

УДК 621.762

В. Ковбашин¹, канд. хім. наук; І. Бочар², канд. техн. наук

¹Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

²Тернопільський національний педагогічний університет

імені Володимира Гнатюка

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ СИЛІКОБОРУВАННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Резюме. Досліджено процес послідовного насичення реакційноспеченої кераміки на основі карбіду кремнію і дисиліциду молібдену та властивості захисного шару. Встановлено, що дифузійне насичення кремнієм і бором забезпечує повне відновлення диоксиду кремнію та отримання захисного покриття на поверхні матеріалу. Дослідження властивостей жаростійкого покриття показало, що гексаборид кремнію підвищує в 2–4 рази стабільність кераміки під час високотемпературного відпалу і призупиняє небажані дифузійні процеси на межі розподілу покриття – основа та покриття – середовище.

Ключові слова: карбід кремнію, дисиліцид молібдену, жаростійкість, керамічні матеріали, захисне покриття.

V. Kovbashyn, I. Bochar

TECHNOLOGY OF CERAMIC MATERIAL SILICONBORATING IMPACT ON THE PROPERTIES OF PROTECTIVE COVERING

Summary. The process of successive saturation of the carbide silicon and disilicide molybdenum reaction-sintered ceramics and properties of protective covering have been investigated. Silicon and boron diffusion saturation was found to provide complete recovery of dioxide silicon and obtaining the protective covering on the material surface. It was found that the silicon saturation can reduce more than twice the content of harmful admixtures in ceramics, silicon dioxide in particular. The saturation of carbide silicon and disilicide molybdenum by silicon reduces the content of harmful admixtures and thereby improves their properties. The main disadvantage of the silicon carbide and disilicide molybdenum products is their low resistance to high temperature oxidization. The method of combination of harmful admixtures under high-temperature treatment and chemical reactions was investigated. The process of carbide silicon and disilicide molybdenum saturation by the non-metallic materials has testified the heaters technological parameters to be improved. The investigation of the heat-resistant covering properties testified, that the hexaboride silicon increases in 2-4 times the ceramics stability under high-temperature sintering and retards undesirable diffusion processes on the covering distribution edge - basis and covering – environment. Carried out investigations make possible to conclude that creation of the protective covering on the surface of the reaction – sintered ceramics materials retards undesirable diffusion process, which occur on the edge basis – silicon-boride covering, and to increase the operating life of the protective layer. Carbide silicon and disilicide molybdenum silicon-boride covering provides complete recovery of the dioxide silicon and creation of the sufficient thickness hexaboride silicon heat-resistant layer on the material surface. The hexaboride silicon layer improves in 2 times the ceramics stability under vacuum annealing and in 4 times in the inert environment, the argon in particular. Creation of the triple phase on the edge covering – environment under siliconborating increases the heat-resistance covering stability and retards the undesirable processes, which occur on the edge hexaboride silicon-ceramics.

Key words: carbide silicon, disilicide molybdenum, heat-resistance, ceramic materials, protective covering.

Постановка проблеми. Реакційноспечені керамічні матеріали на основі карбїду кремнію (SiC) і дисилїциду молїбдену ($MoSi_2$) широко використовуються у високотемпературній техніці та технологїях. Проте наявність домішок, які вводяться в матеріал у процесі отримання виробів, призводить до погіршення їх експлуатаційних характеристик. У процесі спікання виробів відбувається окислення кремнію з утворенням диоксиду кремнію.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Наявність диоксиду кремнію (SiO_2) спричинює ріст електроопору та перегрівання виробів з SiC і $MoSi_2$, а різка зміна температурного режиму викликає руйнування зв'язків між зернами кераміки і втрату міцності матеріалу. Існують різні шляхи покращення фізико-механічних і хімічних властивостей керамічних матеріалів [1–5]. Перспективним напрямком вирішення даної проблеми є послїдовне насичення карбїду кремнію і дисилїциду молїбдену кремнієм та бором, які забезпечують зв'язування домішок та отримання жаростійкого покриття.

Мета роботи – дослідження закономірностей процесу силїкоборування реакційноспеченої кераміки та його вплив на властивості захисного покриття.

