

## ЖАРОСТОЙКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

*В.И. Змий, С.Г. Руденький, В.В. Кунченко, Е.В. Тимофеева,  
Ю.В. Кунченко, Р.В. Ажажа*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: zmiy@kipt.kharkov.ua*

Рассматривается получение жаростойких коррозионно-стойких защитных покрытий на углеродных материалах, которые используются в качестве конструкционных материалов атомных станций. Покрытия наносили методом вакуумного активированного насыщения с использованием жидкой фазы и процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Состав покрытия определяли с помощью термодинамического анализа и рентгенографии. Боросилицидные покрытия уменьшают пористость углеродных материалов, а также увеличивают их жаро- и коррозионную стойкости.

Повышение работоспособности узлов и механизмов, которые могут подвергаться воздействию разрушающих факторов в условиях нестандартной эксплуатации атомных станций, является актуальной задачей современного материаловедения.

Используемые конструкционные элементы из углеродных материалов, несмотря на их высокую радиационную стойкость и превосходные механические свойства, не в полной мере отвечают требованиям, имеющим место при эксплуатации в нестандартных (штатных) условиях, это – высокие температуры; воздействия потоков окислительной среды и энергии и доз реакционного облучения.

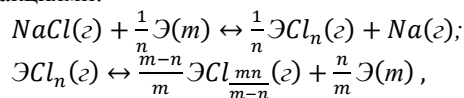
Проблема защиты графита от возгорания стала очень актуальна после аварии на ЧАЭС, в ходе которой происходит горение графитовых блоков.

Основными факторами, ограничивающими существующие предельные значения термической, коррозионной, эрозивной стойкостей графитов, являются: их структурные особенности, относительно высокая пористость, низкая жаростойкость, низкие температуры окисления, сравнительно невысокая твердость.

Повышение эффективности таких материалов достигается посредством нанесения на их поверхность защитно-упрочняющих, коррозионно-эрозивно-стойких покрытий на основе боридов, карбидов, оксидов, силицидов тугоплавких металлов и их композиций. Покрытия на основе боросилицидов вольфрама и молибдена, гафния характеризуются достаточно высокой жаростойкостью. В работах [1-3] отмечается хорошая коррозионная стойкость и механические свойства MoSi<sub>2</sub>-покрытий. В работе [4] автор указывает, что наиболее жаростойкой композицией является HfB<sub>2</sub>/SiC (80/20 об.%,  $t_{пл} = 2277$  °C). При этом максимальные значения температур эксплуатации наиболее жаростойких покрытий, например HfB<sub>2</sub>/SiC, существенно меньше температур плавления составляющих их компонентов – HfB<sub>2</sub> (3250 °C) и SiC (2730 °C). Однако свойства и рабочие характеристики углеродных материалов с защитными покрытиями определяются не только составом и их структурой, но и существенно зависят

от методов и условий их формирования. Одним из наиболее универсальных и эффективных является разработанный в ННЦ ХФТИ метод вакуумного активированного диффузионного насыщения материалов различными элементами [5]. Метод, объединяя процессы газофазного осаждения и диффузионного насыщения, позволяет наносить покрытия на изделия сложных конфигураций, в том числе и на внутренние поверхности. В основе метода вакуумного диффузионного насыщения защитных покрытий лежат достаточно сложные явления внешнего и внутреннего массопереносов, обусловленные перемещением атомов в кристаллической решетке при наличии в ней структурных дефектов: внутренних поверхностей раздела, дислокаций, вакансий и др.

Процесс активированного вакуумного диффузионного насыщения подложки элементом-диффузантом может быть представлен следующими реакциями:



где  $\mathcal{E}$  – насыщающий элемент;  $n, m$  – целые числа, стехиометрические индексы.

Механизм образования галогенидов насыщающего элемента обусловлен поверхностной ионизацией паров активатора, что находится в зависимости как от термодинамической устойчивости активатора, так и от сродства насыщающего элемента к соответствующему галогену.

Для создания работоспособных жаростойких покрытий на углеродных материалах применяют метод вакуумного диффузионного насыщения при воздействии жидкой среды и СВС-процесса. В качестве жидкой среды обычно используют Cu, эвтектические смеси Si, В; термитные смеси формируют из компонент создаваемых высокотемпературных покрытий: W, Mo, Si, В, С. Покрытие формируется на поверхности углеродного материала (графит АРВ, МПГ) посредством конденсации из газовой фазы. В условиях синергетического воздействия энергетических и массовых потоков происходит формирование

коррозионно-термостойких высокотемпературных покрытий на углеродных материалах.

В данной работе при использовании вакуумно-активированного диффузионного насыщения с применением в качестве активатора хлористого натрия были получены защитные покрытия путем боросилицирования при температуре 1300 °С. При

этом на поверхность графита предварительно в виде шликера наносились указанные выше композиции.

