



---

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский  
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации  
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные  
материалы и технологии»

**III Всероссийская  
научно-техническая конференция  
«Высокотемпературные керамические  
композиционные материалы и защитные  
покрытия»**

Материалы конференции

12 апреля 2018 г.

Электронное издание

**Москва**

**2018**

УДК 666.3/.7

ББК 35.41 + 30.36

В93

*Редакционная коллегия:*

А.А. Шавнев, к.т.н., начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»; М.Л. Ваганова, к.х.н., начальник лаборатории «Керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали»; А.С. Чайникова, к.т.н., начальник сектора лаборатории «Керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали»; Ю.Е. Лебедева, к.т.н., заместитель начальника лаборатории «Керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали» по науке; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

**В93 «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия»** : материалы III Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 12 апр. 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2018. – 216 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-25-8. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Представлены доклады, посвященные разработке высокотемпературных керамических композиционных материалов и защитных покрытий нового поколения для изделий авиационной и космической техники. Основные тематические направления конференции: – современные методы получения композиционных материалов, практический опыт применения разработок тугоплавких керамических матриц, неметаллических армирующих волокон и покрытий; – исследования зависимостей между механическими свойствами композиционных материалов и их микроструктурой; – физико-химическое взаимодействие между матрицей и армирующим наполнителем; – способы повышения рабочих характеристик керамических композиционных материалов и покрытий путем применения инновационных технологических подходов.

УДК 666.3/.7

ББК 35.41 + 30.36

ISBN 978-5-905217-25-8

© ФГУП «ВИАМ», 2018

## **Организационный комитет**

(ФГУП «ВИАМ»)

### **Председатель:**

А.А. Шавнев – к.т.н., начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита».

### **Заместители председателя:**

М.Л. Ваганова – к.х.н., начальник лаборатории «Керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали».

### **Члены организационного комитета:**

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

Д.Ю. Буколов – начальник управления;

А.А. Каныгин – начальник управления;

В.Г. Дворяшин – заместитель начальника управления;

Ю.Е. Лебедева - к.т.н., зам. начальника лаборатории по науке;

Д.А. Браилко – начальник сектора;

В.А. Воронов – ведущий инженер;

И.В. Тарасов - ведущий инженер;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

И.Ю. Ширяева – инженер по маркетингу 1-й категории;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории;

## СОДЕРЖАНИЕ

**Негорючий теплоизоляционный конструкционный материал с применением новых исходных компонентов (порошковых композиций, волокон, модификаторов) и огнестойкие конструкции на его основе для защиты от пожара помещений морской техники ..... 7**

Орыщенко А.С.; Анисимов А.В.; Сударева Н.Г.; Смыслова Л.А.;  
Матвиенко Ж.В.; Конаков В.Г.

**Жаростойкое покрытие для защиты жаропрочных никелевых сплавов, формируемое при температурах, близких к рабочим..... 26**

Денисова В.С.; Солнцев С.С.; Розененкова В.А.; Деев И.С.; Лонский С.Л.;  
Гаврилов С.В.

**Нанесение высокотемпературных керамических покрытий методом плазменного напыления суспензий и растворов прекурсоров..... 36**

Гуляев И.П.; Кузьмин В.И.; Корниенко Е.Е.

**Получение и свойства триботехнической керамики на основе нитрида кремния..... 45**

Беляченков И.О.; Щеголева Н.Е.; Чайникова А.С.; Голубев Н.В.

**Структура и свойства высокопористых керамических материалов на основе оксида алюминия ..... 56**

Бучилин Н.В.; Бабашов В.Г.

**Разработка технологии получения сфероидального порошкового материала на основе  $ZrO_2$  стабилизированного  $CaO$ ..... 68**

Кобзев В.Г.; Паничев Е.В.

**Влияние добавок нанопорошка на свойства керамики из карбида кремния ..... 77**

Непечатов Ю.К.; Богаев А.А.; Медведко О.В.; Хасанов О.Л.; Двилис Э.С.

**Исследование межфазных границ в композиционных материалах с Nb матрицей, армированных монокристаллическими волокнами  $\alpha$ - $Al_2O_3$  ..... 94**

Паэгле С.В.; Купцов Р.С.; Свистунов В.И.

**Жаропрочные высокоэнтропийные сплавы ..... 106**

Трофименко Н.Н.

**Исследование защитного действия покрытия на основе иттрийалюмосиликатной системы на карбидокремниевом материале при температуре до  $1600^\circ C$  ..... 114**

Воронов В.А.; Лебедева Ю.Е.; Сорокин О.Ю.; Артеменко Н.И.; Заводов А.В.

**Формирование керамических покрытий на углеродных волокнах с использованием поликарбосилана, олиговинилсилазана и роливсана ..... 131**

Хасков М.А.; Шестаков А.М.; Сорокин О.Ю.; Гуляев А.И.; Давыдова Е.А.; Сульянова Е.А.; Валуева М.И.; Зеленина И.В.; Синяков С.Д.

**Закономерности фазообразования и разрушения при высокотемпературном окислении диффузионных и диффузионно-шликерных покрытий систем C-Ti-Si и C-Ti-Mo-Si на углеродных материалах ..... 145**

Касаткин А.В.; Андриюшин С.Г.; Матвеев И.В.

**Локальные дефекты модуля и интенсивность диссипативных процессов в полидисперсной керамике на основе муллита ..... 148**

Ломовской В.А.; Ломовская Н.Ю.; Бабашов В.Г.; Балинова Ю.А.; Ивахненко Ю.А.

**Синтез карбосилицида титана методом SPS и его окислительная стойкость ..... 150**

Севостьянов Н.В.; Ефимочкин И.Ю.

**Изготовление с использованием золь-гель технологии ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC и изучение их поведения в дозвуковом потоке диссоциированного воздуха ..... 165**

Симоненко Е.П.; Симоненко Н.П.; Гордеев А.Н.; Колесников А.Ф.;  
Севастьянов В.Г.; Кузнецов Н.Т.

**Особенности оценки твердофазных реакций на границе раздела Ti-SiC в волокнистых композиционных материалах ..... 179**

Сидоров Д.В.; Серпова В.М.

**Структура и свойства порошковых сплавов на основе молибдена, полученных электроимпульсным плазменным спеканием ..... 188**

Батиенков Р.В.; Ефимочкин И.Ю.; Большакова А.Н.; Худнев А.А.

**Термостойкий керамический композиционный материал на основе нитрида бора..... 196**

Качаев А.А.; Ваганова М.Л.; Прокофьев В.А.; Головкин Г.Н.

**Перспективы применения керамических и стеклокерамических материалов, защитных покрытий в авиационной технике.....205**

Шавнев А.А.

УДК 666.3/.7

**Негорючий теплоизоляционный конструкционный материал с применением новых исходных компонентов (порошковых композиций, волокон, модификаторов) и огнестойкие конструкции на его основе для защиты от пожара помещений морской техники**

Орыщенко А.С.<sup>1</sup>; Анисимов А.В.<sup>1</sup>; Сударева Н.Г.<sup>1</sup>; Смылова Л.А.<sup>1</sup>;  
Матвиенко Ж.В.<sup>1</sup>; Конаков В.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Санкт-Петербург*

***Аннотация:***

*Представлены результаты разработки нового негорючего теплоизоляционного конструкционного материала, обладающего высокой огнестойкостью и прочностью, однородной структурой, обеспечивающей стабильные характеристики.*

***Ключевые слова:***

*теплоизоляционный конструкционный материал*

Задача создания нового теплозвукоизоляционного материала на основе пористой керамики для конструкционно-отделочных панелей для ненагруженных корпусных конструкций является в настоящее время очень актуальной, в первую очередь, в связи с отсутствием отечественных материалов, обеспечивающих необходимую огнестойкость панелей при отсутствии выделяющихся при высоких температурах токсичных газов.

Применение технологий, имеющих в своей основе материалы на основе пористой керамики, могло бы решить проблему создания негорючих материалов с требуемыми механическими характеристиками (разрушающее напряжение на изгиб и сжатие – не менее 30 МПа); плотностью  $\sim 1100 \text{ кг/м}^3$  и менее и требуемыми санитарно-химическими показателями, отвечающими требованиям безопасности для окружающей среды и обитаемых объектов.

При определении приоритетов в создании нового теплозвукоизоляционного огнестойкого материала на основе пористой керамики были поставлены следующие задачи:

Создаваемые материалы на основе пористой керамики должны быть использованы в конструкциях, имеющих огнестойкость типа В-15 и более (классификация огнестойкости в соответствии с требованиями Кодекса ПИО-2010).

Плотность материала не должна превышать  $1100 \text{ кг/м}^3$ .

Разрушающее напряжение при сжатии должно быть не менее 3,5-4 МПа, при изгибе – не менее 22 МПа.

Разрабатываемый материал должен сохранять свои эксплуатационные свойства в температурном интервале от  $-50$  до  $+50^\circ\text{C}$ .

Разрабатываемый материал должен сохранять свои эксплуатационные свойства при комплексном воздействии температуры  $35^\circ\text{C}$  и влажности воздуха до 98%;

Срок службы конструкционно-отделочного материала должен быть не менее 20 лет.

Процессы изготовления и эксплуатация разрабатываемого конструкционно-отделочного материала должны обеспечить экологическую безопасность в соответствии с требованиями по безопасности для окружающей среды и обитаемых объектов.

При изготовлении материала должны быть использованы сырье и материалы отечественного производства.



## **Разработка оптимального состава нового материала на основе пористой керамики и технологического процесса изготовления опытных образцов**

При разработке материала на основе пористой керамики были учтены технологические решения, получившие свое воплощение в ряде заявок и патентов РФ в области создания огнестойких и теплостойких материалов [1–5]. В качестве основы лабораторных образцов были выбраны базальтовые волокна (по типу БСТВ по ГОСТ 4640-93). Данные волокна имеют температурный диапазон эксплуатации  $-259^{\circ}$  до  $+900^{\circ}\text{C}$ , что делает их выбор вполне логичным, к тому же при нагреве базальтовых волокон не отмечается существенных выбросов токсичных веществ.

В качестве связующего была выбрана смесь из фосфатного связующего ФОСКОН 303 (ГОСТ 2149-144-10964029-2001 с изм. 1, 2) и порошкообразного наполнителя, представляющего собой смесь порошков карбида кремния ( $\text{SiC}$ , порошок по ГОСТ 26327-84), волластонита (например, ВП-25 по ТУ 57-26-01-50889697-1) и оксида меди ( $\text{CuO}$ , по ТУ 6-09-765-85).

Эта же смесь порошков и фосфатное связующее частично использовались в качестве добавки в базальтовое волокно для придания конечному материалу требуемых прочностных характеристик в ходе изготовления лабораторных образцов для испытаний.

Однако, как свидетельствует анализ имеющейся литературы, плотность такого рода материалов обычно довольно высока; даже несмотря на достаточно высокую пористость материала, закладываемую в процессе изготовления. Для понижения плотности материала до величин, требуемых для разрабатываемого материала, было принято решение использовать при изготовлении образцов микростеклосферы. Отметим, что такое решение было частично использовано в материале, описанном в патенте [5], однако, основной состав керамики там принципиально иной. В качестве достаточно дешевого, но в то же время весьма однородного по своим базовым

характеристикам материала, было рекомендовано использовать микростеклосферы марки МС-ВП-А9, ТН 6-48-91-92; согласно сертификату изготовителя, они имели следующие фактические свойства: влажность ~ 0.1%, прочность 85 кг/см<sup>2</sup>, плотность 0.31 г/см<sup>3</sup>, коэффициент заполнения объема – 68%.

Одной из важнейших задач при разработке теплозвукоизоляционного материала на основе пористой керамики было обеспечение требуемой прочности образцов. Как показал опыт работ по созданию ряда спецкерамик, одним из наиболее эффективных способов повышения прочности керамики является применение в качестве связующего материала Альфабонд 300 (материал производства фирмы Alcoa World Chemicals), содержащего 88 масс. % оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при минимальном содержании оксидов кальция, натрия и кремния (CaO <0.1%, Na<sub>2</sub>O <0.6%, SiO<sub>2</sub> <0.3%) и ряда добавок, являющихся коммерческим секретом фирмы Alcoa.

Следует отметить, что данное связующее было специально разработано для высокотемпературных применений и гарантирует существенную стойкость при повышенных температурах.

В результате проведенных исследований была разработана композиция ОМПК-М для изготовления экспериментальных образцов материала на основе пористой керамики, в состав которой входили следующие компоненты:

- микротонкое базальтовое волокно - 43 масс. %;
- ультратонкое базальтовое волокно- 43 масс. %;
- порошкообразный наполнитель - 4 масс. %;
- модификатор Альфабонд 300 - 4 масс. %;
- микростеклосферы - 4 масс. %;
- ФОСКОН 303 – 2 масс. %.

Был разработан технологический процесс изготовления экспериментальных образцов этой модификации (ОМПК-М), состоящий из двух этапов.

На первом этапе процесса проводилась подготовка сырья, которая включала в себя:

Базальтовое волокно двух типов: микротонкое, с диаметром волокон 0,5–0,6 микрометра, и ультратонкое, с диаметром волокна 0,6–1 микрометр, резалось в ролле (по типу ролл РМ В-5, РМ ВЦ5, РМВ8-1, и т.п., используемых в бумажной промышленности) при режиме резки, обеспечивающем конечное отношение диаметра волокна к его длине – для микротонкого волокна 1:1000, для ультратонкого 1: 10 000;

В связи с наличием неволокнистых включений в базальтовое волокно, имеющих характерные размеры более 0,25 мм (так называемых «корольков», по данным сертификата производителя – менее 20 масс. %), оба типа волокон отделяли от «королька» флотацией в пропеллерной мешалке;

Микростеклосферы сушились в вакуумном сушильном шкафу (типа ШСВ-65) в течение 3 часов при 130°C и остаточном давлении  $10^{-2}$  атм.;

Производился совместный помол компонентов наполнителя в соотношении: карбид кремния – 95 масс. %, волластонит – 4 масс. %, оксид меди – 1 масс. %. Помол компонентов производился до достижения среднего размера частиц наполнителя порядка 1–2 мкм.

Связующее-модификатор Альфабонд 300 подготавливался к использованию в соответствии с инструкцией по применению материала.

На втором этапе технологического процесса производилось смешение и формование образцов по следующей схеме:

Смешение компонентов проводилось в лопастной мешалке. Во всех случаях массовая доля воды в мешалке составляла 95 масс. %, в которую добавляли 5 масс. % шихты.

Полученная пульпа размешивалась в течение двух часов при скорости вращения 6-100 оборотов в минуту.

Полученные таким образом материалы отливались на вакуумную форму, после отливки производилась откачка вакуумной формы в течение 30 минут при остаточном вакууме  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  атм.

Последней стадией процесса являлась сушка и термообработка заготовок, включая обработку торцов лабораторных образцов. Для этого:

Панели сушились в вакуумном сушильном шкафу (по типу ШСВ-65) при температуре 105–110°C. Нагрев шкафа производили со скоростью 2°C в минуту до достижения требуемой температуры, сушка заготовок продолжалась 20 часов при остаточном вакууме  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  атм., после чего заготовки остывали вместе с печью.

