

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ-КАТОДОВ Zr-Si-B ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ Zr-Si-B-(N)

И.В. Яцок¹, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев¹, М.В. Лемешева¹, Ю.С. Погожев¹, Н.А. Кочетов^{1,2}, Д.Ю. Ковалев^{1,2}, Е.А. Левашов¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академия науки, г. Черноголовка, Россия

* ivansvoy@mail.ru

Актуальным направлением современного материаловедения является разработка жаростойких покрытий для защиты изделий авиационной и ракетно-космической техники, позволяющие повысить их срок службы и улучшить функциональные характеристики объектов в целом. Жаростойкая керамика на основе композиции Zr-Si-B весьма перспективна для использования в качестве мишеней-катодов для ионно-плазменного осаждения защитных покрытий. Подобного рода керамику и защитные покрытия можно отнести к классу материалов, способных работать в условиях сверхвысоких температур и агрессивных сред. Это обусловлено рядом свойств боридов и силицидов циркония, формирующихся в процессе синтеза керамики на основе композиции Zr-Si-B и осаждения покрытий: высокой температурой плавления, эрозионной стойкостью, стойкостью к термическому удару, а также стойкостью к высокотемпературному окислению [1].

Одним из наиболее перспективных методов осаждения жаростойких покрытий системы Zr-Si-B-(N) является магнетронное распыление [2, 3] композиционных керамических мишеней-катодов на основе борида и силицидов Zr, содержащих все необходимые элементы в заданном соотношении. Получение таких многокомпонентных мишеней-катодов возможно с использованием прогрессивной технологии силового СВС-компактирования [4, 5], успешное применение которой во многом зависит от представления процессов, протекающих при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС).

Целью данной работы являлись экспериментальные исследования процесса горения реакционных смесей в системе Zr-Si-B, изучение кинетики окисления жаростойких покрытий Zr-Si-B-(N) при 1000–1400 °С, нанесенных распылением

полученных СВС мишеней-катодов, структурные исследования компактных продуктов синтеза и полученных покрытий и окисленных слоев, а также определение механических свойств покрытий.

В работе использовались 2 реакционные смеси из порошков циркония, кремния и бора. Состав 1 исходной реакционной смеси рассчитывался в предположении полного химического реагирования Zr с B на образование диборида циркония ZrB_2 , а также 20 % кремния. Состав 2 рассчитывался в предположении полного химического реагирования на образование ZrB_2 и дисилицида циркония $ZrSi_2$ в соотношении 1:1.

В работе было исследовано влияние начальной температуры процесса СВС и состава исходных реакционных смесей 1 и 2 на кинетику горения. Компактные керамические материалы были получены по технологии силового СВС-компактирования. Стадийность фазовых превращений в процессе горения исследовали методом динамической дифрактографии рентгеновского излучения. Относительную плотность и пористость компактных продуктов синтеза определяли гидростатическим методом. Комплексные исследования микроструктуры и фазового состава компактных продуктов синтеза и покрытий были проведены с использованием методов СЭМ, ЭДС и РФА. Покрытия наносились путем магнетронного распыления композиционных СВС мишеней-катодов в атмосфере аргона, азота или аргон-азотной смеси (0, 10, 15, 25 и 100 % N_2). Для оценки кинетики окисления были проведены отжиги покрытий на воздухе в температурном интервале 1000–1400 °С.

Установлено, что увеличение количества кремния в исходной смеси способствует снижению температуры и скорости горения. Были рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса горения, которые оказались в диапазоне 60–130 кДж/моль. Это свидетельствует о ведущей роли массопереноса реагентов через образующийся расплав. Взаимодействие между реагентами протекает с малыми кинетическими затруднениями. Фазовый состав продуктов синтеза реакционной смеси 1 включает ZrB_2 , непрореагировавший кремний и $ZrSi_2$, а также незначительное количество оксида циркония ZrO_2 . Фазовый состав продуктов синтеза реакционной смеси 2 включает соединения ZrB_2 и $ZrSi_2$, а также незначительное количество ZrO_2 . Стадийность структурно-фазовых превращений в системе Zr–Si–B была изучена на реакционной смеси 1. Установлено, что в первые моменты после инициирования процесса горения

формируется ZrB_2 . Через пол секунды, с незначительным временным отрывом, также начинает формироваться $ZrSi_2$. Не исключено, что взаимодействие циркония с кремнием может протекать параллельно взаимодействию циркония с бором. Далее кристаллизуется оставшийся непрореагировавший кремний.

С увеличением содержания кремния в исходной реакционной смеси уменьшается остаточная пористость СВС-образцов, которая не превышает 3 %. Как показано на рисунке 1, в зависимости от состава микроструктура образца представлена матричной фазой Si (состав 1, рис. 1а) или $ZrSi_2$ (состав 2, рис. 1б), в которой равномерно распределены зерна ZrB_2 , а также ZrO_2 .