Реалїзація результатів роботи. Технологїя силїкоборування керамічних матеріалів та властивості захисного покриття. На основі результатів попередніх досліджень був вибраний оптимальний склад дифузійного силїціювання карбїду кремнію і дисилїциду молїбдену. Насичення керамічних зразків проводили в контейнерах з плавкими затворами у порошковій сумїші, що містила (%): 40 – кремнію, 3 – фтористого натрію, 7 – гїдриду титану і оксид алюмінію – решта. Процес проводили при температурі $1100^\circ C$ протягом 12 годин. Рентгенофазовий аналіз силїційованої карборундової та дисилїцид молїбденової кераміки показав, що насичення кремнієм забезпечує відновлення диоксиду кремнію на 70–80%. Більш повне відновлення диоксиду кремнію можливе шляхом подальшого насичення силїційованої кераміки бором. З цією метою був досліджений процес дифузійного борування попередньо силїційованих керамічних зразків. Борування кераміки проводили в контейнерах з плавким затвором у порошковій сумїші, яка містила (%): аморфний бор – 20, фтористий натрій – 3, гїдрид титану – 7 і оксид алюмінію – решта. Процес проводили при температурі $1100^\circ C$ протягом 12 годин.

Металографічний аналіз силїкоборованих керамічних зразків показав, що на їх поверхні формується товстий шар покриття, яке міцно зчеплене з основою (рис.1а). Результати рентгенофазового аналізу свідчать про те, що дифузійний шар являє собою гексаборид кремнію (SiB_6), мікротвердість серцевини реакційноспеченої карборундової кераміки складає $32 \pm 0,5$ ГПа, що відповідає даним [2]. Під шаром SiB_6 знаходиться дифузійна зона товщиною 120 ± 20 мкм з мікротвердістю $18 \pm 0,5$ ГПа. Можна припустити, що в процесі борування кераміки відбувається заміщення атомів вуглецю атомами бору, внаслідок чого утворюється потрійна сполука $Si_x(B,C)_y$. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу свідчать, що потрійна фаза містить (%): Si – 52,8; B – 13,0; C – 34,2. У дисилїцид молїбденової кераміці під шаром гексабориду кремнію виявлена дифузійна зона товщиною 150 ± 20 мкм з мікротвердістю $16 \pm 0,5$ ГПа. За даними мікрорентгеноспектрального аналізу зона містить (%): Mo – 62,4; B – 13,1; Si – 24,5. Беручи до уваги, що атоми бору значно менші атомів кремнію [3], можна припустити, що в процесі насичення в неметалевій підрешітці дисилїциду молїбдену відбувається заміщення атомів кремнію атомами бору, при цьому не відбувається зміна параметрів решітки $MoSi_2$. Неметалів (бор, кремній) в неметалевій зоні міститься 38,6 %, що відповідає концентрації кремнію в дисилїцид молїбдені [2]. Таким чином, можна припустити, що дифузійна зона, утворена на межі гексаборид кремнію, – основа, являє собою потрійну сполуку $Mo(B,Si)_2$, що відповідає концентрації кремнію в дисилїцид молїбдені [2].

Вивчення кінетики процесу борування попередньо силіційованих зразків керамічних матеріалів протягом 12 годин показало, що зі збільшенням тривалості силіціювання спостерігається різке збільшення питомого приросту ваги силікоборованих зразків, унаслідок чого збільшується товщина шару покриття. Як показують результати рентгенофазового аналізу слідів диоксиду кремнію не виявлено. Отже, чим повніше відновлюється диоксид кремнію і збільшується питомий приріст ваги у процесі силіціювання, тим більша товщина боридного покриття на кераміці. Ріст товщини шару боридної фази на зразках карборундової та дисиліцид молібденової кераміки описується параболічним законом. Таким чином, можна зробити висновок, що збільшення питомого приросту ваги зразків суттєво впливає на товщину шару боридної фази SiB_6 . Вивчення закономірностей процесу формування боридного шару на попередньо силіційованих керамічних зразках дають можливість запропонувати найбільш ймовірний механізм відновлення диоксиду кремнію та утворення шару гексабориду кремнію. Враховуючи, що дифузійна активність кремнію силіцидної суміші висока, то відновлення диоксиду кремнію відбувається внаслідок дифузії кремнію в глибину кераміки. Дифузія атомів кремнію від зовнішньої межі кераміки в глибину основи відбувається тільки у тому випадку, якщо в ній зберігається градієнт активності кремнію [3]. Якісне оцінювання швидкості утворення боридної фази на реакційно спеченій кераміці залежить від активності кремнію та бору на фазовій межі. Термодинамічна активність бору при температурах насичення велика, що забезпечує високу швидкість борування попередньо силіційованих зразків кераміки та утворення товстого шару гексабориду кремнію на поверхні матеріалу. Можна припустити, що частина бору (20–30%) витрачається на відновлення диоксиду кремнію, який залишився в кераміці після силіціювання: $8B + SiO_2 = SiB_6 + 2BO$, а основна частина його йде на формування шару гексабориду кремнію. Значний ріст товщини шару SiB_6 на зразках карборундової та дисиліцид молібденової кераміки (рис.1а), зумовлений наявністю великої кількості вільного кремнію, який утворився внаслідок відновлення диоксиду кремнію. Таким чином, послідовне насичення реакційноспеченої карборундової та дисиліцид молібденової кераміки кремнієм і бором забезпечує повне відновлення диоксиду кремнію та утворення на керамічній поверхні жаростійкого шару гексабориду кремнію.