Высушенные лабораторные образцы ОМПК-М подвергали термообработке в муфельной печи. Нагрев печи до температуры 500°C вели со скоростью нагрева 2°C в минуту; при достижении температуры термообработки проводилась выдержка в течение 20 часов; после окончания термообработки заготовки остывали вместе с печью.

Торцы остывших до комнатной температуры заготовок обрабатывали для придания дополнительной прочности и гидрофобизации. Для этого приготавливали смесь из 90 масс. % порошка наполнителя, состав которого был подробно рассмотрен выше, и 10 масс. % фосфатного связующего ФОСКОН 303. Смесь тщательно перемешивали до однородного состояния и вручную (кисточкой) в два слоя тщательно промазывали торцы пластин.

Заготовки с обработанными торцами выдерживали при комнатной температуре в течение 2-х часов, после чего проводили окончательную термообработку заготовки в муфельной печи. Для этого заготовки размещались в печи и прогревались до 350°C при скорости нагрева 4°C, при достижении требуемой температуры проводилась выдержка в течение 3-х часов, после чего заготовки остывали вместе с печью.

## **2. Проведение испытаний изготовленных лабораторных образцов материала ОМПК-М**

Для определения соответствия показателей изготовленных образцов предъявляемым к ним требованиям следующая программа испытания образцов:

Визуальный осмотр образцов. Целью осмотра являлось выявление наличия крупных (видимых невооруженным глазом) трещин с характерными размерами более 0,1 мм, макровключений с аналогичными характерными размерами и существенных дефектов поверхности (ямки, граней и т.п.).

Исследование методом оптической микроскопии в отраженном свете при увеличении  $\times 90$ . Результатами данного исследования должна быть информация о наличии микротрещин и микродефектов с характерными размерами менее 0,1 мм и однородности структуры материала.

3. Термогравиметрический анализ методом дифференциального термического анализа в интервале температур 25–900°C с целью определения термической стойкости материала, в том числе исследование потерь веса при нагреве, характеризующих увлажняемость материала и способность его испарять легколетучие вещества, в том числе токсичные.

4. Рентгенофазовый анализ с целью определения однородности фазового состава материала и выявления эффекта термообработки на состав материала.

### **2.1 Визуальный осмотр**

Визуальный осмотр изготовленных образцов материала ОМПК-М показал вполне удовлетворительное качество как поверхности пластин, так и их торцов, обработанных составом ФОСКОН 303 с целью упрочнения и гидрофобизации. Как видно на фотографиях, приведенных на рисунке 1, на

поверхности и торцах пластин отсутствуют макротрещины и включения, поверхность выглядит достаточно гладкой.

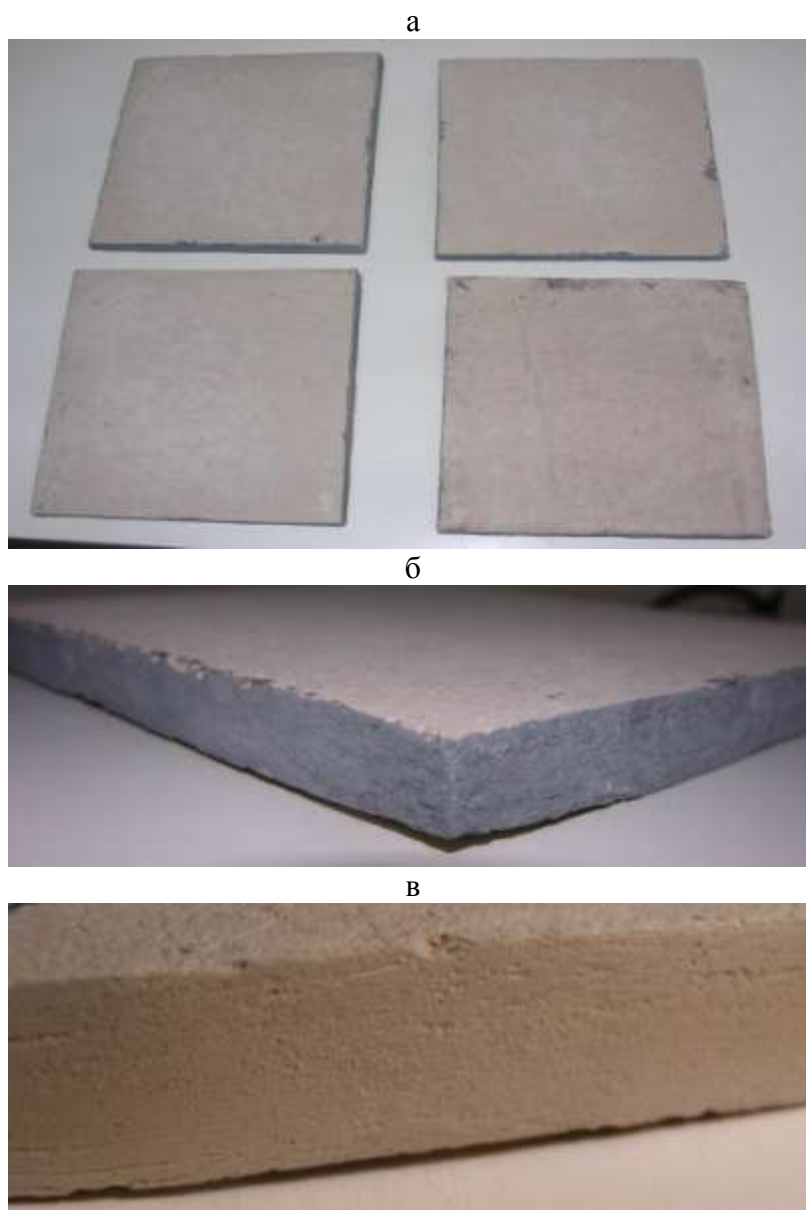


Рис. 1 – Фотография образцов пластин материала ОМПК-М, размер пластин 250×250 мм: (а) – поверхность изготовленных пластин, (б) - участок торца пластины, обработанный гидрофобизатором, (в) – фотография среза (внутренней части) пластины

## 2.2 Исследование пластин методом оптической микроскопии.

Исследование материала методом оптической микроскопии проводилось на оптическом микроскопе БИОЛАМ в отраженном свете при увеличении  $\times 15$  и  $\times 90$ . Результаты исследования приведены на рисунке 2.

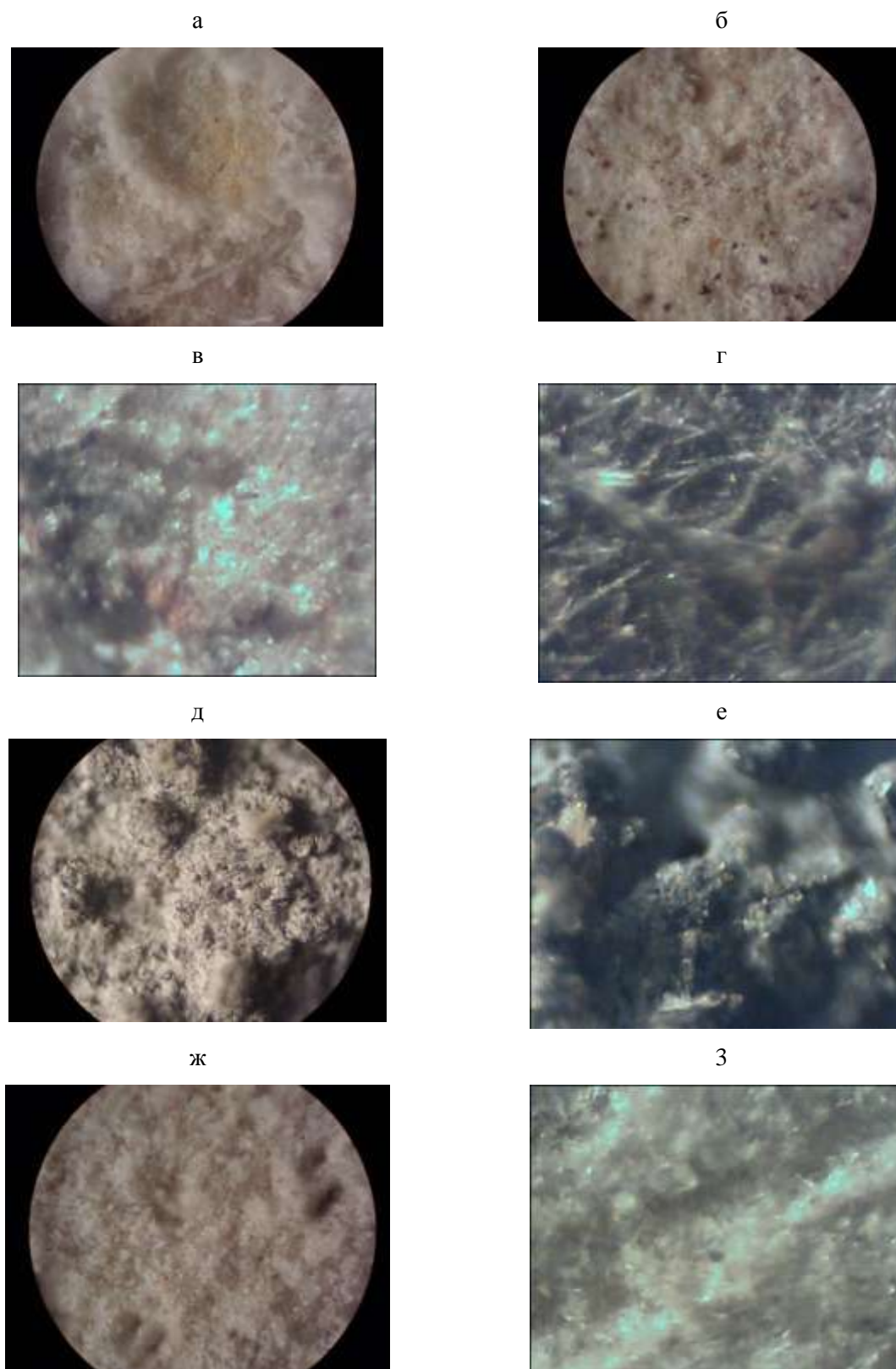


Рис. 2 – Микрофотографии образца пластины материала ОМПК-М в отраженном свете (микроскоп БИОЛАМ, ЛОМО): (а) и (б) – поверхность изготовленных пластин, увеличение  $\times 15$ ; (в) и (г) – участки, изображенные на (а) и (б), соответственно, при увеличении  $\times 90$ ; (д) и (е) – гидрофобизированный торец пластины, увеличение  $\times 15$  и  $\times 90$ , соответственно; (ж) и (з) – разрез (внутренняя часть) пластины, увеличение  $\times 15$  и  $\times 90$ , соответственно.

Анализ представленных данных показывает, что микрофотосъемка, проведенная с использованием микроскопа БИОЛАМ в отраженном свете при увеличении  $\times 15$  и  $\times 90$ , подтвердила высокую степень однородности материала ОМПК-М и отсутствие как на поверхности, так и в толще пластины микротрещин и микровключений.

### **2.3 Термогравиметрический анализ методом дифференциального термического анализа в интервале температур 25-900°C**

Исследование проводилось на дериватографе “Derivatograph Q-1500 D” венгерской фирмы MOM в интервале температур 25–900°C при нагревании со скоростью 10 К/мин.

Результаты исследования цельного кусочка материала пластины ОМПК-М (красная линия) и порошка, полученного при истирании кусочка пластины в фарфоровой ступке (синяя линия) приведены на рисунке 3.

Результаты исследования показывают, что потеря массы образца не превышала 3% при стабильном поведении образцов. Этот факт свидетельствует о том, что при высокотемпературном нагреве до 900°C испарение образцов практически не происходит, материал стабилен, не выделяет токсичных газов и соответствует по огнестойкости предъявляемым требованиям.



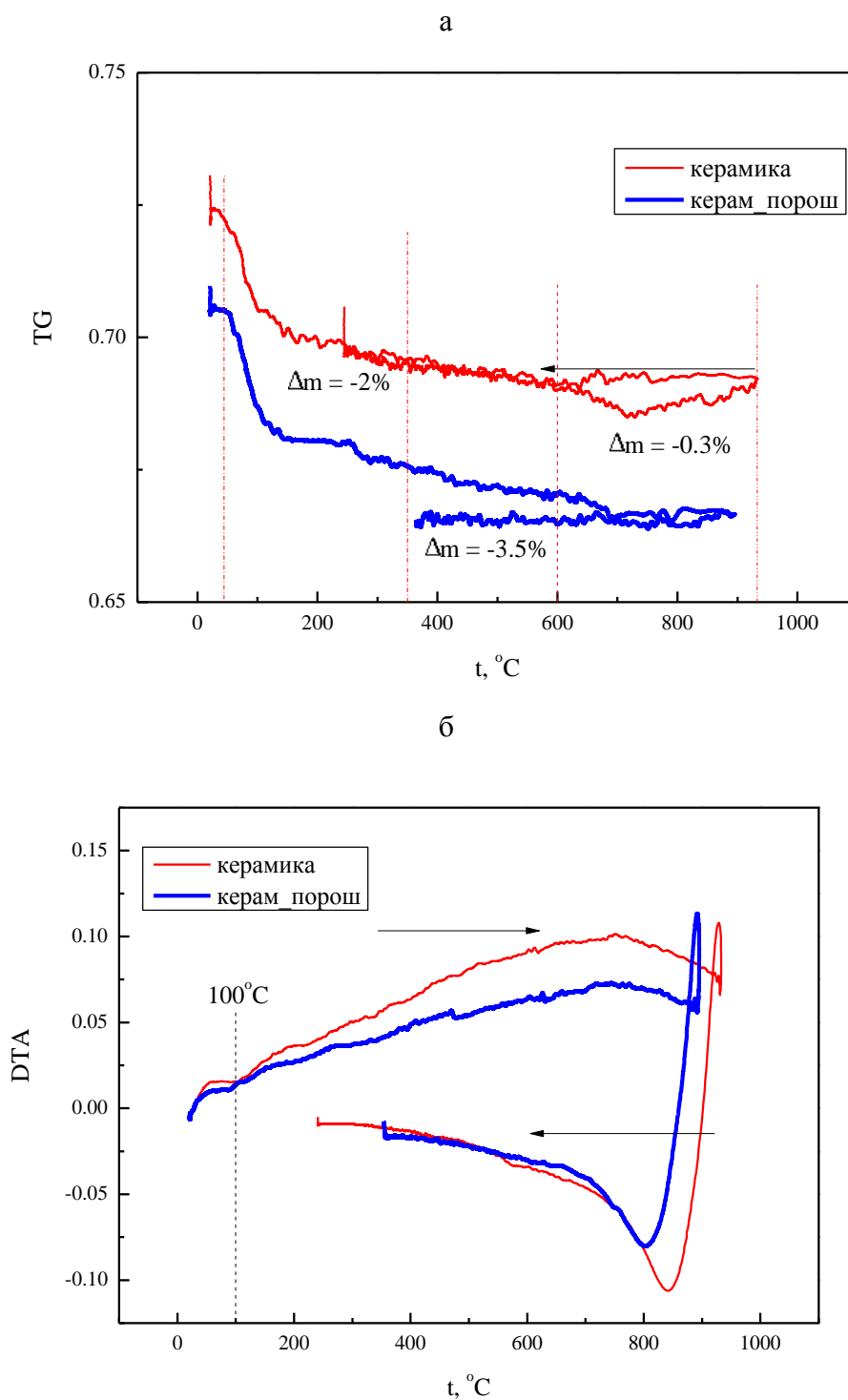


Рис. 3 – Кривые термогравиметрического анализа материала ОМПК-М, (а) – термограмма ДТА, (б) – термограмма TG

## 2.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ был проведен с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000, результаты исследований представлены на рисунках 4–6.

