после термообработки			
	1	2	3	4
1	Si	SiB ₄	-	-
2	Si	-	ZrO ₂	ZrSiO ₄
3	Si	SiB ₄	ZrO ₂	ZrSiO ₄

Таблица 10. Кристаллические фазы на поверхности покрытий на графите после формирования по режиму I и дальнейшей термообработки при 1300°C в течение 200 минут

Состав	Кристаллические фазы после термообработки			
	1	2	3	4
1	SiB ₄			α -кристобалит
2	-	ZrO ₂	ZrSiO ₄	α -кристобалит
3	-	ZrO ₂ , ZrB ₂	ZrSiO ₄	α -кристобалит

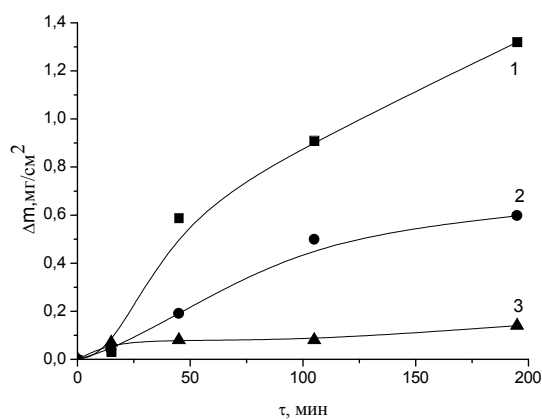


Рис. 21. Кинетические кривые окисления образцов графита с покрытиями составов 1-3 при 1000 °C за 200 мин

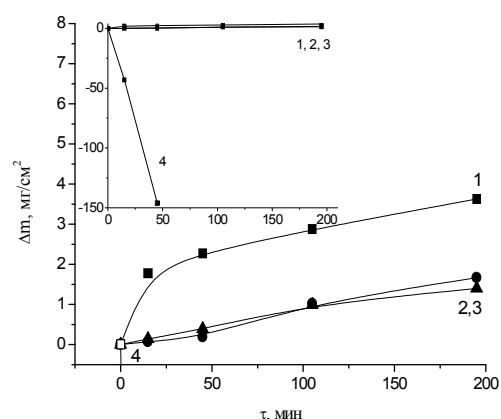


Рис. 22. Кинетические кривые окисления образцов графита без покрытия (4) и с покрытиями составов 1-3 при 1300°C за 200 мин

После формирования по выбранному режиму (рис. 21, 22) образцы испытывали при температуре 1000 и 1300°C. При 1000°C за 200 минут прирост массы во всех случаях не превышает 1,5 мг/см², причем наименьший прирост наблюдается в составах, содержащих при синтезе борид циркония. При 1300°C прирост массы не

превышает $3,5 \text{ мг/см}^2$, в то время как графит без покрытия полностью выгорает через несколько минут при высоких температурах.

В диссертационной работе показана эффективность предложенного подхода к решению современных задач, связанных получением жаростойких материалов и покрытий, в основу которого положено окисление исходных компонентов в воздушной среде при повышенных температурах, приводящего к образованию стеклообразующего расплава, капсулирующего исходные компоненты.

Выводы

1. Разработана оригинальная технология новых материалов и покрытий на основе бор- и кремнийсодержащих соединений, которая может быть использована в металлургической, космической, стекольной, химической, радиоэлектронной промышленности, а также в энергетике, машиностроении и ядерной технике. Особенностью предложенной технологии является образование *in situ* (без предварительной варки стекла) стеклообразующего расплава, капсулирующего исходные частицы, что обеспечивает повышенную жаростойкость материала.

2. Показано, что синтезированные композиции могут быть использованы в качестве защитных покрытий на углеродных материалах, предназначенных для эксплуатации в воздушной среде при температурах до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ и кратковременно – до $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Покрытия могут быть использованы также для защиты от эрозии других неметаллических материалов (Патент № 2011129440/03(043580) от 06.07.2011г).

3. Методами микрорентгеноспектрального, атомно-силового и рентгенофазового анализов исследована морфология и структура поверхности композитов. Установлено, что структура поверхности гетерогенна и состоит из высококремнезёмной стекломатрицы и частиц оксида и силиката циркония, как наноразмерных, так и микрокристаллических.

4. С помощью РФА и МРСА показана градиентная структура композитов и покрытий: на поверхности находятся тугоплавкие фазы – оксид и силикат циркония в высококремнезёмной стекломатрице, а в подповерхностном слое – неокисленные исходные компоненты. При этом, меняя режим формирования материалов можно регулировать толщину поверхностного слоя. Установлено, что неокисленный подповерхностный слой может оказывать залечивающее действие в случае образования дефектов на поверхности материалов.

5. С помощью термогравиметрического и рентгенофазового анализов изучена кинетика и механизм высокотемпературного ($800 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$) окисления в системах «борид циркония – кремнийсодержащее соединение». Показано, что для описания взаимодействия между твёрдыми компонентами в этих системах и кислородом воздуха применимы уравнения формальной кинетики гетерогенных процессов (Аврами-Ерофеева). Подтверждён установленный ранее эффект капсулирования тугоплавкого соединения стеклообразующим расплавом, который проявляется в том, что при введении кремнийсодержащего компонента снижается привес при окислении образцов, а потери газообразных продуктов уменьшаются практически до нуля. Рассчитаны кинетические параметры реакций и установлено, что лимитирующей стадией реакций является диффузионное взаимодействие.