Властивості керамічних матеріалів можна значно покращити шляхом використання хіміко-термічної обробки. У процесі розроблення нових матеріалів та вдосконаленні існуючих необхідно враховувати не тільки дію середовища, в якому вони працюють, але й дифузійні процеси, які відбуваються на межі покриття – основа. Такі фактори також мають значний вплив на стабільність даної системи, тому сумісність компонентів покриття відіграє важливу роль у збереженні фізико-хімічних властивостей високотемпературних матеріалів.

Дослідження стабільності шару гексабориду кремнію на карборунді та дисиліциді молібдену у вакуумі ($P = 0,01 \text{ Па}$) в інтервалі температур 1200 – 1500 °C (SiC) і 1500 – 1800 °C ($MoSi_2$) показало, що гексаборид кремнію взаємодіє з керамічною основою. Металографічний аналіз зразків показав, що в силікоборидному покритті після дифузійного відпалу у вакуумі з'являються мікропори і тріщини, які значно погіршують його якість. Можна припустити, що це пов'язано з випаровуванням кремнію і бору з поверхні покриття в середовище, так як у процесі відпалу спостерігається зменшення ваги зразків. Випаровування бору з шару гексабориду кремнію призводить до утворення на межі розподілу покриття – середовище боридної фази SiB_4 товщиною $35 \pm 5 \text{ мкм}$, мікротвердістю $19 \pm 0,5 \text{ ГПа}$, що добре узгоджується із даними [4-5]. Після відпалу карборундових зразків на межі фаз SiB_6 і $Si_x(B,C)_y$ утворюється зона, яка за даними мікрорентгеноспектрального аналізу містить (%): Si –

48,1; *B* – 19,7; *C* – 32,2 (рис.1б), мікротвердість потрійної фази досягає $18 \pm 0,5$ ГПа. У дисиліцид молібденових зразках на внутрішній межі гексабориду кремнію відбувається перерозподіл бору і кремнію, внаслідок чого у потрійній фазі $Mo(B,Si)_2$ утворюється зона, в якій кількість бору збільшується на 2,5% і на таку ж величину зменшується концентрація кремнію, тобто зона фази $Mo(B,Si)_2$ містить (%): *Mo* – 62,2; *B* – 15,6; *Si* – 22,2.

Вивчення впливу температури на стабільність силікоборидного покриття на карборундовій та дисиліцид молібденовій кераміці показало, що під час нагрівання у вакуумі хімічний та фазовий склад покриття змінюється незначно. При відпалі покритих зразків карбиду кремнію в інтервалі температур 1200 – 1500°C зменшення ваги не перевищувало 1 мг/см^2 , у той час, коли питомий приріст ваги (Δg) зразків без покриття збільшився в чотири рази. Підвищення температури нагрівання дисиліцид молібденової кераміки з силікоборидним шаром до 1800°C призводить до незначного збільшення питомого приросту ваги ($1,5 \text{ мг/см}^2$), а у непокритих зразках втрати Δg удвоє більші. Відповідно формування на поверхні кераміки дифузійного покриття інтенсивно гальмує небажані дифузійні процеси, що відбуваються на межі покриття – основа.