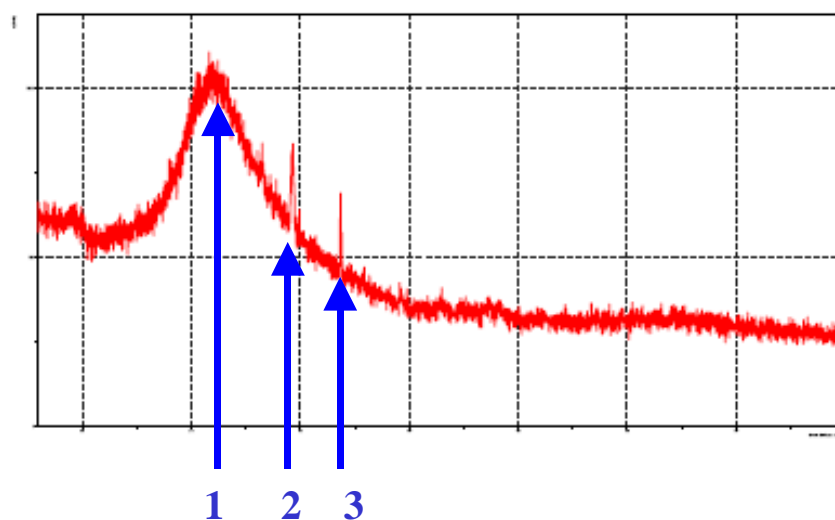


Рис. 4 – Рентгенофазовый анализ порошка, полученного при размоле внутренней части материала ОМПК-М

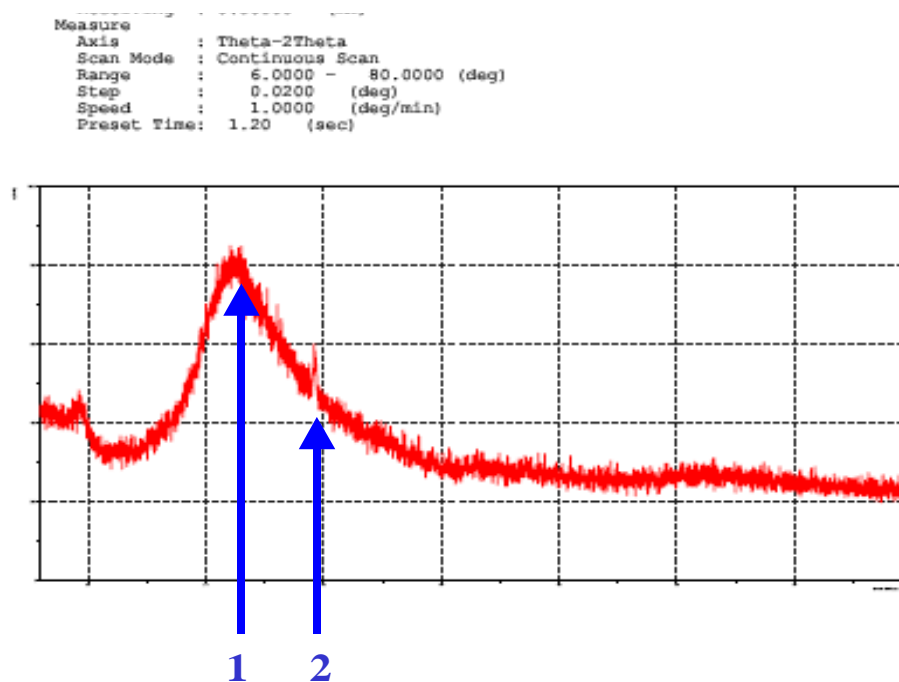


Рис. 5 – Рентгенофазовый анализ порошка, полученного при размоле части пластины материала ОМПК-М содержащей гидрофобизированный торец

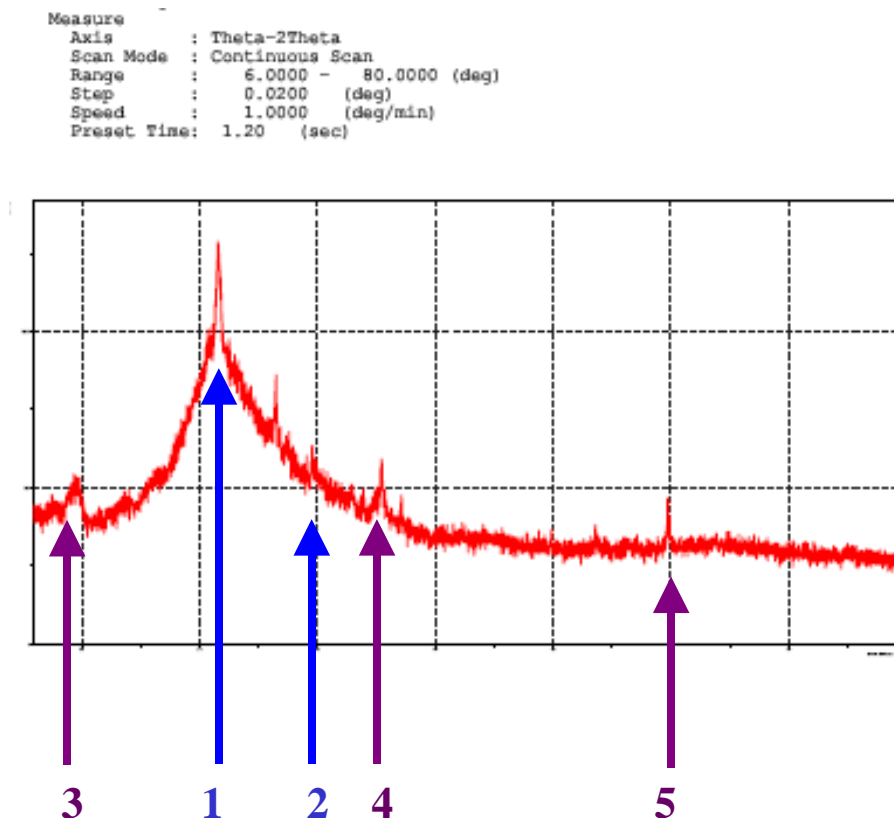


Рис. 6 – Рентгенофазовый анализ порошка, полученного при размоле части пластины материала ОМПК-М, подвергнутой нагреву до 900°C

На рисунке 4 приведены результаты рентгенофазового анализа порошка, полученного при размоле внутренней части материала ОМПК-М. На рисунке 5 – анализ порошка, полученного при размоле образца, в состав которого входил гидрофобизированный торец пластины. На рисунке 6 – результаты рентгенофазового анализа материала ОМПК-М, подвергнутого воздействию температуры до 900°C. Во всех случаях основная часть материала – это аморфная составляющая (пик 1 на рисунках 4–6), основу которой составляют базальтовые волокна.

Отсутствие ярко выраженных фаз в материале ОМПК-М подтверждает его хорошую однородность, что позволяет надеяться на существенную однородность и механических свойств материала. Отчетливый пик, обозначенный как 2 на рисунке 4, соответствует кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ), его наличие, скорее всего, связано с составом базальтового волокна. Несмотря на

то, что методика рентгенофазового анализа позволяет только качественно оценить весовое содержание отдельных фаз в материале, тем не менее, можно заключить, что доля кальцита в материале ОМПК-М относительно невелика. Однако, если наличие данной фазы будет оказывать негативное влияние на механические свойства материала, очевидным путем устранения такого эффекта будет использование базальтовых волокон повышенной чистоты. Пик, обозначенный как 3 на рисунке 4 сопоставить с какой-либо определенной фазой не удалось, однако следует отметить, что данная примесь присутствует в материале в исчезающе малых количествах.

Как видно из сравнения рисунков 4 и 5, состав образцов практически идентичен. Как и в случае внутренней части пластины (см. рисунок 4), основной частью образца является аморфная составляющая (пик 1 на рисунке 5); наличие гидрофобизирующей и упрочняющей торцы пленки на основе порошка-наполнителя и фосфатного связующего не оказало существенного влияния на фазовый состав образца. Это обусловлено тем, что толщина гидрофобизирующей пленки пренебрежимо мала по сравнению с основной толщиной материала. С другой стороны, все составляющие гидрофобизирующей пленки входят в состав основной фазы материала.

Как и в случае порошка, полученного при размолу куска из внутренней части пластины, в данном образце также присутствует кальцит ( $\text{CaCO}_3$  – пик 2 на рисунке 5), его относительная доля, скорее всего, невелика. Его наличие во всех частях образца подтверждает гипотезу о его присутствии в исходных базальтовых волокнах. Отметим, что ранее отмеченная неизвестная фаза в данном образце отсутствует, что, наряду с относительно небольшим количеством этой фазы в ранее рассмотренном образце (см. рисунок 4), позволяет сделать предположение о случайном загрязнении образца; однако для подтверждения этой гипотезы необходимо провести более тщательное изучение достаточного количества составов.

Рисунок 6 представляет собой результаты рентгенофазового анализа образца материала ОМПК-М, подвергнутого нагреву до температуры 900°C, скорость нагрева составляла 10°C/мин. Как видно из сравнения этих результатов с представленными на рисунках 4 и 5, аморфная составляющая по-прежнему является основной, однако степень кристаллизации несколько увеличилась. Помимо ранее отмеченных пиков 1 и 2, в спектре отмечены пики, соответствующие ранее не наблюдавшимся фазам (пики 3-5 на рисунке 6). Эти данные однозначно свидетельствуют о присутствии в материале диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) и, возможно, алюмофосфатного компонента  $\text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Диоксид кремния однозначно может быть отождествлен с процессом перекристаллизации микростеклосфер; карбид кремния входит в качестве составляющего в порошок наполнитель как в основной массе образца, так и в гидрофобизирующее покрытие торца, появление алюмофосфатов может быть результатом взаимодействия связующих – модификатора Альфабонд 300, содержащего оксид алюминия и фосфатного связующего ФОСКОН 303.

Важным результатом данного эксперимента явилось подтверждение несущественных изменений в структуре материала ОМПК-М в результате нагрева до 900°C, что подтверждает хорошую огнестойкость материала.

Одним из направлений исследований были проведены работы по модификации базового варианта ОМПК-М с целью повышения прочностных характеристик без существенных изменений технологического процесса производства.

С этой целью были разработаны модификации материала следующего состава.

ОМПК-М1 – материал на основе базальтового волокна с увеличенным содержанием микростеклосфер, дополнительно упрочнен золев поликремниевой кислоты. Материал изготовлен на основе базового варианта ОМПК-М с микростеклосферами марки МС-ВП-А9, ТН 6-48-91-92, их

содержание в конечном продукте было увеличено на 25%, то есть до 5 масс. % за счет уменьшения весовых долей микротонкого базальтового волокна до 44,5 масс. % и ультратонкого базальтового волокна – до 44,5 масс. %. Упрочнение материала производилось путем двукратной пропитки золев поликремниевой кислоты.

ОМПК-М2 – материал на основе базальтового волокна, дополнительно упрочнен фосфатным связующим Фоскон 303. Состав материала полностью соответствовал базовому составу ОМПК-М, материал был упрочнен фосфатным связующим «Фоскон-303» путем двукратной пропитки.

ОМПК-М3 – материал на основе базальтового волокна с добавкой базальтовой чешуи, дополнительно упрочнен золев поликремниевой кислоты. Для изготовления материала использовался модифицированный состав материала ОМПК-М, для чего в состав шихты были введены базальтовые чешуйки, в результате чего состав материала был следующим: микротонкое базальтовое волокно – 41,5 масс. %, ультратонкое базальтовое волокно – 41,5 масс. %, базальтовая чешуя – 5 масс. %, наполнитель – 4 масс. %, Альфабонд 300 - 4 масс. %, микростеклосферы – 4 масс. % и «ФОСКОН 303». Материал был двукратно упрочнен золев поликремниевой кислоты.

ОМПК-М4 – материал на основе базальтового волокна с добавками волластонита дополнительно упрочнен фосфатным связующим Фоскон 303. Для изготовления материала использовался модифицированный состав материала ОМПК-М, для чего в состав шихты был введен волластонит– ВП-25 (ТУ 5726-001-50889697-01 ВП-25) в количестве 5 масс. %, в результате чего состав материала был следующим: микротонкое базальтовое волокно – 41,5 масс. %, ультратонкое базальтовое волокно – 41,5 масс. %, волластонит – ВП-25 – 5 масс. %, наполнитель – 4 масс. %, Альфабонд 300 - 4 масс. %, микростеклосферы – 4 масс. % и «ФОСКОН 303». Материал был двукратно упрочнен фосфатным связующим «Фоскон-303».

Прочностные испытания изготовленных материалов были проведены в ООО «Центр Бойко». По результатам испытаний было показано, что наилучшие прочностные качества, а именно: среднее значение предела разрушения на сжатие в 24,02 МПа было показано для материала ОМПК-М1. Результаты измерений приведены в Таблице 1.

Отметим, что для большинства образцов (за исключением двух) полученные значения были выше 25 МПа, что позволяет надеяться на то, что при улучшении однородности материала значения прочностных характеристик будут еще выше.

Таблица 1

Результаты прочностных испытаний материала ОМПК-М1 на сжатие

№ образца	длина, мм	ширина, мм	площадь, мм <sup>2</sup>	$\sigma_{сж}$ , МПа
1	20,4	20,31	414,32	17,94
2	20,13	20,07	404,01	25,09
3	20,1	19,98	401,60	15,14
4	20,47	29,37	416,97	26,74
5	19,77	20,4	403,31	28,48
6	20,39	20,14	410,65	28,79
7	20,43	19,76	403,7	25,94
			среднее	24,02

В связи с полученными результатами было принято решение в качестве состава для конечных испытаний остановиться на составе ОМПК-М1. Это связано с тем, что в данном случае изменения состава ОМПК-М минимальны, в то время как прочностные характеристики материала максимальны. Дополнительным преимуществом такого выбора является отсутствие необходимости введения в состав материала дополнительных, по сравнению с базовым составом, компонентов – базальтовых чешуек или волластонита.

На основе этого состава были изготовлены панели, имитирующие судовые переборки, для испытаний на огнестойкость в условиях стандартного пожара в соответствии с Международным кодексом процедур огневых испытаний.

Результаты испытаний показали высокую огнестойкость, соответствующую классу А-30 в соответствии с Правилами Морского Регистра судостроения, которая позволяет обеспечить эвакуацию личного состава в случае возникновения пожара.

### **Заключение**

Проведенные исследования, выполненные в содружестве с ООО НТЦ «Стекло и керамика» и ООО «Центр Бойко», позволили создать негорючий теплоизоляционный конструкционный материал, обладающий высокой огнестойкостью и прочностью, однородной структурой, обеспечивающей стабильные характеристики.

Состав материала ОППК-М и его модификации защищены патентом на изобретение № 2424021.

Полученные результаты позволили создать научно-технический задел для дальнейших исследований по совершенствованию свойств материалов на основе пористой керамики и технологии их изготовления.