Механизм формирования покрытия на углеродной подложке рассматривали с помощью метода термодинамического анализа возможных химических реакций между компонентами системы.

Таблица 1

Свободная энергия Гиббса и степень превращения для системы (SiCl, BCl, HfCl)–(W, MoSi<sub>2</sub>, Ti)

Уравнение химической реакции	$-\Delta G_{1600},$ Дж/моль
$B\text{Cl}(\text{r})+1/2\text{Ti}(\text{r})\leftrightarrow 1/2\text{TiB}(\text{r})+1/2\text{BCl}_2(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -2,186\cdot 10^5+75,479\cdot \text{T}$	97830
$B\text{Cl}(\text{r})+2/3\text{Ti}(\text{r})\leftrightarrow 2/3\text{TiB}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -3,48\cdot 10^5+113,86\cdot \text{T}$	165800
$B\text{Cl}(\text{r})+1/4\text{Ti}(\text{r})\leftrightarrow 1/4\text{TiB}_2(\text{r})+1/2\text{BCl}_2(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -2,242\cdot 10^5+77,966\cdot \text{T}$	99450
$B\text{Cl}(\text{r})+1/3\text{Ti}(\text{r})\leftrightarrow 1/3\text{TiB}_2(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -3,555\cdot 10^5+117,175\cdot \text{T}$	168000
$B\text{Cl}(\text{r})+1/4\text{Hf}(\text{r})\leftrightarrow 1/4\text{HfB}_2(\text{r})+1/2\text{BCl}_2(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -2,329\cdot 10^5+73,562\cdot \text{T}$	115200
$B\text{Cl}(\text{r})+1/3\text{Hf}(\text{r})\leftrightarrow 1/3\text{HfB}_2(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -3,67\cdot 10^5+111,306\cdot \text{T}$	188900
$\text{SiCl}(\text{r})+3/4\text{C}(\text{r})\leftrightarrow 3/4\text{SiC}(\text{r})+\text{SiCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -1,514\cdot 10^5+614,76\cdot \text{T}$	-832200
$\text{SiCl}(\text{r})+3/8\text{Hf}(\text{r})\leftrightarrow 3/8\text{HfSi}_2(\text{r})+1/4\text{SiCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -3,928\cdot 10^5+135,582\cdot \text{T}$	175900
$B\text{Cl}(\text{r})+1/6\text{C}(\text{r})\leftrightarrow 1/6\text{B}_4\text{C}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -2,574\cdot 10^5+113,112\cdot \text{T}$	764200
$B\text{Cl}(\text{r})+2/3\text{W}(\text{r})\leftrightarrow 2/3\text{WB}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -2,954\cdot 10^5+101,568\cdot \text{T}$	132900
$\text{HfCl}(\text{r})+3/4\text{C}(\text{r})\leftrightarrow 3/4\text{HfC}(\text{r})+1/4\text{HfCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -4,201\cdot 10^5+143,046\cdot \text{T}$	191200
$B\text{Cl}(\text{r})+5/4\text{W}(\text{r})\leftrightarrow \text{WB}(\text{r})+1/4\text{WCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -2,695\cdot 10^5+103,647\cdot \text{T}$	103700
$\text{SiCl}(\text{r})+3/8\text{W}(\text{r})\leftrightarrow 3/8\text{WSi}_2(\text{r})+1/4\text{SiCl}_4(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -3,428\cdot 10^5+136,022\cdot \text{T}$	125200
$\text{SiCl}(\text{r})+\text{Na}(\text{r})+1/2\text{Mo}(\text{r})\leftrightarrow 1/2\text{MoSi}_2(\text{r})+\text{NaCl}(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -4,97145\cdot 10^5+124,61\cdot \text{T}$	297800
$\text{SiCl}_2(\text{r})+2\text{Na}(\text{r})+1/2\text{Mo}(\text{r})\leftrightarrow 1/2\text{MoSi}_2(\text{r})+2\text{NaCl}(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -4,80751\cdot 10^5+92,30\cdot \text{T}$	333100
$\text{SiCl}_3(\text{r})+3\text{Na}(\text{r})+1/2\text{Mo}(\text{r})\leftrightarrow 1/2\text{MoSi}_2(\text{r})+3\text{NaCl}(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -5,366\cdot 10^5+51,46\cdot \text{T}$	454300
$B\text{Cl}(\text{r})+1/8\text{C}(\text{r})\leftrightarrow 1/8\text{B}_4\text{C}(\text{r})+1/2\text{BCl}_2(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= -2,09\cdot 10^5 - 346,14\cdot \text{T}$	762800
$B\text{Cl}(\text{r})+1/6\text{C}(\text{r})\leftrightarrow 1/6\text{B}_4\text{C}(\text{r})+1/3\text{BCl}_3(\text{r})$ $\Delta G_{\text{T}}= 0,23\cdot 10^5 - 112,1\cdot \text{T}$	202400

Для этого был выполнен расчет взаимодействия газовой насыщающей среды, образующейся в процессе вакуумного диффузионного активированного боросилицирования, с компонентами шликерного слоя (W, Hf, Ti, Cu) и материалом подложки. При взаимодействии паров хлористого натрия с кремнием и бором образуются хлориды этих элементов. Процесс насыщения подложки кремнием и бором происходит вследствие реакций диспропорционирования их низших хлоридов [6]. Подобный механизм взаимодействия наблюдается и при гафнировании.