Дослідження кінетики взаємодії силікоборидної фази з карборундовою та дисиліцид молібденовою основою показало, що зі збільшенням тривалості нагрівання товщина дифузійного покриття зменшується. Після відпалу при температурі 1200°C (тривалістю 12 годин) початкова товщина силікоборидного шару на *SiC* зменшується на третину, а при 1500°C на 40%. Аналогічне явище спостерігається на зразках дисиліциду молібдену. Зміна фазового складу покриття на *SiC* та $MoSi_2$ відбувається з боку вакуумного середовища. Одночасно спостерігається повільний ріст тетрабориду кремнію, про що свідчать результати металографічних і мікродюрOMETричних методів аналізу. Так як під час нагрівання у вакуумі відбувається руйнування поверхневого шару і катастрофічна втрата ваги зразків дослідження стабільності гексабориду кремнію тривалістю більше 12 годин було недоцільно. Пригальмувати небажані процеси на межі покриття – вакуум можна шляхом використання інертного середовища.

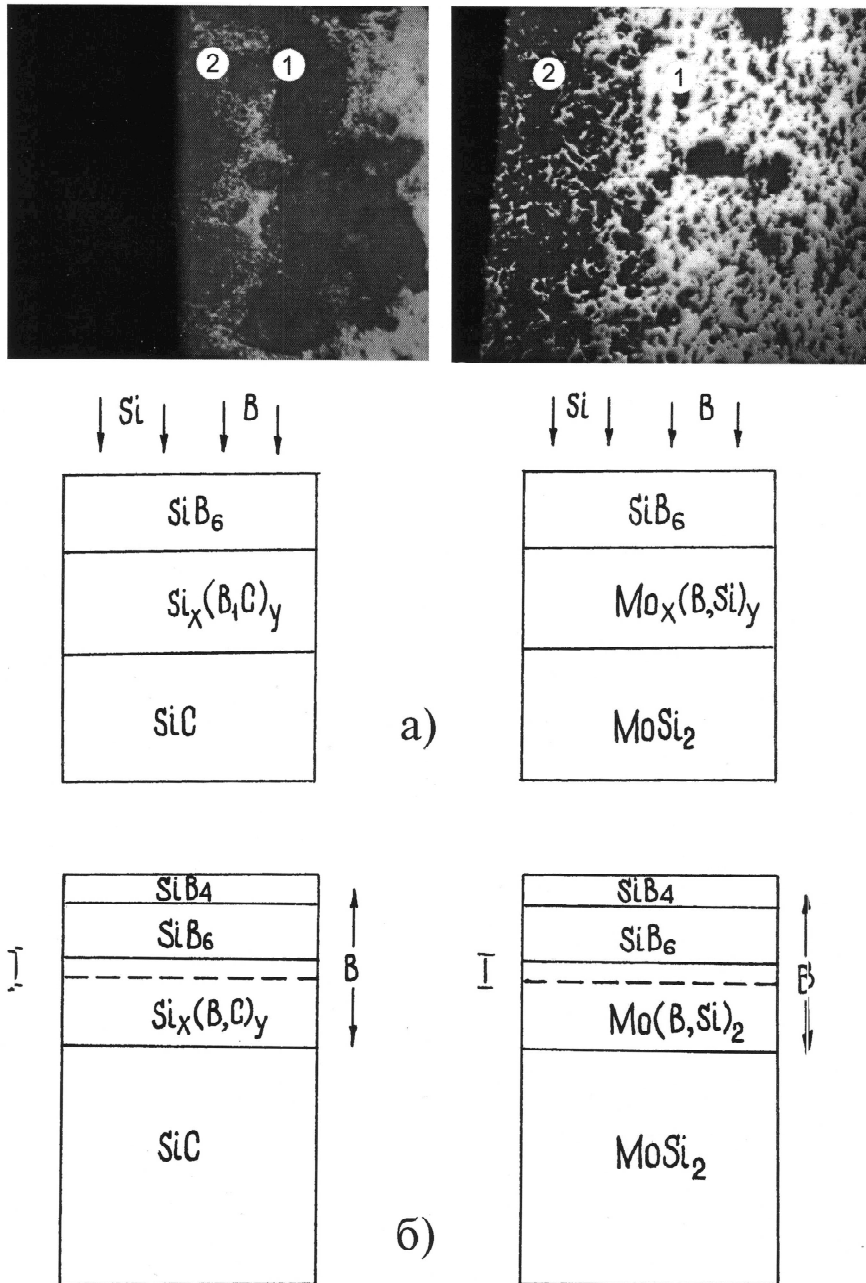


Рисунок 1. Металографічний аналіз силікоборованих керамічних зразків

Figure 1. Metallography analysis of siliconboride ceramic specimens

Дослідження стабільності силікоборидного шару на карбіді кремнію та дисиліциді молібдену проводили в середовищі аргону. Дослідження впливу температури на стабільність силікоборидної фази на карборундовій кераміці в середовищі аргону показало, що гексаборид кремнію ефективно гальмує дифузійне переміщення кремнію та вуглецю на межу інертне середовище – покриття. За допомогою металографічного аналізу встановлено, що шар гексабориду кремнію після відпалу в середовищі аргону однорідний, щільний і добре зчеплений з основою, тріщин і пор у покритті не виявлено. Найбільша питома втрата ваги спостерігається на карборундових зразках без покриття. При цьому Δg прямопропорційно росте із підвищенням температури нагрівання. Питома втрата ваги силікоборованих зразків карбиду кремнію в 1,5–2 рази менша у порівнянні з непокритими. Можна припустити, що зменшення ваги силікоборованих

карборундових зразків пов'язано з тим, що у процесі високотемпературного відпалу відбувається зміна концентрації бору в покритті. Частина атомів бору дифундує на межу гексаборид кремнію – аргон, де взаємодіє з киснем (незначна частина якого є в аргоні) і при цьому відбувається наступна реакція: $SiB_6 + O_2 \rightarrow SiB_4 + 2BO$, на поверхні карбіду кремнію утворюється фаза SiB_4 товщиною 20 ± 5 мкм. Мікротвердість тетрабориду кремнію складає $19 \pm 0,5$ ГПа, що добре узгоджується з даними [6]. Крім того, бор дифундує на межу фаз $SiB_6 - Si_x(B,C)_y$, і його концентрація у потрійній сполуці $Si_x(B,C)_y$ зростає на 6,7%. Такий перерозподіл концентрації бору у фазі SiB_6 сприяє росту шару тетрабориду кремнію, про що свідчать дані металографічного і рентгенофазового методів аналізу. Утворення потрійної фази на реакційно спеченій кераміці ефективно гальмує подальший процес дифузії бору в глибину основи, що значно підвищує стабільність силікоборидного шару і є важливим фактором під час розроблення жаростійкого покриття.