Разработанный материал в перспективе может быть использован не только в судостроении, а также в качестве конструкционного материала в других отраслях промышленности.

### **Литература**

1. Огнетеплозащитный материал, заявка на изобретение №95110986/12 от 27.05.1998, авторы Харченко Е.Ф., Архипова И.Е., Атаманов С.Ю., Сорокина В.А., Долгов С.Н., Нечахин Н.В, Заявитель Закрытое акционерное общество "Центр высокопрочных материалов Армированные композиты».

2. Гибкий огнестойкий и теплостойкий материал и изделие из него, заявка на изобретение №94041953/12 от 10.07.1996, Артур Ричард Хоррокс, Субаш Чандер Ананд, Барри Джейкман Хилл [GB], Заявитель Бритиш Текнолоджи ГРУП Лтд. (GB).



3. Теплозащитный экран, в частности для конструктивных элементов газотурбинных установок, заявка на изобретение 99100095/06 от 27.10.2000 Вальц Гюнтер, Кляйнфельд Йенс, Францхельд Роберт, Нойгебауэр Хельмут, заявитель Сименс Акциенгезелльшафт (DE).

4. Гибкий огнестойкий и теплостойкий материал и защитный экран на его основе, патент РФ №2143634 от 17.11.1998, авторы Суханов А.В., Гаращенко А.Н., Зубков А.В., Казаченко А.Н., Сочевец О.Н., Щелкунов В.И., Страхов В.Л.

5. Система, содержащая негорючие, усиленные легкие панели из цементирующих материалов и металлическую раму, предназначенная для противопожарной стены и других огнестойких сборочных узлов, заявка на изобретение № 2007132170/03 от 23.01.2006, авторы Тониан Тимоти Д., Аллетт Джеймс М., Рейчерты Джеймс Е., заявитель Юнайтед Стэйтс Джипсум Компани.

УДК 629.7.023.224

## **Жаростойкое покрытие для защиты жаропрочных никелевых сплавов, формируемое при температурах, близких к рабочим**

Денисова В.С.<sup>1</sup>; Солнцев С.С.<sup>1</sup>, д.т.н.; Розененкова В.А.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Деев И.С.<sup>1</sup>, к.т.н.; Лонский С.Л.<sup>1</sup>, Гаврилов С.В.<sup>1</sup>

[lab13@viam.ru](mailto:lab13@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### **Аннотация:**

*Представлены результаты разработок в области создания жаростойких стеклокерамических покрытий для защиты свариваемых жаропрочных никелевых сплавов авиационного назначения в условиях эксплуатации при температурах вплоть до 1250°C. Преимуществом разработанных покрытий является возможность их формирования при температурах, близких к рабочим, в отличие от традиционных эмалевых покрытий, обжиг которых проводят при температурах на 200-300°C выше рабочей. Данное преимущество позволяет проводить обжиг покрытий для защиты деталей из новых высокожаропрочных никелевых сплавов и исключить их разупрочнение и деформацию при обжиге.*

### **Ключевые слова:**

*стекло, покрытие, никелевые сплавы, защита, высокотемпературная газовая коррозия, тетраборид кремния*

## Введение

Свойства материалов, используемых в конструкции летательных аппаратов, являются одним из основных прогрессирующих факторов авиастроения. Для конструкций турбин, камер сгорания, форсажных камер и других деталей газотурбинных двигателей применяются современные комплекснолегированные жаростойкие сплавы с высокими температурами эксплуатации. Так как данные сплавы при эксплуатации подвергаются агрессивному действию высокотемпературных газовых потоков, то необходимо обеспечить надёжность работы в конструкции авиационной военной и гражданской техники.

Разработаны и внедрены в эксплуатацию жаростойкие эмалевые покрытия для деталей камер сгорания ГТД. Данные покрытия экранируют окисление и защищают детали от действия агрессивных сред и высокотемпературной газовой коррозии. Жаростойкие эмалевые покрытия формируют при температуре на 200–300°C выше рабочей, что позволяет получить беспористый сплошной защитный слой покрытия. Постоянно растущие требования авиастроения, в частности, увеличение рабочих температур покрытий, приводят к тому, что жаростойкие эмали типа ЭВК, работающие при температуре до 1000°C, уже не являются работоспособными. Следовательно, существует необходимость в разработке новых жаростойких покрытий с повышенной рабочей температурой. Создание таких покрытий автоматически ставит задачу снижения температуры обжига в связи с тем, что обжиг при температурах от 1400°C и выше не рекомендуется из-за коробления и разупрочнения тонкостенных деталей из сталей и никелевых сплавов при высоких температурах.

Целью работы является поиск возможных путей получения жаростойких покрытий путём реализации эффекта реакционного отверждения составов в системе  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Разработка жаростойких реакционноотверждаемых покрытий позволяет решить проблему разупрочнения и коробления деталей при высоких температурах обжига. Общая тугоплавкость покрытия обеспечивается за счёт использования

стеклофритт в системе  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , а введение неоксидных тугоплавких соединений, в первую очередь, боридов, позволяет снизить температуру обжига эмалей.

### Материалы и методы исследования

Шликеры исследуемых покрытий готовили на основе многокомпонентных фритт системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и тетраборида кремния, который вводили в количестве 5% масс. Стёкла (фритты) системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  изготавливали в горшковых печах в условиях серийного стекловаренного производства. Внешний вид фритт приведён на рисунке 1. Тетраборид кремния  $\text{SiB}_4$  синтезировали по разработанной в ФГУП «ВИАМ» технологии с последующим контролем качества на соответствие техническим условиям.



Рис. 1 – Внешний вид стекл (фритт) системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

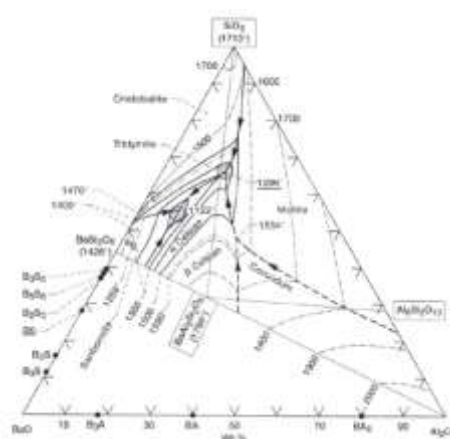


Рис. 2 – Диаграмма состояния системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Стеклокерамические покрытия получали по шликерно-обжиговой технологии. Суспензии покрытий изготавливали путём совместного размола исходных компонентов в фарфоровых барабанах ёмкостью 2 л на валковых мельницах. Вязкость суспензий определяли с помощью вискозиметра ВЗ-246 согласно ГОСТ 8420-74, п. 3.2. Подготовку поверхности металла осуществляли путём опескоструивания электрокорундом белым марки 25А.

Обжиг образцов с покрытиями проводили в камерной печи в окислительной атмосфере при температурах, близких к рабочим.

В работе были применены следующие методы исследования: определение размера частиц по дифракции лазерного излучения (анализатор Analysette 22 NanoTec, MicroTec фирмы Fritsch) для выявления оптимальной длительности размола, синхронный термический анализ на приборе STA 449 C Jupiter, Netzsch, высокотемпературную дилатометрию с помощью прибора марки DIL 402 PC, Netzsch. Адгезию покрытия с металлом оценивали путём приложения ударной нагрузки с расчётом отношения площади скола к общей площади образца. Подложкой служил жаропрочный свариваемый никелевый сплав ВЖ171. Жаростойкость композиций стеклокерамических покрытий оценивали по ГОСТ 9.312-89. Результаты анализов позволят определить оптимальные составы и технологические параметры получения жаростойких покрытий.

### **Результаты и обсуждение**

Жаростойкие эмали наносят на поверхность детали равномерным слоем определенной толщины. После обжига покрытие обладает совокупностью свойств, устанавливающую качество и надежность детали: отсутствие дефектов (сколов, трещин), натёков, разнотолщинности, сплошность, плотность. К наносимым шликерам (суспензиям) покрытий предъявляются требования по седиментационной устойчивости. Для этого необходимо провести контроль гранулометрического состава шликера покрытия, который должен находиться в высокодисперсном состоянии. На приборе Analysette 22 NanoTec проведено исследование размера частиц по дифракции лазерного излучения. После совместного помола компонентов в течение 36 ч минимальный размер частиц шликера составляет 0,898 мкм, максимальный размер частиц составляет 33,263 мкм, содержание частиц

шликера размером не более 10 мкм составляет 85%. Данные результаты соответствует уровню значений, характерных для серийных шликеров жаростойких эмалей.

Методом синхронного термического анализа на приборе STA 449 C Jupiter, Netzsch исследованы составы покрытий, а также порошок тетраборида кремния, определяющий свойства покрытия. Результаты исследования представлены на рисунке 3.

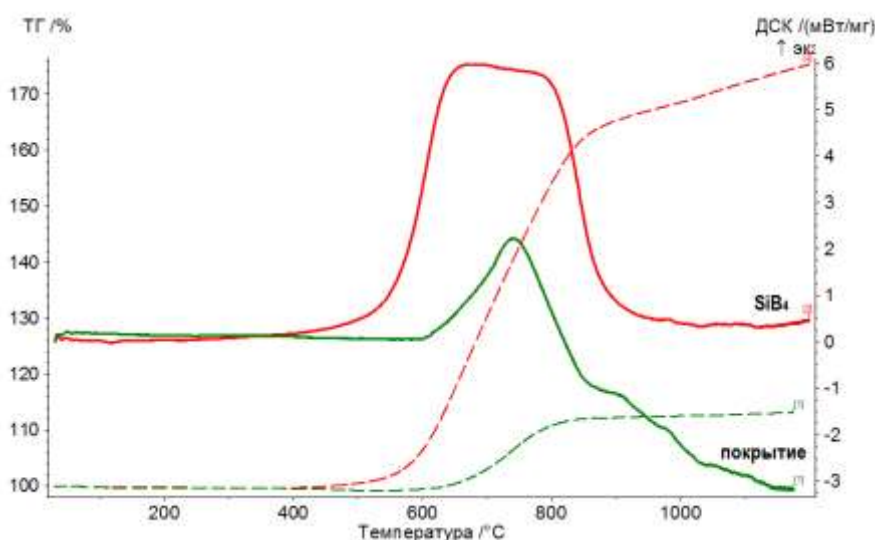


Рис. 3 – Результаты ДСК тетраборида кремния и исследуемых высокотемпературных стеклокерамических покрытий

Выявлено, что в интервале температур 600-800°C происходит окисление тетраборида кремния, сопровождающееся образованием боросиликатного стекла. Образование в процессе окисления легкоплавкого оксида бора понижает температуры формирования исследуемых покрытий. На рисунке 3 также изображён общий вид кривой исследованных композиций жаростойких покрытий. Данная кривая свидетельствует о протекании процессов частичного окисления тетраборида кремния в покрытиях при их высокотемпературном обжиге.

На приборе марки DIL 402 PC фирмы Netzsch проводили дилатометрический анализ образцов исследуемых композиций жаростойких

покрытий, а также образцов серийной жаростойкой эмали (не содержащей добавки  $\text{SiB}_4$ ) и исходной многокомпонентной фритты системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Результаты (значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и температура начала деформации (Тн.д.)) представлены в таблице 1.

Таблица 1

ТКЛР и температура начала деформации исследуемых покрытий и фритты

Состав	Тн.д. °С	ТКЛР, $\times 10^{-6}$ град., 140-640°С
Стеклокерамические покрытия	630,9-649,9	8,187-10,362
Серийная жаростойкая эмаль	750,9	5,158
Многокомпонентная фритта	693,2	7,617

Анализ результатов высокотемпературной дилатометрии свидетельствует, что введение тетраборида кремния  $\text{SiB}_4$  снижает температуру начала формирования стеклокерамических покрытий исследуемых композиций на основе фритт системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в качестве основы и добавок тетраборида кремния. Снижение температуры формирования покрытий вызвано снижением уровня теплофизических свойств. Сопоставление результатов ДСК тетраборида кремния с результатами дилатометрии свидетельствует о возможности формирования частиц  $\text{SiB}_4$  в структуре исследуемых покрытий в процессе обжига.  $\text{SiB}_4$  частично окисляется в интервале температур 600–700°С вплоть до достижения вязкости исследуемых покрытий, достаточной для образования защитного слоя, который препятствует дальнейшему окислению  $\text{SiB}_4$  и диффундированию кислорода из атмосферы к поверхности защищаемого металла. По представленным результатам дилатометрического анализа, теплофизические свойства композиций стеклокерамических покрытий дают возможность получать покрытия при температурах, достаточных для защиты

от полного окисления частиц  $\text{SiB}_4$ , что также влияет на общую жаростойкость покрытий. Известно, что температура плавления  $\text{SiB}_4$  составляет порядка  $1370^\circ\text{C}$ . Все составы имеют ТКЛР, согласующийся с металлом и, таким образом, обеспечивающий надёжную адгезию покрытий с подложкой.

Жаростойкие стеклокерамические покрытия, используемые в двигателестроении должны обладать заданными характеристиками, обеспечивающими их работоспособность. При обеспечении защиты жаропрочных сплавов и сталей особенно важна не только общая тугоплавкость всей системы покрытия, которая обеспечивает долговечность работы при высоких температурах, но и прочная адгезия покрытий с металлом за счет переходных диффузионных слоев, что обуславливает надежность эксплуатации в условиях быстро сменяющихся температурных перепадов. На прочность сцепления покрытия с металлом влияют следующие факторы: структурные превращения в покрытиях при термообработке, состав и свойства переходного слоя, образующегося в результате взаимодействия покрытия с металлом, технология получения покрытия и контактирующей поверхности с покрытием. Прочность сцепления покрытия с защищаемой поверхностью металла в значительной мере определяет его термостойкость и жаростойкость в условиях эксплуатации температур выше  $1000^\circ\text{C}$ . После проведения испытаний установлено, что прочность сцепления стеклокерамического покрытия со сплавом ВЖ171 составляет 100%, что превышает значения прочности сцепления серийных жаростойких защитных покрытий типа ЭВК. Высокая адгезия жаростойкого стеклокерамического покрытия со сплавом ВЖ 171 объясняется образованием переходного слоя, который является результатом взаимодействия покрытия с металлом при определённой подобранной температуре обжига покрытия.



Одно из главных эксплуатационных свойств – жаростойкость покрытия при температуре 1250°C. Результаты испытаний образцов на жаростойкость представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты испытаний на жаростойкость			
Покрытие	Режим испытаний	Привес, г/м <sup>2</sup> ·ч	Внешний вид после испытаний
Сплав ВЖ 171			
Серийная жаростойкая эмаль	1250°C – 100 ч	Покрытие неработоспособно; 1,5 без покрытия	Покрытие полностью скололось через 45 часов испытаний
Стеклокерамические покрытия		0,09 с покрытием; 1,5 без покрытия	Цвет – тёмно-серый, присутствует незначительная матовость, сколов и трещин нет

Выявлено, что разработанные стеклокерамические покрытия превышают по уровню жаростойкости серийную жаростойкую эмаль. Экспериментально изготовленные жаростойкие покрытия могут быть использованы для защиты никелевых сплавов в конструкции ракетных двигателей при температурах до 1250°C.