Основные реакции взаимодействия образующихся хлоридов с компонентами шликера

приведены в табл. 1. Здесь  $\Delta G_{\text{T}}$  – зависимость изменения свободной энергии Гиббса от температуры:

$$\Delta G_{\text{T}} = \Delta H_{298} - T \cdot \Delta S_{298},$$

$\Delta G_{1600}$  – свободная энергия Гиббса при температуре  $T = 1600$  К, характеризующая возможность протекания реакции.

На рис. 1 показано покрытие, полученное боросилицированием образцов, на которые предварительно был нанесен шликер. Из рисунка видно, что в результате насыщения осуществляется пропитка образца диаметром 8 мм и длиной ~ 90 мм, практически, по всему объему.

Металлографический анализ выявляет три фазы: светлую, средние значения микротвердости которой составляют  $H_{0,1} = (9,6 \pm 1,5)$  ГПа; серого цвета,

имеющую губчатую структуру с микротвердостью  $H_{0,1} = (25,0 \pm 7,0)$  ГПа, и черного цвета – графит.

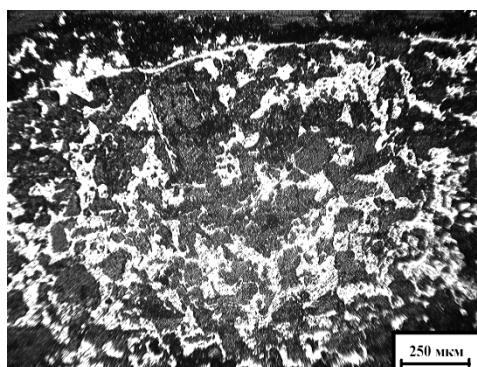


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения боросилицированного образца графита APB

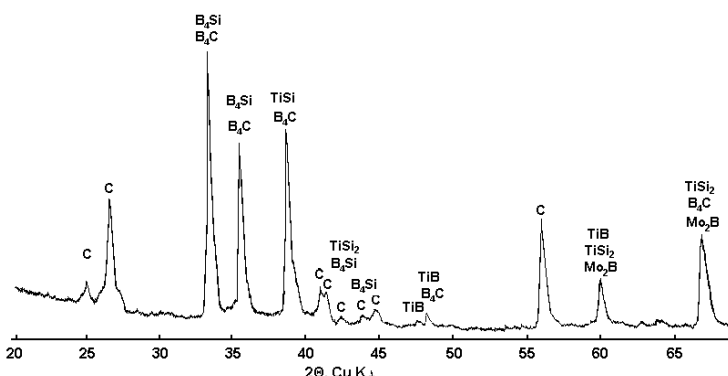


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы графита APB после боросилицирования

Рентгенографические исследования образцов проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3. Съемка проводилась в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении по схеме 9-29 с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Идентификация фазового состава покрытия проведена с использованием данных ICPDS 2000 [International Centre for Diffraction Date].

Основными фазами, установленными рентгенографически, являются (рис. 2):  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{B}_4\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{TiSi}$ ,  $\text{TiB}$ ,  $\text{Mo}_2\text{B}$ ,  $\text{TiC}$ .

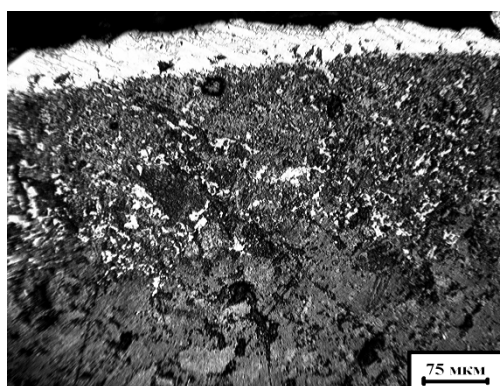


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения боросилицированного образца графита MPP

Пористость образцов графита APB после боросилицирования измеренная методом гидростатического взвешивания, существенно уменьшается по сравнению с исходными образцами графита APB. У исходного графита APB пористость составляет 21%, после нанесения указанного покрытия – 3%. Уменьшение пористости практически в 10 раз наблюдается у

боросилицированных покрытий на образцах из графита марки МПГ (поры зарастают в процессе формирования карбидного слоя). Рис. 3 демонстрирует покрытие, полученное боросилицированием графита МПГ при температуре  $T = 1600$  К. Покрытие состоит из двух слоев: барьерного слоя, препятствующего диффузии углерода и кислорода, и подслоя, обеспечивающего антикоррозионную стойкость и адгезию основы с компонентами шликера. Основными компонентами такого покрытия являются:  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{W}_2\text{B}$ ,  $\text{HfW}_2$ .