Вивчення впливу тривалості дифузійного відпалу на стабільність фази SiB_6 показало, що на поверхні карбіду кремнію відбувається поступове зменшення товщини гексабориду кремнію. При підвищенні температури відпалу від 1200 до 1500°C товщина шару SiB_6 зменшується на 20 мкм. Збільшення тривалості нагрівання (понад 12 годин) не призводить до суттєвої зміни товщини шару SiB_6 і концентрації елементів у при поверхневих шарах на межі розподілу покриття – середовище і покриття – основа.

Результати вивчення температурної залежності дифузійного покриття на дисиліцид молібденовій кераміці свідчать про те, що під час відпалу в інертному середовищі боридна фаза SiB_6 виконує функцію бар'єру й ефективно гальмує процес взаємодії основи з середовищем. Шар гексабориду кремнію на поверхні дисиліциду молібдену рівномірний за товщиною і добре з'єднаний з основою, дефектів у покритті не виявлено. На відміну від силікоборованої кераміки непокритий дисиліцид молібдену інтенсивно взаємодіє з газовим середовищем, унаслідок чого спостерігається різке зменшення ваги зразків. За даними рентгенофазового та металографічного методів аналізу на межі основа – середовище утворюється шар силіциду молібдену Mo_5Si_3 , товщина якого із підвищення температури відпалу різко зростає. Можна припустити, що під час відпалу в аргоні непокритих керамічних зразків відбувається випаровування кремнію з поверхні кераміки, а також відбувається взаємодія дисиліциду молібдену з невеликою кількістю кисню, який є в середовищі та відбувається наступна реакція: $5MoSi_2 + 3,5O_2 \rightarrow Mo_5Si_3 + 7SiO$. Утворення значної кількості газоподібного оксиду кремнію призводить до втрати ваги зразків, що підтверджено експериментально. Зовсім інша картина спостерігається на зразках із силікоборидним шаром. У процесі відпалу відбувається випаровування бору з поверхні борованої кераміки, що призводить до утворення тонкого шару тетрабориду кремнію, одночасно бор дифундує на межу фаз $SiB_6 - Mo(B,Si)_2$, унаслідок чого утворюється зона, в якій концентрація бору на 2,5% більша, ніж у потрійному з'єднанні $Mo(B,Si)_2$. І тільки після формування цієї зони товщина шару фази SiB_6 стабілізується, про що свідчить незначна зміна питомого приросту ваги зразків (рис.1б). Фаза $Mo(B,Si)_2$ ефективно гальмує процес дифузії бору в глибину основи, тобто виконує функцію бар'єру, який збільшує стабільність силікоборидного шару.