Рис. 4 – Изделие типа «чашка» из стали 12Х18Н10Т со стеклокерамическим покрытием



Рис. 5 – Фрагмент детали из сплава ВЖ 171 со стеклокерамическим покрытием

Жаростойкие стеклокерамические покрытия также являются перспективным материалом для применения в качестве электроизоляционного слоя или для защиты от нейтронного излучения.

## Заключение

Разработаны составы и жаростойких стеклокерамических покрытий на основе многокомпонентных фритт в системе  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и добавок тетраборида кремния  $\text{SiB}_4$ . Разработана технология нанесения жаростойких покрытий, которая позволяет получить сплошные, бездефектные покрытия, защищающие металл от действия агрессивной среды и ограничивающие окисление сплавов. По результатам ДСК и дилатометрии можно сделать вывод о том, что происходит частичное окисления тетраборида кремния, снижается температура формирования покрытия при высокой температуре за счёт образования боросиликатного стекла. Испытания на жаростойкость показали, что разработанные композиции стеклокерамических покрытий обеспечивают надёжную защиту никелевого сплава марки ВЖ171 при температуре  $1250^\circ\text{C}$  в течение более 100 ч. Проведенные исследования показали, что разработанная технология получения покрытий для защиты жаропрочных никелевых сплавов и коррозионностойких сталей и может быть внедрена в конструкции особо теплонагруженных узлов жидкостных реактивных и газотурбинных двигателей.

## Литература:

1. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. 256 с.
2. Солнцев С.С. Некоторые особенности покрытий для плиток многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2014. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 04.11.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-1-1.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий

их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

4. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» - инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. № S1. С. 3–10.

5. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Летников М.Н., Мазалов И.С. Применение новых деформируемых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 116–129.

6. Ахмедзянов М.В., Скугорев А.В., Овсепян С.В., Мазалов И.С. Разработка ресурсосберегающей технологии получения холоднокатанного листа из высокожаропрочного свариваемого сплава ВЖ171 //Производство проката. 2015. №1. С. 14–17.

7. Wu M., Chen M., Zhu S., Wang F. Protection mechanism of enamel-alumina composite coatings on a Cr-rich nickel-based superalloy against high-temperature oxidation // Surface & Coatings Technology. 2016. V.285. P. 57–67.

8. Wang M., Li X., Su D., Ji H., Tang H., Zhao Z., He J. Effect of glass phase content on structure and properties of gradient  $\text{MoSi}_2\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  coating for porous fibrous insulations //Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 657. P. 684–690.

9. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Соловьева Г.А. Высокотемпературные покрытия для волокнистых субстратов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. № 10. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>

10. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 329-343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.

УДК 666.7

## **Нанесение высокотемпературных керамических покрытий методом плазменного напыления суспензий и растворов прекурсоров**

Гуляев И.П.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.; Кузьмин В.И.<sup>1</sup>, к.т.н.; Корниенко Е.Е.<sup>2</sup>, к.т.н.

[gulyaev@itam.nsc.ru](mailto:gulyaev@itam.nsc.ru)

<sup>1</sup> *Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный технический университет*

### ***Аннотация:***

*Проведен краткий анализ требований к теплофизическим характеристикам плазменного потока для реализации технологий напыления оксидных покрытий с использованием суспензий (SPS) и жидких прекурсоров (LPPS). Разработан сверхзвуковой вариант воздушного напылительного плазмотрона ПНК-50 с помощью которого реализовано напыление покрытий  $ZrO_2/7\%Y_2O_3$  толщиной 200 мкм (LPPS) и 100 мкм (SPS). В первом случае покрытие имеет столбчатую структуру и пористость 16%, во втором – плотную структуру с пористостью 2%.*

### ***Ключевые слова:***

*теплозащитные покрытия, оксид циркония,  $ZrO_2$ , плазменное напыление, суспензия, прекурсор, структура, пористость*

## Введение

Теплозащитные покрытия (ТЗП) на основе оксидных керамик широко применяются в авиадвигателестроении. При этом наиболее тяжелым условиям эксплуатации подвергаются лопатки турбин, контактирующие с высокотемпературными продуктами сгорания топливно-воздушной смеси. К материалам для изготовления ТЗП на лопатках турбин ГТД предъявляются следующие основные требования: низкая теплопроводность  $\sim 1$  Вт/м·к, отсутствие фазовых переходов в диапазоне температур до  $1250^\circ\text{C}$  и выше, стойкость к высоким температурным градиентам ( $1$  К/мкм), тепловым потокам высокой плотности ( $10^6$  Вт/м<sup>2</sup>) и агрессивной окислительной среде, соответствие коэффициента термического расширения (КТР) металлической основе [1, 2]. В течение последних десятилетий основным материалом для подобных ТЗП является диоксид циркония, стабилизированный 6-8% оксидом иттрия (YSZ).

В настоящее время в мировом авиадвигателестроении в основном применяются два метода нанесения оксидного теплозащитного слоя: атмосферное порошковое плазменное напыление (APS) и электронно-лучевое испарение с осаждением из паровой фазы (EB-PVD). Структура и характеристики таких покрытий существенно отличаются (рис. 1: а, д). Плазменные покрытия применяются в основном на менее теплонагруженных элементах ГТД, т. к. слоистая структура таких покрытий имеет низкую стойкость к циклическим термонагрузкам.

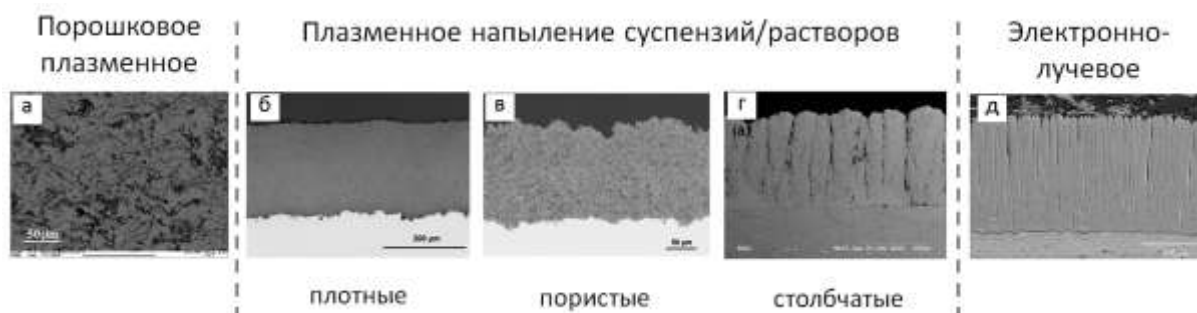


Рис. 1 – Сравнение типичных структур керамических покрытий, получаемых методами порошкового плазменного напыления (а), жидкофазного плазменного напыления (б-г) и электронно-лучевого осаждения из паровой фазы (д)

С другой стороны, столбчатая структура покрытий EB-PVD имеет большое количество вертикальных каналов, которые обеспечивают кратное повышение стойкости к циклическим термонагрузкам. Однако высокая стоимость установок EB-PVD, самого процесса напыления, а также сравнительно низкая производительность этого метода являются причиной поиска новых подходов к нанесению ТЗП на основе хорошо изученной технологии плазменного напыления.

Сравнительно недавно, около 15 лет назад, началось активное развитие технологий плазменного напыления материалов, вводимых в напылительный поток в жидкой фазе – суспензии частиц размером 10–1000 нм (SPS) или растворов химических реагентов-прекурсоров (LPPS), например, солей металлов [3]. Материал инжектируется в высокотемпературный и высокоскоростной газовый поток, в котором происходит дробление жидкости на капли размером 10–20 мкм, испарение жидкости и формирование «сухих» частиц материала размером порядка 1 мкм (рис. 2, а). Снижение размера напыляемых частиц с 25–100 мкм, характерного для традиционных порошковых методов напыления, до 1 мкм позволяет радикально изменить микроструктуру и функциональные характеристики формируемых покрытий. На рис. 1, б-г представлены возможности получения покрытий с плотной, пористой и столбчатой структурой, а также сравнение с типичными структурами порошковых плазменных и электроннолучевых покрытий. В связи с тем, что процесс жидкофазного напыления осуществляется в воздушной атмосфере, данная технология применяется только для оксидных материалов. Важно подчеркнуть, что производительность напыления (скорость роста покрытий) с использованием жидких материалов в 2–5 раз ниже, чем в традиционном порошковом напылении, однако на 1–2 порядка выше, чем в методах осаждения материалов из газовой фазы.

Обзор научных публикаций за последнее десятилетие показывает, что методы плазменного напыления теплозащитных покрытий использованием суспензий SPS, а также растворов прекурсоров LPPS, прошли стадию

начального развития и приблизился к практическому применению в области строения газовых турбин. Абсолютное большинство работ по данной тематике принадлежит зарубежным исследовательским коллективам (США, Германия, Канада, Франция), сотрудничающим с производителями авиадвигателей.

Таблица 1

Теплофизические характеристики плазменных потоков в технологиях SPS и LPPS

	Параметры плазмы			
	$T_g$ , К	$V_g$ , м/с	$\rho_g$ , кг/м <sup>3</sup>	$\lambda_g$ , Вт/м·К
<b>Режимы напыления зарубежных авторов</b>				
Ar/0.1H <sub>2</sub> =45/5 slpm (1.4 г/с), SG-100, 40 кВт	13000	1900	0.026	2.53
Ar =70 slpm (2 г/с), Triplex, 45 кВт	13500	1800	0.028	2.11
<b>Стандартный режим ПНК-50</b>				
Air = 150 slpm (3 г/с), ПНК-50, 50 кВт	4050	1250	0.077	0.6
<b>Сверхзвуковой режим ПНК-50</b>				
Air = 250 slpm (5 г/с), ПНК-50, 70 кВт,	6350	2200	0.039	3.4

Зарубежные результаты в основном получены при работе на «высокоэнтальпийных» плазмообразующих смесях Ar/H<sub>2</sub> или Ar/H<sub>2</sub>/He, с применением мощных (до 100 кВт) плазмотронов TriplexPro-210 (Oerlikon Metco, Швейцария), Axial III (Northwest Mettech, Канада), 100HE (Progressive Surface, США), реже – стандартных F4 (Oerlikon Metco), SG-100 (Praxair Surf. Tech., США). Принципиальными особенностями методов SPS/LPPS являются большие затраты тепловой энергии струи (около 80%) на испарение жидкости и высокая скорость плазмы для ускорения напыляемых частиц (капель размером 1–5 мкм) до скорости 500–1000 м/с. По этой причине для напыления используют рабочие режимы высокой мощности и высокоскоростные сопла (малого диаметра). В таблице 1 приведены характеристики типичных режимов напыления покрытий ZrO<sub>2</sub> зарубежными авторами.

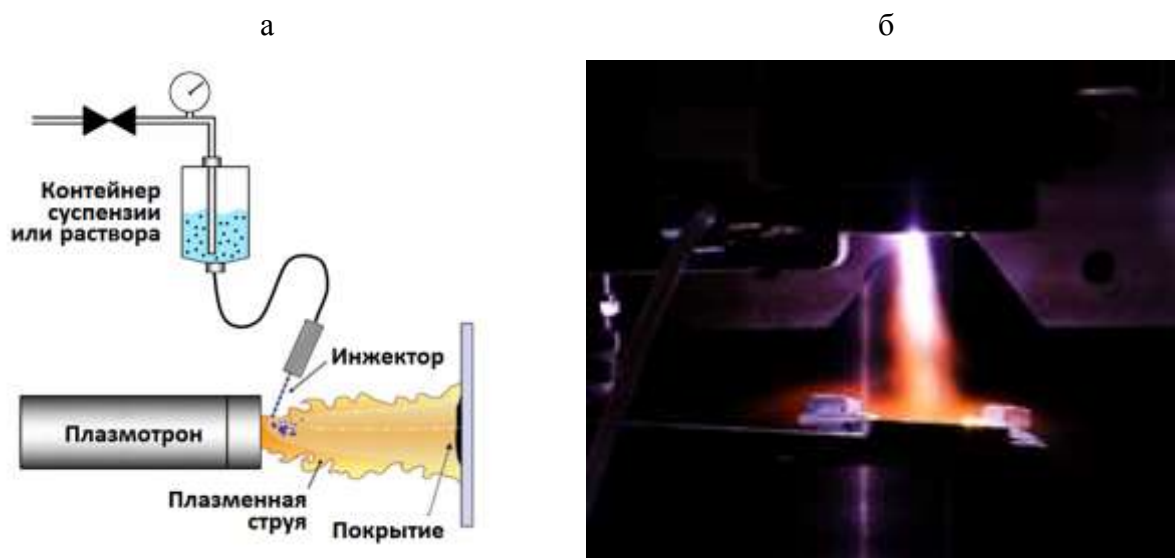


Рис. 2 – Плазменное напыление суспензий и жидких прекурсоров: а) схема технологии напыления; б) процесс напыления покрытия  $ZrO_2/7\% Y_2O_3$  с использованием плазмотрона ПНК-50

### Эксперименты и результаты

В 2016 году в ИТПМ СО РАН были начаты работы по разработке сверхзвуковой модификации электродугового напылительного плазмотрона ПНК-50 [4], с целью реализации технологий SPS и LPPS на отечественном оборудовании. Плазмотроны ПНК-50, ориентированы на использование воздуха в качестве плазмообразующего газа, поэтому температура потока (3.5–5 кК) существенно ниже, чем при использовании смесей  $Ar/H_2$  (11–13 кК), традиционных для зарубежной практики. Анализ межфазного теплообмена напылительного потока показал, что ключевыми требованиями для реализации технологии являются высокие значения произведения температуры и теплопроводности потока (для эффективного нагрева материала), а также скорости газа (для мелкодисперсной атомизации жидкости и ускорения частиц). В результате проведенных исследований была разработана сверхзвуковая конфигурация плазмотрона ПНК-50 (рис. 2, б) [5], а также сопутствующее оборудование, позволившие реализовать технологию жидкофазного плазменного напыления оксидных покрытий.



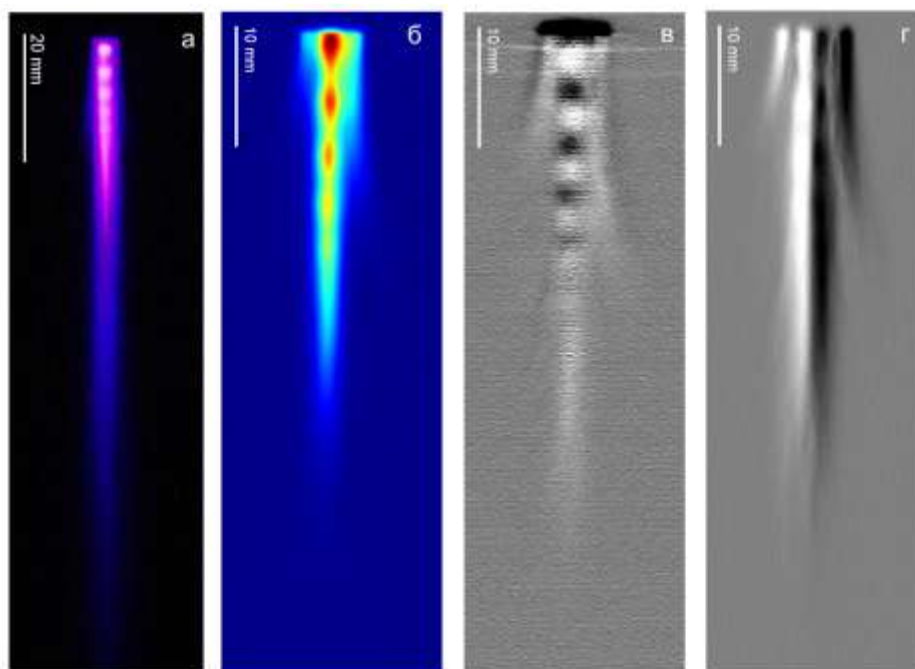


Рис. 3 – Структура сверхзвуковой воздушной плазменной струи плазматрона ПНК-50: а – фотография с использованием цветного светофильтра, б – псевдоцветное распределение интенсивности излучения струи (575 нм), в – визуализация продольной структуры сверхзвуковой струи, г – визуализация радиальной структуры сверхзвуковой струи

В качестве материалов для напыления покрытий  $ZrO_2/7\%Y_2O_3$ , были использованы суспензия оксидной керамики с размером частиц 50–100 нм (SPS) на основе этилового спирта, а также раствор ацетатных солей циркония и иттрия (LPPS). Покрытия наносили на подложки из стали 3. Целью нанесения покрытия LPPS являлось изучение возможности получения столбчатой структуры ТЗП, поэтому в качестве подслоя был нанесен Ni-Al. Для анализа структуры нанесенных оксидных слоев с использованием сканирующей электронной микроскопии были подготовлены поперечные шлифы покрытий.