Жаростойкость защитных покрытий на углерод-углеродных материалах существенно зависит как от выбора состава и способов формирования покрытий, так и от структуры и состава исходных материалов. Результаты испытаний на жаростойкость в атмосфере в интервале температур  $1500 \dots 1900$  °С при резистивном нагреве приведены в табл. 2.

Анализируя данные таблицы, следует отметить, что стойкость образцов зависит от температуры, при которой происходят испытания. Наилучшей стойкостью обладают покрытия, содержащие бориды гафния на графите марки МПГ.

Нанесение защитных боросилицидных Мо- и Hf-покрытий на изделия из графита является эффективным способом их упрочнения, а также защиты от коррозии и уменьшения пористости. Полученные результаты можно применять не только в атомной энергетике, но и в других областях, например, в ракетно-космической технике.

Таблица 2

Жаростойкость комплексных боросилицидных покрытий на углеродных материалах

Марка графита	Состав защитного покрытия	Жаростойкость	
		Температура испытания, °С	Время до разрушения, ч
МПГ	$\text{SiC}+(\text{W},\text{Co})\text{Si}_2$	1500	21,0
МПГ	$\text{SiC}+\text{HfB}_2+\text{MoSi}_2$	1700	20,5
APB	$\text{SiC}+\text{HfB}_2+\text{MoSi}_2$	1800	8,0
APB	$\text{TiC}+\text{MoSi}_2$	1800	5,0
МПГ	$\text{SiC}+\text{TiC}+\text{HfB}_2+\text{WSi}_2$	1900	2,0

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yu-Lei Zhang, He-Jun Li, Xi-Yuan Yao, et al. Oxidation protection of C/SiC coated carbon/carbon composites with Si-Mo coating at high temperature // *Corrosion Science*. 2011, v. 53, p. 2075-2079.
2. Jian-Feng, Bo Wang, He-Jun Li, et al. A MoSi<sub>2</sub>/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites // *Corrosion Science*. 2011, v. 53, p. 834-839.
3. Yan Zhi-Qiao, Xiong Xiang, Xiao Peng, et al. A multilayer coating of dense SiC alternated with porous Si-Mo for the oxidation protection of carbon/carbon silicon carbide composites // *Carbon*. 2008, v. 46, p. 149-153.
4. Л.А. Ткаченко, А.Ю. Шаулов, А.А. Берлин. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов // *Неорганические материалы*. 2012, т. 48, №3, с. 261-271.
5. В.И. Змий, С.Г. Руденький. *Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010, 158 с.
6. В.И. Змий, С.Г. Руденький, Р.Ф. Карцев, М.Ю. Бредихин. Влияние активатора, жидких сред и СВС-процесса на получение в вакууме комплексных защитных покрытий на конструкционных материалах // *Доповіді учасників V Міжнародної конференції «Вісник» УТМ*. 2009, №1(2).

*Статья поступила в редакцию 02.12.2013 г.*

## ЖАРОСТІЙКІ КОМПЛЕКСНІ ПОКРИТТЯ НА ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛАХ

*В.І. Змій, С.Г. Руденький, В.В. Кунченко, Є.В. Тимофєєва, Ю.В. Кунченко, Р.В. Ажажа*

Розглянуто отримання жаростійких корозійних захисних покриттів на графітних матеріалах, які використовуються в якості конструкційних матеріалів атомних станцій. Покриття наносили методом вакуумного активованого насичення з використанням рідкої фази і процесу саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу (СВС). Склад покриття визначали за допомогою термодинамічного аналізу та рентгенографії. Боросиліцидні покриття зменшують пористість вуглецевих матеріалів, а також збільшують їх жаро- і корозійну стійкість.

## HEAT-RESISTANT COMPLEX COATINGS ON CARBON MATERIALS

*V.I. Zmij, S.G. Rudenky, V.V. Kunchenko, E.V. Timofeeva, Y.V. Kunchenko, R.V. Azhazha*

Heat-resistant corrosion protective coatings on carbon materials used as structural materials of nuclear power plants were prepared. The coatings were obtained by vacuum activated saturation using a liquid phase and process of high-temperature synthesis (SHS). The coatings composition was characterized by analysis of the thermodynamic and X-ray analysis. Borosilicide carbon coating materials reduce porosity and increase their heat resistance and corrosion resistance.