Вивчення впливу тривалості дифузійного відпалу на стабільність гексабориду кремнію на дисиліцид молібденовій кераміці показало, що зі зростанням витримування товщина шару SiB_6 зменшується. При підвищенні температури від 1500 до 1800°C товщина шару боридної фази зменшується на 20 мкм. Утворення нової фази, тетрабориду кремнію спостерігається тільки з боку газового середовища.

Аналіз результатів проведених досліджень свідчить про те, що шар гексабориду кремнію в 2 рази підвищує стабільність кераміки під час відпалу у вакуумі та в 4 рази – у випадку використання інертного середовища, зокрема аргону. Формування в процесі силікоборування потрібної фази на межі гексабориду кремнію й керамічної основи сприяє стабільності дифузійного покриття і гальмує небажані дифузійні процеси на межі покриття – основа.

При високотемпературній експлуатації конструкцій з реакційноспечених керамічних матеріалів у середовищах з великим умістом кисню або на повітрі першочергове значення має жаростійкість захисних шарів. Важкі умови експлуатації призводять до прискорення дифузійних процесів, які відбуваються на межі розподілу покриття – основа і покриття – середовище, а також до зміни фізико-механічних і хімічних властивостей керамічних матеріалів. Як наслідок, покриття втрачає свої захисні властивості. Тому виникла необхідність дослідити процес високотемпературного окислення силікоборидного покриття на карбіді кремнію та дисиліциді молібдену.

Проведені вище дослідження свідчать про високу стабільність силікоборидного покриття відносно керамічної основи. З метою оцінювання ефективності його практичного використання для захисту конструкцій від високотемпературної газової корозії були вивчені фазові та структурні зміни, які відбуваються в силікоборидному покритті під час випробувань карборундової (1400–1600°C) та дисиліцид молібденової (1500–1800°C) кераміки на повітрі в неперервному та періодичному режимах.

На початковій стадії процесу окислення карборундових зразків на поверхні покриття утворюється оксидна плівка, яка за даними рентгенофазового аналізу складається з диоксиду кремнію, борного ангідриду, а також виявлено сліди тетрабориду кремнію. Можна припустити, що у процесі окислення на поверхні покриття відбувається така хімічна реакція: $2SiB_6 + 7O_2 = SiB_4 + 4B_2O_3 + SiO_2$. Після утворення суцільної оксидної плівки активність кисню на межі покриття – оксидний шар зменшується, що сприяє формуванню під нею шару тетрабориду кремнію. Подальше окислення відбувається за рахунок дифузії кисню через оксидну плівку, головними шляхами якого є кисневі вакансії, тому швидкість переміщення кисню залежить від їх концентрації. Наявність атомів бору та їх висока дифузійна активність призводить до утворення B_2O_3 , що суттєво зменшує концентрацію вакансій та дифузійний потік атомів кисню. Таким чином, кінетика окислення буде визначатися ефектом блокування атомами бору каналів «провідності» кисню. Частина атомів кремнію, які звільнилися в процесі окислення гексабориду кремнію, дифундують в оксидну плівку назустріч атомам кисню, внаслідок чого товщина плівки збільшується і до руйнування зразка вона складає приблизно 40 мкм.