На рис. 4 представлены фотографии поверхности и шлифов полученных покрытий LPPS (раствор солей) и SPS (суспензия). Поверхность напыленного слоя LPPS имеет структуру «цветной капусты» (cauliflower), которая является признаком формирования «столбчатой» структуры покрытия.

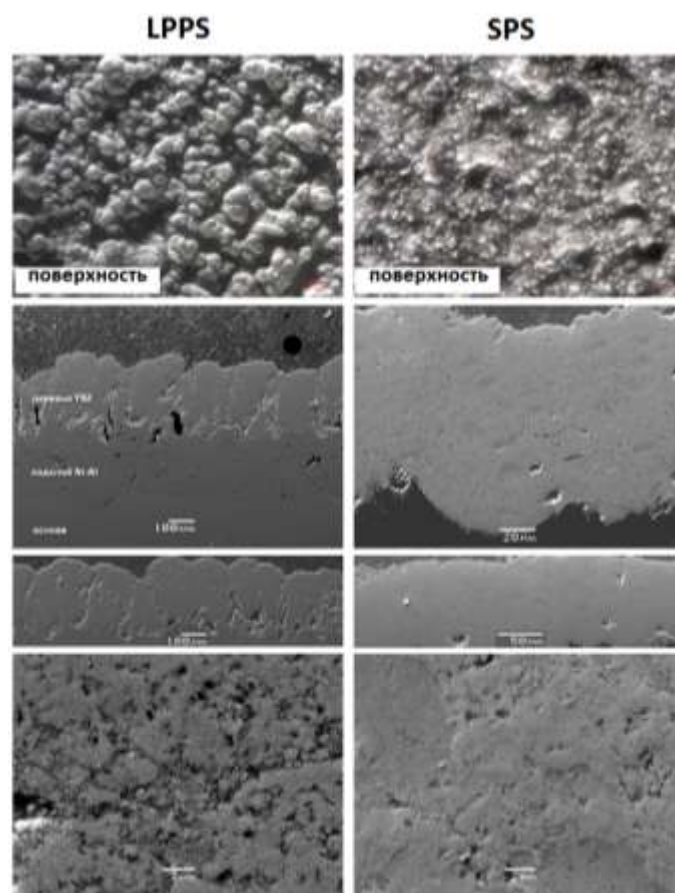


Рис. 4 – Изображение поверхности и поперечного шлифа покрытий LPPS (слева) и SPS (справа)

Размер отдельных «пучностей» составляет 30-80 мкм. Поверхность покрытия SPS является менее регулярной с размером отдельных элементов 10–20 мкм. Толщина напыленного слоя LPPS составляет 200–220 мкм, пористость – 16%, покрытие состоит из столбов шириной 50–100 мкм, разделенных вертикальными разломами. Снимки, полученные при высоком увеличении, показывают, что покрытие сформировано оксидными частицами размером 0.2–1 мкм, который отвечает размеру капель материала, соударяющихся с подложкой.

Покрытие SPS имеет толщину 100–110 мкм, пористость 2%, структура плотная с единичными крупными порами размером до 19 мкм. Более плотная структура покрытия SPS связана с высоким средним размером частиц-агломератов материала в суспензии – 1–5 мкм. При этом в покрытии отсутствуют непроплавленные частицы, что свидетельствует о достаточной

тепловой мощности (и теплопроводности) плазменной струи. Характерный размер структуры покрытия (толщина сплэтов) составляет 1–3 мкм.

### **Выводы**

На основе анализа особенностей межфазного тепломассопереноса в условиях плазменного напыления суспензий и растворов прекурсоров был разработан сверхзвуковой вариант напылительного плазмотрона ПНК-50, и показана возможность его применения в технологиях LPPS И SPS. Толщина покрытий составила 200–220 мкм в первом случае и 100–110 мкм во втором. Тепловая мощность полученного плазменного потока достаточна для полного испарения несущей жидкости и плавления керамического материала при объемном расходе суспензии 50–120 мл/мин. Использованный двухфазный инжектор жидкости продемонстрировал в условиях экспериментов устойчивую работу без блокировки.

Покрyтия LPPS, полученные с использованием растворов солей циркония и иттрия, имеют пористость 16% и столбчатую структуру. Покрyтия SPS, полученные с использованием этиловых суспензий нанопорошка YSZ концентрации, имеют плотную структуру (пористость 2%) при тех же условиях напыления. Такое отличие, вероятно, связано с агломерацией частиц порошка до размеров 1–5 мкм. При этом низкая пористость покрытия свидетельствует о высоких скоростях напыляемых частиц, что подтверждает достаточные газодинамические характеристики плазменного потока плазмотрона ПНК-50 для нанесения покрытий жидкофазными методами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 18-08-01152, 18-08-01475).*

## Литература

1. Clarke D. R., Oechsner M., Padture N. P., Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines// MRS bulletin. – 2012. – 37. – pp. 891-898.
2. Bakan E., Vaßen R., Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties// Journal of Thermal Spray Technology. – 2017. 26(6). – pp. 992–1010.
3. Fauchais P., Vardelle M., Vardelle A., Goutier S. What Do We Know, What are the Current Limitations of Suspension Plasma Spraying// J. Therm. Spray Technol., 2015, 24(7), pp. 1120-1129.
4. Долматов А.В., Гуляев И.П., Кузьмин В.И., Лысков Е.А., Ермаков К.А. Анализ и оптимизация газотермического напыления по скорости и температуре конденсированной фазы потока// Теплофизика и аэромеханика. –2017. –24(1). – С. 83–94.
5. Корниенко Е.Е., Муль Д.О., Рубцова О.А., Ващенко С.П., Кузьмин В.И., Гуляев И.П., Сергачев Д.В. Влияние режимов плазменного напыления на структуру и свойства покрытий из Ni3Al // Теплофизика и аэромеханика. – 2016. –23(6) .–С. 957–966.
6. Kuzmin V.I., Gulyaev I.P., Sergachev D.V., Vaschenko S.P., Kornienko E., Tokarev A. Equipment and technologies of air-plasma spraying of functional coatings// MATEC Web of Conferences. - 2017. –Vol. 129 No. 01052- paper. – P. 1–5.

УДК 666.3/.7

## **Получение и свойства триботехнической керамики на основе нитрида кремния**

Беляченков И.О.<sup>1,2</sup>; Щеголева Н.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Чайникова А.С.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Голубев Н.В.<sup>2</sup>, к.х.н.

[whitevb@yandex.ru](mailto:whitevb@yandex.ru)

<sup>1</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

### ***Аннотация:***

*Методом горячего прессования изготовлены образцы нитридокремниевой керамики с применением спекающих и модифицирующих добавок. Выявлено влияние добавок на фазовый состав и физико-механические свойства полученной керамики.*

### ***Ключевые слова:***

*нитридокремниевая керамика, горячее прессование, спекающие и модифицирующие добавки*

В настоящее время в авиадвигателестроении наблюдается тенденция к увеличению тяги, и соответственно увеличению скоростей, при которых приходится работать роторным деталям, в том числе подшипникам. Качество подшипника играет важную роль для работоспособности всего двигателя, надежность которого зависит от надежности опорных узлов. В двигателях последнего десятилетия требуются подшипники качения, работоспособные при высоких скоростях вращения, что вызывает увеличение центробежных сил. При этом увеличивается нагрузка на дорожки качения внешних колец, вследствие чего повышается вероятность пробуксовывания тел качения, увеличивается тепловыделение, и, как следствие, нестабильность работы. Одним из путей решения данной проблемы является применение гибридных подшипников качения с применением керамических шаров. Керамика характеризуется более высокими значениями твердости и коэффициента теплопередачи, меньшим удельным весом и значительно более низким коэффициентом трения по сравнению с металлами [1–5].

Анализ тенденций развития подшипниковой промышленности показывает, что одним из основных материалов, перспективных для создания керамических подшипников, является нитрид кремния, который отличается высокими показателями прочности, твердости, трещиностойкости и низким коэффициентом трения. На сегодняшний день в промышленности применяются подшипники из нитрида кремния зарубежного производства. В связи с этим актуальной задачей является создание отечественных нитридокремниевых керамических материалов для изготовления узлов трения ответственных конструкций и механизмов.

Применяя методы горячего и горячего изостатического прессования получить хорошо спечённые материалы из нитрида кремния затруднительно, поскольку для него характерны преимущественно ковалентный характер связей и низкая диффузионная подвижность.

Вследствие этого для обеспечения процесса спекания в состав материала вводят спекающие добавки, из которых наиболее часто используют  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ . Однако при введении добавок в виде отдельных оксидов трудно достичь относительной плотности более 90%. Поэтому более эффективным является использование сложных оксидных добавок, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , приводящих при нагревании к образованию жидкой фазы, интенсифицирующей процесс спекания. Привлекают внимание активирующие добавки оксидов РЗЭ, которые согласно данным литературы оказывают активное влияние на формирование так называемых самоармированных волокнистых структур, что в свою очередь ведет к повышению параметров механической прочности и трещиностойкости. За счет добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  наибольшее уплотнение может достигаться благодаря образованию с их участием низковязкой стеклофазы. С другой стороны эти добавки отрицательно влияют на эксплуатационные характеристики нитридокремниевой керамики (сильно снижают высокотемпературную прочность вследствие снижения температуры плавления и вязкости межзеренной стеклофазы). Поэтому для повышения высокотемпературной прочности целесообразнее использовать добавку  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Материалы системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  обладают высоким уровнем эксплуатационных характеристик (процесс кристаллизации протекает с образованием высокотемпературных силикатов иттрия и алюмоиттриевого граната  $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Таким образом, на основании анализа данных литературы для проведения исследований выбраны системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  [6–11].

При выборе количества вводимых оксидов опирались на данные уже проводимых в этой области работ с учетом того, что добавки должно быть достаточно для протекания полного процесса спекания, но в то же время минимально возможное количество, поскольку имеющиеся в исходном порошке нитрида кремния примеси усложняют состав стеклофазы, понижая

ее температуру плавления. Дополнительно в два состава системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  вводились добавки многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и нитрида бора BN, которые при эксплуатации полученного материала могут играть роль твердой смазки, тем самым снижая коэффициент трения, что важно при создании изделий триботехнического назначения. Составы исходных смесей исследуемых материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Расчетные составы исследуемых образцов керамики на основе нитрида кремния

Состав	Компонент						
	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{CeO}_2$	BN	МУНТ
	Массовая доля компонента, %						
1	88	6	6	-	-	-	-
3	94	2,4	3,6	-	-	-	-
4	83	6	6	-	-	-	5
6	90	2	5	3	-	-	-
7	83	6	6	-	-	5	-
10	94	1	-	-	5	-	-

Для синтеза керамики использовали промышленные порошки нитрида кремния и нитрида бора, оксидов алюминия, иттрия и магния, диоксида церия, а также МУНТ. Средний размер частиц порошков, используемых при составлении исходных смесей, составил 4–7 мкм. Рентгенофазовый анализ порошка нитрида кремния показал, что основной фазой является  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , фаза  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  присутствует в незначительном количестве (рисунок 1).

Перед приготовлением исходных смесей порошков проводили предварительный помол оксидов иттрия и алюминия в течение 2 часов на планетарной мельнице в карбидвольфрамовых барабанах с карбидвольфрамовыми шарами в среде изопропилового спирта. Смешение компонентов также осуществляли на планетарной мельнице.



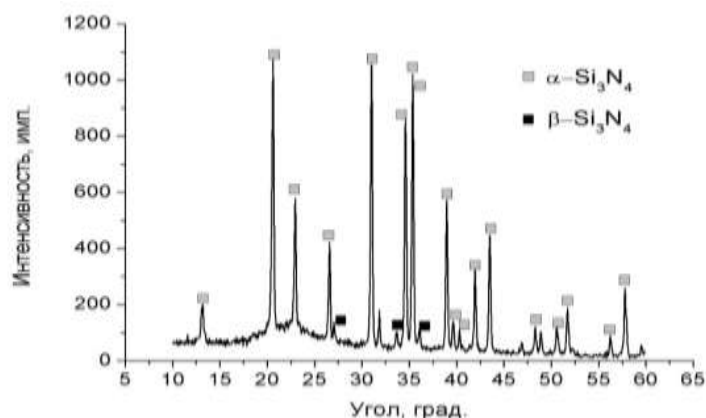


Рис. 1 – Рентгенограмма исходного порошка нитрида кремния

Для оценки температурного интервала спекания исходных смесей исследован процесс усадки предварительного изготовленного методом холодного прессования образца состава №4 (рисунок 2).

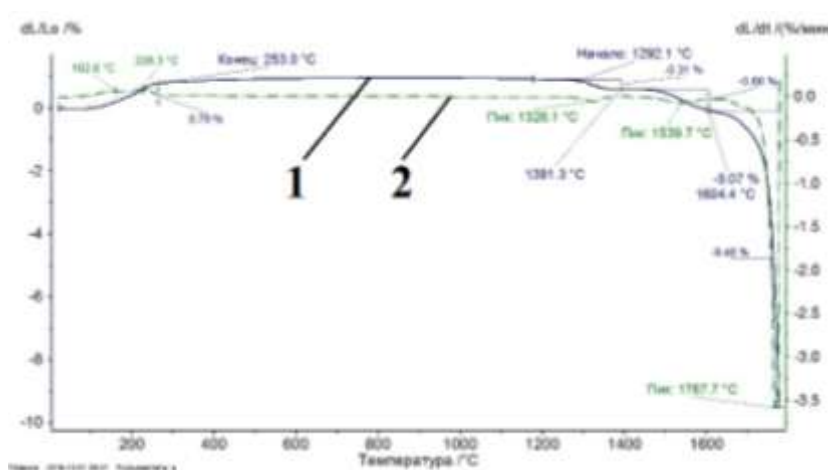


Рис. 2 – Кривая усадки (1) и скорость усадки (2) образца состава №4

Процесс усадки начинается при температуре 1326°C и значительно интенсифицируется при температурах выше 1600°C (усадка при этом составляет порядка 10,5%). Пики при температурах 1326°C и 1540°C свидетельствуют, вероятно, о начале протекания процессов образования жидкой фазы и кристаллизации.