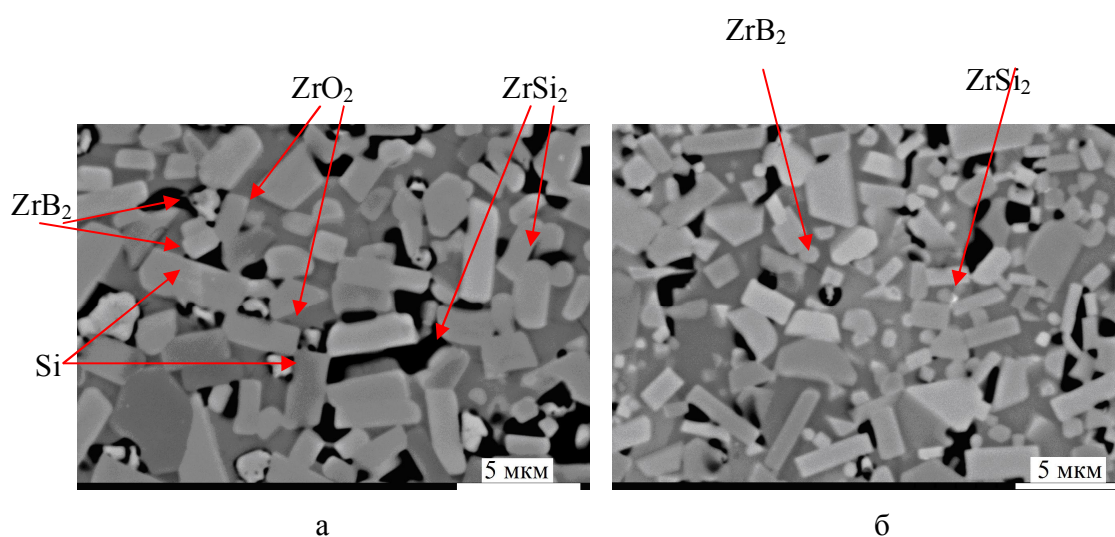


Рис. 1. Микроструктура компактной СВС-керамики составов 1 (а) и 2 (б)

Микроструктура покрытий $Zr-Si-B-(N)$ с минимальным содержанием азота (осажденные в атмосфере смеси газов $Ar-10/15\% N_2$) представлена преимущественно нанокристаллитами гексагонального ZrB_2 размером 1–3 нм, распределенными по аморфной фазе. Покрытия с большим содержанием азота имеют более аморфную структуру. Покрытия с минимальным содержанием азота продемонстрировали высокие механические свойства: максимальная твердость составила 26 ГПа, модуль Юнга 260 ГПа. Также покрытия обладают высокой стойкостью к окислению в температурном интервале 1000–1300 °С. Их высокие защитные свойства связаны с формированием в процессе окисления двухслойной композиции из SiO_2 (верхний слой) и ZrO_2 (нижний слой), толщина которой варьируется от 1 до 7 мкм в зависимости от времени выдержки,

температуры и состава (рис. 2). Максимальную стойкость к высокотемпературному окислению (более 1400 °С) продемонстрировали покрытия с малым содержанием азота.

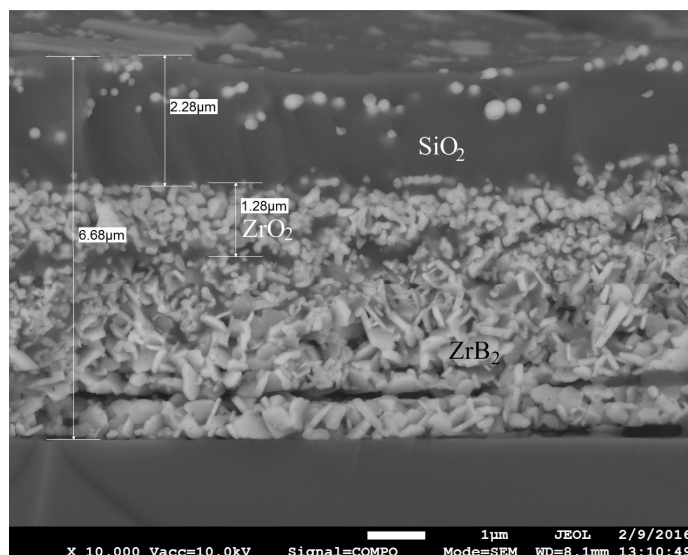


Рис. 2. Микроструктура покрытия Zr–Si–B после испытания на жаростойкость в течение 1 часа при 1200 °С.

Литература

- [1] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy, UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications, Electrochem. Soc. Interface Winter, 2007.
- [2] Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.V. Bondarev, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, Protec. of Met. and Physic. Chem. of Surf., 51, (2015), 794-802.
- [3] Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, J.F. Pierson, K.A. Kuptsov, D.V. Shtansky, Appl. Surf. Scien., 314, (2014) 104–111.
- [4] E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, Ceram. Intern., 40, (2014) 6541–6552.
- [5] Pogozhev Yu. S., Potanin A.Yu., Levashov E. A. et al., Inter. Jour. of the SHS, 21, 4, (2012), 202-208.