Високотемпературне окислення силікоборидного покриття спричиняє його фазові зміни. Утворення оксидної плівки на поверхні зразків та збільшення її товщини з підвищенням температури нагрівання призводить до поступового збільшення ваги зразків. Для визначення зміни питомого приросту ваги керамічних зразків під час високотемпературної корозії їх зважували до та після випробувань. Як показали результати досліджень, збільшення Δg карборундових зразків відбувається поступово і при температурі понад 1500°C загальмовується. Починаючи з температури 1500°C, спостерігається утворення SiO у вигляді газу, який прориває захисну плівку $SiO_2 \cdot B_2O_3$, унаслідок чого прискорюється реакція окислення кераміки. При подальшому підвищенні температури (понад 1500°C) вага карборундових зразків починає поступово зменшуватися. Щільність оксидної плівки порушується появою мікротріщин, у результаті чого прискорюється утворення оксидів, так як полегшується проникнення кисню в глибину покриття і його взаємодія з гексаборидом кремнію. Інтенсивність

утворення та випаровування SiO настільки велика, що супроводжується руйнуванням шару оксидної плівки. Утворюються місця, в яких покриття відшаровується від основи. Процес окислення прискорюється й відбувається місцева втрата захисних властивостей оксидної плівки. При температурі $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ товщина шару гексабориду кремнію на поверхні карборунду складає $89\pm 3\text{ мкм}$, а при температурі $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ вона зменшується на $27\pm 3\text{ мкм}$. З підвищенням температури нагрівання товщина жаростійкого шару SiB_6 зменшується приблизно в 1,5 раза.

Зі збільшенням тривалості окислення від 40 до 160 годин (при температурі $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) спостерігається поступове зменшення товщини шару гексабориду кремнію і збільшення товщини оксидної плівки. Аналіз отриманих результатів показує, що ріст товщини оксидного шару описується лінійним законом. Фактором, який визначає процес окислення в даному випадку, є хімічні реакції, що відбуваються на межі розподілу оксидна плівка – дифузійне покриття. На даній стадії суттєву роль відіграє дифузія кремнію та бору через шар тетрабориду кремнію на межу розподілу оксидна плівка – покриття. Окислення покриття протягом 160 годин призводить до утворення оксидної плівки товщиною до 20 мкм . При підвищенні температури нагрівання до $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається інтенсивний ріст товщини оксидної плівки. Можливо, це зумовлено утворенням великої кількості оксиду кремнію в карборунді. Тому під час охолодження руйнується не тільки жаростійке покриття, але й сам матеріал, так як коефіцієнт термічного розширення SiO_2 значно вищий, ніж кераміки [7]. Таким чином, температура $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ є гранично допустимою для експлуатації карборундових виробів.

Вивчення високотемпературного окислення дисиліциду молібдену показало, що починаючи з температури $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхні відбувається утворення оксидної плівки. Подальше підвищення температури нагрівання призводить до поступового росту ваги зразків за рахунок збільшення товщини оксидного шару. Якщо при температурі $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ товщина гексабориду кремнію складає $118\pm 3\text{ мкм}$, то при $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ вона зменшується до $74\pm 3\text{ мкм}$. При підвищенні температури до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ товщина шару SiB_6 зменшується приблизно в два рази. Напевно, це пов'язано з великою швидкістю реакції окислення гексабориду кремнію на поверхні покриття, процес окислення сильно прискорюється внаслідок утворення газоподібного оксиду кремнію (SiO), який руйнує суцільну оксидну плівку, викликаючи втрату захисних властивостей жаростійкого шару. Відповідно оксидна плівка SiO_2 може виконувати захисну дію на поверхні силікоборованих дисиліцид молібденових зразків при температурі не вище $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Дослідження кінетики процесу окислення дисиліцид молібденових зразків протягом 160 годин при температурі $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ показало, що зі збільшенням тривалості високотемпературного витримування товщина силікоборидного шару зменшується, а оксидної плівки поступово збільшується, товщина оксидної плівки не перевищує $15\text{--}18\text{ мкм}$. Підвищення температури окислення ($1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ і більше) призводить до утворення мікропор і тріщин на поверхні оксидного шару. Під час окислення гексабориду кремнію внаслідок високої дифузійної активності атомів бору утворюється значна кількість монооксиду бору, який руйнує захисний шар. Напевно, під час окислення $MoSi_2$ на його поверхні відбувається така хімічна реакція: $2SiB_6 + 5O_2 \rightarrow SiB_4 + 8BO + SiO_2$, тому температура $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ є найбільш оптимальною для експлуатації керамічних матеріалів на основі дисиліциду молібдену.