Образы нитридокремниевой керамики в виде дисков размером  $\varnothing 50 \times 5$  мм получали методом горячего прессования на прессе

HPW 400/500-2200-2500 PS/ВК (FCT, Германия) в графитовых пресс-формах в среде азота. Давление прессования составило 23 МПа, температура – 1800°C и 1900°C, скорость нагрева – 10°C/мин, время выдержки – 2 часа.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, основной фазой во всех образцах является  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Однако в образце состава № 6, полученного при температуре 1800°C, присутствует  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . На рентгенограммах образцов с модифицирующими добавками присутствуют пики С (состав № 4) и ВN (состав № 7). Наличие пиков WC на рентгенограммах некоторых образцов объясняется намолотом карбида вольфрама при проведении помола в планетарной мельнице.

Для получения нитридокремниевой керамики с повышенным уровнем механических характеристик необходимым условием является полный переход  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . О полноте этого процесса можно судить по отсутствию пиков  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  на рентгенограммах полученных образцов.

Исходя из анализа данных РФА видно, что в образцах всех составов кроме образцов состава, содержащего оксид магния (состав № 6), полученных при 1800°C, переход нитрида кремния в  $\beta$ -фазу завершен полностью. Неполный фазовый переход в образце состава № 6, должно быть, связан с недостаточным количеством образующейся жидкой фазы. Однако при увеличении температуры горячего прессования до 1900°C для него также наблюдается полный  $\alpha \rightarrow \beta$  переход.

На рисунке 3 приведены микрофотографии образцов состава № 7. Микроструктура представлена преимущественно вытянутыми кристаллами  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (темно-серые области) и межзеренной фазой (светло-серые области). Кристаллы  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и межзеренная фаза распределены равномерно. Средний размер кристаллов не превышает 10 и 15 мкм для образцов, полученных при температуре 1800 и 1900°C соответственно.

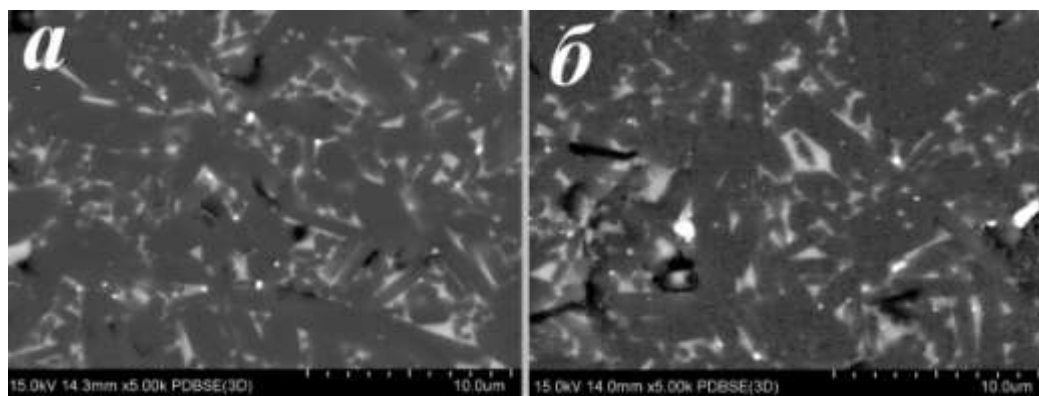


Рис. 3 – Микрофотографии образцов состава № 7:

*a* – температура прессования 1800°C; *б* – температура прессования 1900°C

В таблице 2 представлены результаты определения физико-механических свойств полученных образцов нитридокремниевой керамики.

Полученные образцы керамики обладают высокими значениями относительной плотности – 93% и более. Введение в состав керамики МУНТ и VN в небольшой степени замедляет процесс спекания. Отмечено, что повышение температуры прессования от 1800°C до 1900°C наибольшее влияние оказывает на интенсивность процесса спекания составов № 6 ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ) и № 10 ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ).

Согласно данным литературы [6] введение в исходный состав MgO наряду с  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  способствует повышению механических свойств получаемого материала. Так, максимальное значение прочности характерно для образца состава №6 (1800°C) и составляет 420 МПа. Прочность образцов состава № 10 с ростом температуры горячего прессования увеличилась, при этом значения данной характеристики для образцов остальных составов уменьшились, что может быть связано с ростом зерен нитрида кремния.

Полученные образцы нитридокремниевой керамики характеризуются высокими значениями микротвердости и трещиностойкости  $K_{1C}$  (до 18 ГПа и  $8,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  соответственно), которые сравнимы с данными литературы. Колебания значений этих свойств обусловлены, главным образом, различиями в микроструктуре образцов.

Физико-механические свойства синтезированной керамики

Свойство	Состав					
	1	3	4	6	7	10
1	2	3	4	5	6	7
1800°C						
Плотность теор., г/см <sup>3</sup>	3,2882	3,2355	3,1456	3,2605	3,2216	3,2680
Плотность изм., г/см <sup>3</sup>	3,2520	3,1948	3,0746	3,0776	3,1132	2,9960
Отн. плотность	99	99	98	94	97	92
Прочность при 4-х точечном изгибе, МПа	330	330	320	420	350	380
Микротвердость по Виккерсу Н <sub>V</sub> , ГПа	16±0,1	16±0,1	18±0,1	12±0,6	12±0,2	12±0,1
1	2	3	4	5	6	7
Трещиностойкость K <sub>1C</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	8,9±0,2	8,2±0,4	8,6±0,1	6,6±0,4	6,7±0,1	7,5±0,2
Шероховатость R <sub>a</sub> , мкм	0,19	0,12	0,71	0,14	0,55	0,17
Коэф. трения	0,71	0,58	0,34	0,64	0,80	0,13
1900°C						
Плотность теор., г/см <sup>3</sup>	3,2882	3,2355	3,1456	3,2605	3,2216	3,2680
Плотность изм., г/см <sup>3</sup>	3,2682	3,2186	2,9289	3,2517	3,1218	3,1688
Отн. плотность	99	99	93	100	97	97
Прочность при 4-х точечном изгибе, МПа	310	250	250	250	330	410
Микротвердость по Виккерсу Н <sub>V</sub> , ГПа	16±0,1	16±0,03	17±0,4	16±0,1	12±0,01	16±0,02
Трещиностойкость K <sub>1C</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	7,7±0,2	8,5±0,3	7,0±0,2	7,0±0,1	6,3±0,4	8,3±0,3
Шероховатость R <sub>a</sub> , мкм	0,08	0,61	0,11	0,05	0,13	0,06
Коэф. трения	0,60	1,02	0,10	0,15	0,70	0,21

На рисунке 4 представлена зависимость значений шероховатости и коэффициента трения керамики от состава и температуры прессования.

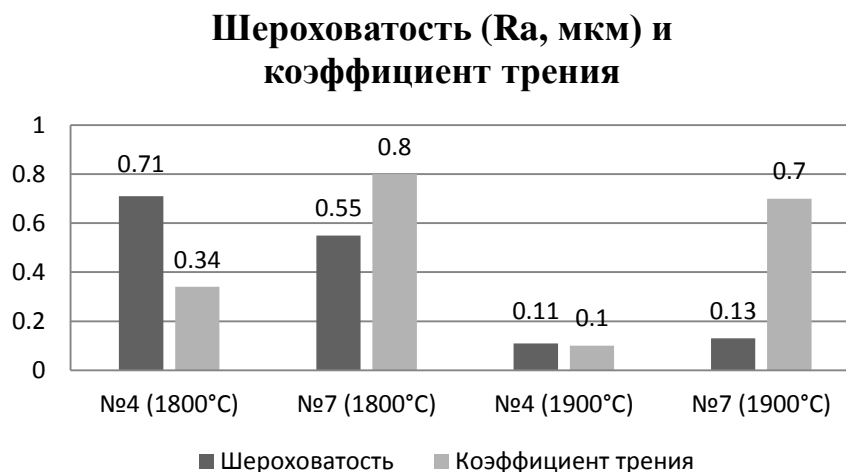


Рис. 4 – Зависимость шероховатости и коэффициента трения образцов керамики от состава и температуры прессования

Из данных диаграммы видно, что образцы состава № 4 (содержащие 5% МУНТ) обладают более низким коэффициентом трения, нежели образцы состава № 7 (содержащие 5% ВN). Следовательно, можно заключить: МУНТ в качестве твердой смазки работают более эффективно, что может быть обусловлено формой углеродных нанотрубок.

Таким образом, в результате проведённой работы методом горячего прессования с применением оксидных спекающих и модифицирующих (МУНТ и ВN) добавок получены образцы керамических материалов на основе нитрида кремния с относительной плотностью более 93%, которые демонстрируют высокие механические свойства и низкие значения коэффициента трения. Для дальнейших исследований выбрана нитридокремниевая керамика с добавками ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{МУНТ}$ ) и ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ ) как наиболее перспективная по совокупности физико-механических характеристик.

## Литература

1. Макаrchук В.В. Стратегия развития методов расчета и конструирования высокоскоростных подшипников аэрокосмического применения // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2009. - № 3(19). – С. 361–365.
2. Кульметьева В.Б, Порозова С.Е., Сметкин А.А. Перспективные композиционные и керамические материалы. Учеб. пособие – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 276 с.
3. Ю.С. Елисеев, С.А. Колесников и др. «Неметаллические КМ в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей», Москва, 2007 г., Изд. МГТУ им. Н.Э.Баумана.
4. В.В. Викулин Конструкционная и функциональная керамика. Уч. пособие, Обнинск, ИАТЭ, 1997 г.
5. Е.И. Зарецкий Керамические подшипники для газотурбинных двигателей // Современное машиностроение. – Сер. А. – 1989. - №1. – С. 149–159.
6. Boskovic S., Kosanovic D., Zec S. Densification and phase transformation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in the presence of mechanically activated  $\text{BaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  mixture // Powder technology. – 2001. – Т. 120. – №. 3. – С. 194–198.
7. Liu X. J. et al. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  as sintering additive // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Т. 25. – №. 14. – С. 3353–3359.
8. Komeya K., Tatami J. Seeds innovation and bearing applications of silicon nitride ceramics // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications, 2007. – Т. 352. – С. 147–152.
9. Tatarko P. et al. Wear resistance of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  micro/nanocomposites sintered with rare-earth oxide additives // Wear. – 2010. – Т. 269. – №. 11. – С. 867–874.

10. Herrmann M. et al. Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding //Journal of Materials Research. – 2010. – Т. 25. – №. 12. – С. 2354–2361.

11. Bal B. S., Rahaman M. The rationale for silicon nitride bearings in orthopaedic applications. – INTECH Open Access Publisher, 2011.

УДК 666.77

## **Структура и свойства высокопористых керамических материалов на основе оксида алюминия**

Бучилин Н.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Бабашов В.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.

[isk11@yandex.ru](mailto:isk11@yandex.ru), [bvg1963@yandex.ru](mailto:bvg1963@yandex.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Настоящая работа посвящена изучению возможностей синтеза пенокерамических материалов на основе муллитовых волокон. Показано, что оптимальный диапазон температур обжига для получения материалов с открыто-ячеистой поровой структурой составляет 1300-1350 °С.*

### ***Ключевые слова:***

*оксидная керамика, муллит, оксид алюминия, керамические фильтры, спекание, обжиг*

### **Введение**

Важнейшим индикатором промышленного прогресса и уровня научно-технических достижений государства на сегодняшний день служит происходящая во всём мире замена традиционных металлов на полимерные, композиционные и керамические материалы [1]. Одним из основных недостатков в технологии создания керамических изделий являются высокие температуры обжига (до 2000°С и выше) [2-3]. Температуру обжига изделий



при сохранении их рабочих характеристик понижают путём корректировки состава спекаемого порошка, применения спекающих добавок, а также увеличения дисперсности порошков.

ВО ФГУП «ВИАМ» произведён поиск способов создания керамических пеноматериалов с пониженной температурой обжига путём применения приёмов золь-гель технологии и методов соосаждения неорганических волокон из растворов с последующим их спеканием в готовое пористое изделие. Суть данных методик заключается в том, что спекаемые порошки и волокна получают не традиционным помолем, а в результате реакций, приводящих к осаждению тонкодисперсных порошков из раствора или их кристаллизации из геля. Далее для получения пенокерамики применяется технология снятия реплики пены путём пропитки высокопористого пенополиуретана керамическим шликером с последующей сушкой и обжигом [4–11]. При обжиге пенополиуретан, находящийся внутри керамического покрытия, испаряется, и остаётся керамическая структура с большим количеством пор.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов спекания и оптимизации режимов обжига керамических материалов с ячеистой поровой структурой на основе помола муллитовых волокон с целью получения керамических пенофильтров, обладающих сообщающейся ячеистой пористостью выше 80% и прочностью при сжатии выше 0,5 МПа. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.3 «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» [1].

### **Материалы и методы**

Для приготовления шликерных суспензий в качестве порошка муллита использовали молотые муллитовые волокна производства ФГУП ВИАМ со средним диаметром молотого волокна 1–3 мкм. Помол исходных волокон

осуществляли в вибрационной мельнице MB-005 в течение 1 часа без использования жидких сред («сухой» помол).

Шликерные суспензии готовили с использованием растворов оксихлорида алюминия, оксихлорида циркония, хлорида магния, а также кремнезоля. Данные соединения выступали в роли технологических связок при формовании заготовок и спекающих добавок при обжиге.

Сырые образцы получали путём пропитки шликерной суспензией пенополиуретановых блоков с открыто-ячеистой поровой структурой размерами 5×3×2 см с последующим отжимом избытка шликера. Обжиг образцов осуществляли в электрической печи Nabertherm НТ 16/18 в интервале температур 1000–1400°С в неизотермических условиях: нагрев образцов в печи, выдержка при заданной температуре, инерционное охлаждение с печью.

Фазовый состав материалов определяли на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3М». Оптическую микроскопию в проходящем и отражённом свете проводили на микроскопе Olympus VX-51. Электронную микроскопию проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-405A при ускоряющем напряжении 25 кВ. Измерение прочности материалов при сжатии осуществляли на установке Instron 5965.

### **Результаты экспериментов**

Данные рентгенофазового анализа показывают, что волокна являются аморфными, не имеющими кристаллических фаз структурами (рис. 1). Отсутствие в волокнах макро- и микрокристаллов также подтверждается данными оптической микроскопии в проходящем поляризованном свете (рис. 2 а).

При помоле волокон в вибрационной мельнице в течение 30 мин. среднее соотношение диаметра к длине становится равным от 20/1 до 100/1, а при увеличении продолжительности помола до 1 часа соотношение достигает

значений от 5/1 до 20/1 с сохранением значений диаметра волокон в диапазоне 1–3 мкм (рис. 2 б).