Основные публикации по теме диссертации

1. 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.
2. Баньковская И.Б. Коловертнов Д.В. Влияние кремнийсодержащих соединений на жаростойкость композиций на основе борида титана // Физика и химия стекла 2009. Т.35. №4. С. 702-709.
3. Саликова А.П. Баньковская И.Б. Коловертнов Д.В., Попов В.П. Процессы окисления композиции борид циркония – нитрид кремния в интервале температур 1100-1300 °С на воздухе // Физика и химия стекла 2010. Т.36. №2. С. 280-288.
4. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Исследование свойств уплотняющих покрытий для алюмооксидного материала // Сб. науч. Тр. ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного». Харьков. 2010. №110. С. 416—421.
5. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Ефименко Л.П. Получение композитов в системе $ZrB_2 - Si$ и изучение их свойств // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. №2. С. 250 — 258.
6. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Гончукова Н.О., Васильева И.А. Реакционносформированные покрытия для защиты графита от окисления // Сб. докл. Международной научной конференции 18-21 октября 2011 г. Минск ФТТ-2011 Актуальные проблемы физики твёрдого тела. Т. 3. С. 63-65.
7. Баньковская И.Б., Васильева И.А., Коловертнов Д.В. Процессы окисления композиций $Si - B - ZrB_2$ в интервале температур 1000—1300 °С // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. №3. С. 409-416
8. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Саликова А.П., Васильева И.А., Гончукова Н.О., Ратушняк С.Л. Реакционный синтез газонепроницаемых покрытий на основе системы борид циркония — нитрид кремния для защиты углеродных материалов // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С.
9. Ban'kovskaya I.B., Kolovertnov D.V. Effect of Silica Nanoparticles on Oxidation Kinetics of Composites Based on TiB_2 and ZrB_2 // Topical Meeting of the European Ceramic Society “Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites”, Saint-Petersburg, June 27 – 29, 2006. P. 49.
10. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Реакционносформированные композиции и покрытия на основе боридов титана и циркония, содержащие при синтезе наноразмерные частицы кремнезема // Второе Всероссийское совещание ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий, Москва, 15 мая, 2008. С. 43-44.
11. Kolovertnov D.V., Ban'kovskaya I.B. Heat-resistant materials based on zirconium boride with reactive development of amorphous matrices // 2nd International Congress on Ceramic, Verona, June 29 – July 4, 2008. P. 15.
12. Коловертнов Д.В. Нанокompозиты и покрытия в системе ZrB_2-SiC // Сборник тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва, 3-5 декабря, 2008. С. 327-328.
13. Баньковская И.Б., Ефименко Л.П., Коловертнов Д.В. Исследование структуры термостабильных материалов ZrB_2-Si методом электронно-зондового микроанализа // XVI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. РЭМ-2009, Москва, Черноголовка, 1-3 июня, 2009. С. 59.
14. Kolovertnov D.V., Ban'kovskaya I.B. Influence of silicon on the resistance to high-temperature oxidation of the composition based on zirconium boride // 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Krakow, 21-25 June, 2009. P.133-134.
15. Ban'kovskaya I.B., Polyakova I.G., Kolovertnov D.V. Nanotechnology for Encapsulating Titanium Boride and Zirconium Boride upon Formation of Heat-Resistant Composites // Information and Structure in the Nanoworld, Saint-Petersburg, 1-3 July, 2009. С. 45-46.
16. Саликова А.П., Коловертнов Д.В. Исследование окисления композиции борид циркония-нитрид кремния // X Молодежная научная конференция ИХС РАН. Санкт-Петербург, 10 сентября, 2009. С.70-76.
17. Коловертнов Д.В. Химический синтез наноразмерных структур и наноструктурированных покрытий для защиты углеродных материалов // Сборник тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Москва, 6-8 октября, 2009. С. 612 – 613.
18. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Саликова А.П. Высокотемпературные покрытия на графит на основе борид циркония, модифицированные наночастицами // The Third International Conference “Deformation Fracture of Materials and Nanomaterials”, DFMN2009, Moscow, 12-15 October , 2009. С.440-441.

19. Коловертнов Д.В. Химические реакции при формировании покрытий в системе ZrB_2 - SiC // XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Тезисы докладов, СПб.:ИХС РАН, 2010 г. С. 91.
20. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Фазообразование в системе бор - кремний – оксид алюминия в зависимости от температурно-временных условий // Международная научно-техническая конференция «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». Тезисы докладов. Харьков. 2010. С. 132-134.
21. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Васильева И.А. Реакционносформированные композиции и покрытия, содержащие при синтезе наноразмерные частицы кремнезёма // Тезисы докладов. Симпозиум «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементоорганических соединений», посвящённый 90-летию академика М.Г.Воронкова. Санкт-Петербург, 2011. С. 47.
22. Коловертнов Д.В. Влияние режима термообработки на состав и структуру композиций и покрытий в системе борид циркония – карбид кремния // XII молодёжная научная конференция в рамках Российской конференции – научной школы молодых учёных «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения», посвящённой 80-летию академика Я.Б. Данилевича. Тезисы докладов, СПб.:ИХС РАН, 2011 г. С. 24.
23. Баньковская И.Б., Сазонова М.В., Ефименко Л.П., Пугачёв К.Э., Коловертнов Д.В., Барышников В.Г. Влияние фуллеренов на рост кристаллов в газонепроницаемых стеклокерамических покрытиях (по данным атомно-силовой микроскопии) // XVII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел. Тезисы докладов. Черногоровка, 2011. С. 197.
24. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В., Ефименко Л.П. Фазовый состав и морфология поверхности материалов на основе композиции борид циркония – нитрид кремния // XVII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел. Тезисы докладов. Черногоровка, 2011. С. 137.
25. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Композиты и покрытия со стекловидной матрицей // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Т. 2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. Волгоград. 2011. С. 165.