Дослідження впливу зміни теплового режиму зразків на якість та властивості оксидної плівки показало, що багаторазове нагрівання та охолодження (тривалість циклу 8 годин) не погіршує пластичності захисної оксидної плівки на поверхні керамічних зразків. Карборундові зразки при температурі випробувань $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ витримують до руйнування 30–32 цикли, а дисиліцид молібденовий не руйнується при температурі $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 18–21 циклу. Причому керамічні конструкції без

покриття взагалі не працюють у циклічному режимі. Це можна пояснити наявністю в оксидній плівці борного ангідриду, який перешкоджає кристалізації диоксиду кремнію [2], тим самим значно погіршує захисні властивості оксидної плівки.

Висновки. Утворення на поверхні реакційноспечених керамічних матеріалів оксидної плівки дає можливість ефективно загальмувати дифузійні процеси, які відбуваються на межі розподілу середовище – силікоборидне покриття і тим самим підвищити ресурс роботи покриття.

Дифузійне силікоборування кераміки на основі карбиду кремнію та дисиліциду молібдену забезпечує повне відновлення диоксиду кремнію та утворення на поверхні матеріалу жаростійкого шару гексабориду кремнію достатньої товщини. Шар гексабориду кремнію в 2 рази підвищує стабільність кераміки під час відпалу у вакуумі і в 4 рази – у випадку використання інертного середовища, зокрема аргону. Формування у процесі силікоборування потрійної фази на межі покриття – основа сприяє стабільності жаростійкого покриття та гальмує небажані дифузійні процеси на межі гексаборид кремнію – кераміка. У подальшому плануємо дослідження властивостей жароміцних покриттів.

Conclusions. The carried out investigations make possible to conclude, that creation of the oxide film on the reaction – sintered ceramics materials surface retards efficiently the diffusion processes, which occur on the distribution edge environment – siliconboride covering and improve the covering operating life. The carbide silicon and disilicide molybdenum ceramics diffusion siliconborating provides complete recovery of the dioxide silicon and creation of the sufficient thickness hexaboride silicon heat-resistant layer. The hexaboride silicon layer increases in 2 times the ceramics stability under vacuum annealing and in 4 times in the case of inert environment, the argon in particular. Creation of the triple phase on the edge covering – basis promotes heat-resistance covering stability and retards the undesirable diffusion processes on the edge hexaboride silicon-ceramics.

Список використаної літератури

1. Дзядыкевич, Ю. В. Пути улучшения физико-механических и химических свойств реакционно-спеченной карбидокремниевой керамики [Текст] / Ю. В. Дзядыкевич, И. И. Бочар // Неорганические материалы. – 1994. – №10(30). – С. 1329–1334.
2. Ковбашин, В. І. Технологічні особливості формування силіцидного покриття на карбіді кремнію та дисиліциді молібдену [Текст] / В. І. Ковбашин, І. Й. Бочар // Вісник Тернопільського національного університету. – Тернопіль. – №3(75). – 2014. – С. 127–131.
3. Нерworth, М. А. Processing, Properties and Applications of Structural Silicon Carbides [Text] / М. А. Нерworth // Brit. Ceram. Proc., 2001. – №46. – Р. 113–125.
4. Кислый, П. С. Высокотемпературные неметаллические нагреватели [Текст] / П. С. Кислый, А. Х. Бадян, В. С. Киндышева. – К. : Наукова думка, 1991. – 166 с.
5. Бочар, І. Й. Властивості захисної композиції, нанесеної на поверхню керамічних матеріалів [Текст] / І. Й. Бочар, Р. М. Горбатюк // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник (за напрямом «Інженерна механіка». – 2009. – №24. – С. 21–28.
6. Патент 30240 А України, С04В35/56. Спосіб обробки виробів із карбиду кремнію та дисиліциду молібдену [Текст] / Ю. В. Дзядыкевич, І. Й. Бочар, Р. М. Горбатюк (Україна). – №98020580; заявлено 03. 02. 1998; опубл. 15. 11. 2000, Бюл. № 6–11.
7. Дзядыкевич, Ю. В. Підвищення жаростійкості карбидокремнієвих і дисиліцид молібденових нагрівників [Текст] / Ю. В. Дзядыкевич, І. Й. Бочар // Машинознавство. – 2000. – № 1(31). – 2000. – С. 11–14.

Отримано 11.05.2015