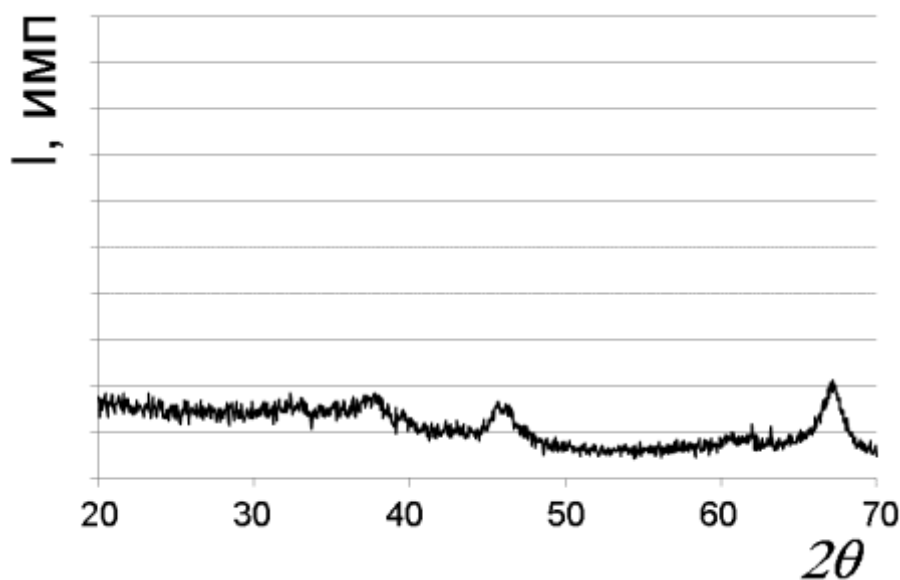


Рис. 1 – Дифрактограмма исходных волокон

а

б

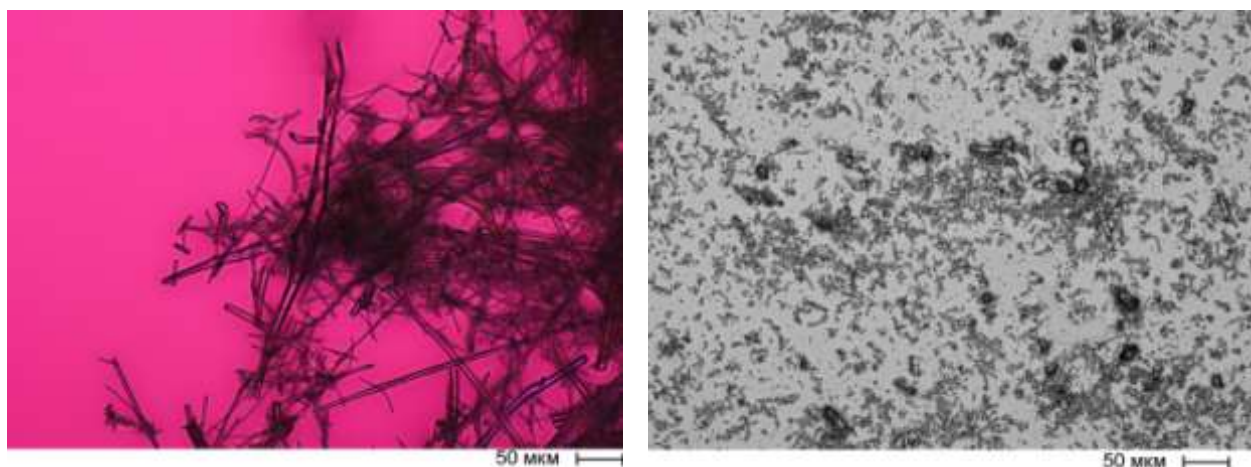


Рис. 2 – Исходные волокна муллитового состава. Оптическая микроскопия, проходящий свет, поляризатор + анализатор. (а) – до помола в вибрационной мельнице; (б) – после помола в вибрационной мельнице в течение 1 часа

Используемые в настоящей работе спекающие добавки по механизму действия можно разделить на две группы: улучшающие диффузию ионов на поверхности частиц муллита и ускоряющие процесс твердофазного спекания – оксиды циркония и алюминия, образующиеся при разложении соответствующих оксихлоридов, и оксид магния, образующийся при

взаимодействию хлорида магния с волокнами муллитового состава; добавки, образующие при высоких температурах жидкую фазу и запускающие механизм жидкофазного спекания – оксид кремния, присутствующий в кремнезоле [12–17]. Однако опробование указанных добавок в выбранном интервале температур не привело к спекаемости изделий и набору их прочности при обжиге. Интенсивное спекание наблюдается только при введении в керамическую массу кремнезоля.

Комбинирование различных добавок в шликерных суспензиях показало, что набору прочности материалов до 0,5 МПа при сохранении их общей пористости в 85% способствует использование смеси растворов кремнезоля с оксихлоридом алюминия, поэтому в дальнейших исследованиях использовали данную комбинацию добавок.

В результате варьирования температурно-временного режима обжига образцов было выявлено, что при температурах выше 900 °С и продолжительности выдержки не менее 1 часа в материалах начинается выделение кристаллов оксида алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) с сохранением матричной аморфной структуры волокон, а при 1300 °С происходит интенсивное образование муллита (рис. 3) с сохранением образовавшихся при более низкой температуре кристаллов оксида алюминия.

Также варьирование температурно-временного режима обжига материалов показало, что при температурах выше 1400°С происходит интенсивное спекание с залечиванием пор материалов, а при температурах менее 1300°С не происходит спекания частиц, и как следствие, набора прочности в материалах (рис. 4). Полученные в температурном интервале 1300-1400 °С при продолжительности обжига более 1 часа материалы обладают значениями прочности на уровне 0,7 МПа и пористости на уровне 85 %.

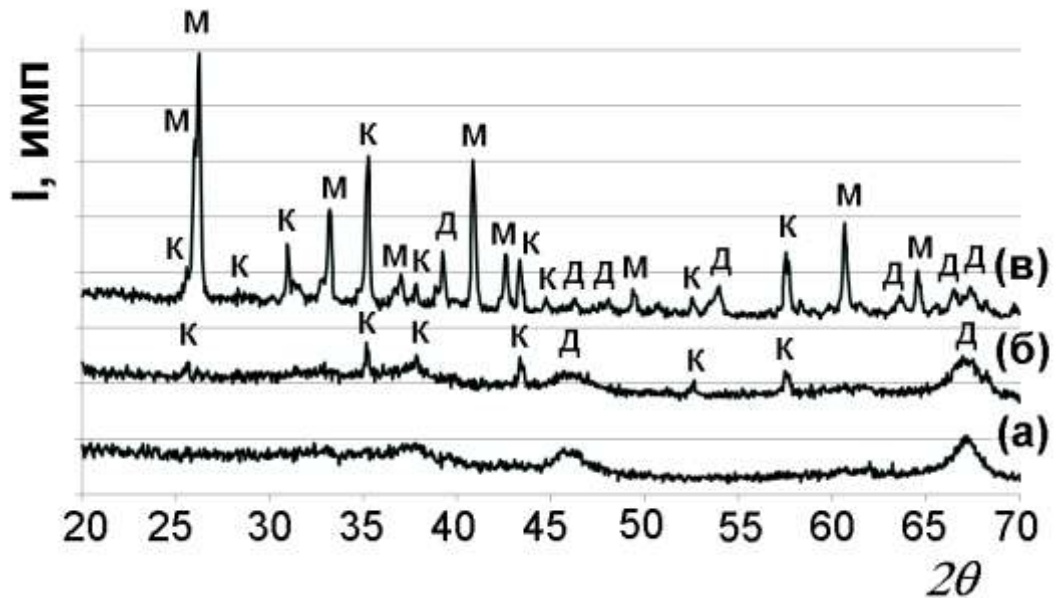


Рис. 3 – Дифрактограммы керамических материалов. (а) – Температура обжига – 700°С, продолжительность – 1 час; (б) – Температура обжига – 1000°С, продолжительность – 1 час; (в) – Температура обжига – 1350°С, продолжительность – 1 час. Условные обозначения: к – корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , карточка ASTM 46-1212), д –  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (карточка ASTM 4-877); м – муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , карточка ASTM 79-1455)

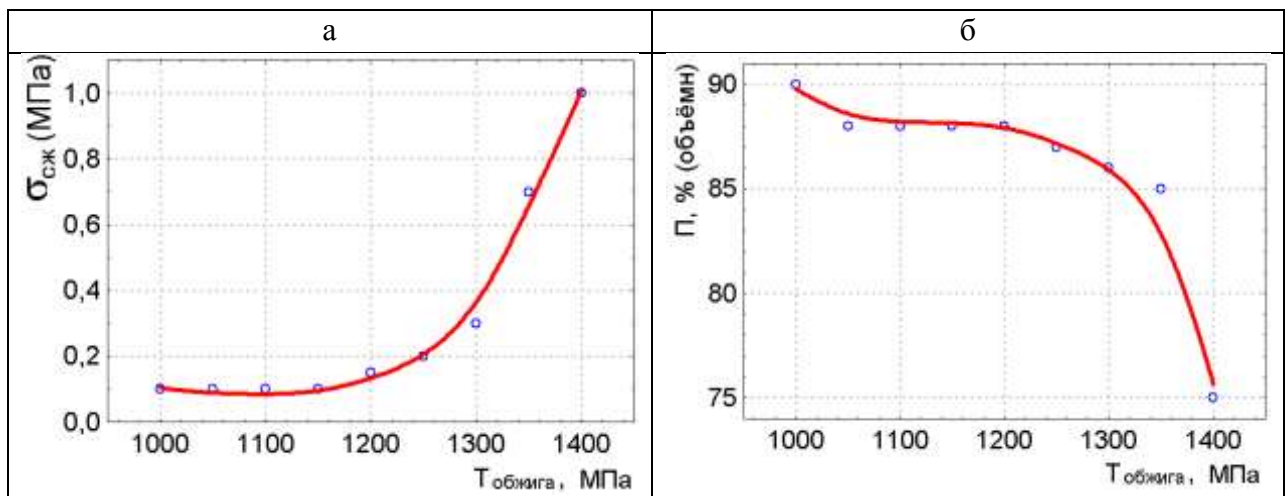


Рис. 4 – Влияние температуры обжига на технологические характеристики материалов: (а) – прочность при сжатии, МПа; (б) – пористость, % (объёмн.)

Исследования микроскопическими методами структуры образцов, имеющих оптимальное соотношение прочности и пористости, показали, что они обладают открыто-ячеистой поровой структурой, повторяющей поровую структуру исходных ППУ-каркасов (рис. 5), и размеры ячеистых макропор составляют 0,5–2 мм. В обожжённых материалах сохраняется зернистая

структура исходных молотых волокон, что свойственно для керамических материалов, получаемых по твердофазному механизму спекания. В самих межпоровых перегородках присутствуют микропоры с размерами порядка 1–20 мкм, обусловленные наличием пустот между спеченными волокнами, при этом материалы не содержат пор, образованных за счёт рекристаллизации спекаемых частиц. Также перегородки не содержат сквозных пустот, которые могут оставаться в материалах на месте выгорающего при обжиге пенополиуретана [18], что свидетельствует о возможности получения керамических пенофильтров по используемому в настоящей работе методу.

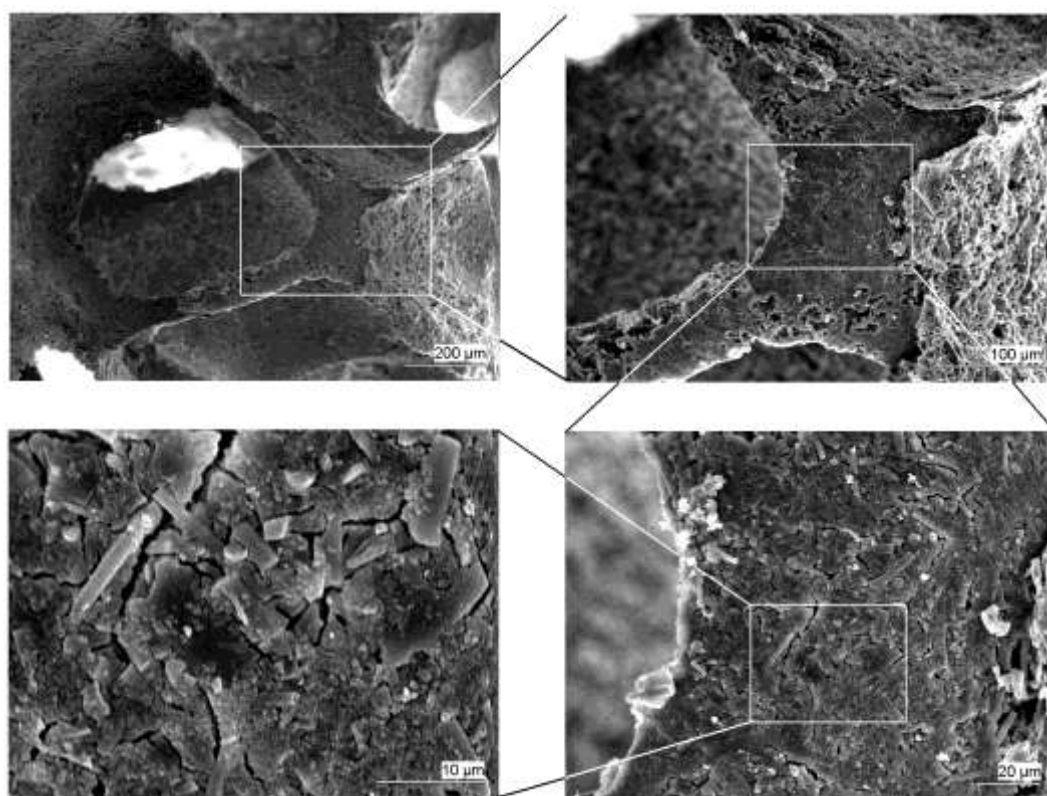


Рис. 5 – SEM-микрофотографии образца пенокерамики. Температура обжига – 1650С, продолжительность – 1 час

### Обсуждение результатов

Задачей работы являлось получение муллитовой керамики, обладающей открытаячейистой поровой структурой с объёмной долей сообщающихся пор 85-90 % и прочностью при сжатии 0,5-1 МПа. При этом желательно проведение обжига при температурах не выше 1400 °С. Для керамики с

заданной поровой структурой использовали метод пропитки шликером пенополиуретановых каркасов, а для достижения указанных температур обжига в состав материалов вводили спекающие добавки. В ряде работ [12, 18-22] показана высокая эффективность использования добавок, ускоряющих процесс твердофазного спекания корундовой и диоксид-циркониевой керамики при достижении температур обжига порядка 1550–1600°C. Однако полученные в настоящей работе результаты показали неэффективность использования добавок, механизм действия которых основан на ускорении диффузионных процессов применительно к муллитовым волокнам. Неэффективная работа таких добавок при обжиге связана с тем, что они действуют только тогда, когда спекаемые частицы имеют между собой плотные контакты с большой площадью соприкосновения [18, 22]. При несоблюдении этого условия диффузия ионов через границы раздела твёрдых фаз не происходит, поскольку основным затруднением деформирования микрообъёмов кристаллической решётки частиц является преимущественная направленность химических связей и, таким образом, обусловленность ориентации движения отдельных элементов решётки. Поэтому указанные выше условия твердофазового спекания реализуются только при обжиге плотной керамики, получаемой прессованием сухих либо увлажнённых порошков.

Эффективная работа оксида кремния совместно с оксидом алюминия в качестве спекающих добавок в температурном интервале 1300–1400°C объясняется тем, что при обжиге вероятнее всего образуется расплав стекломассы, который смачивает и стягивает под действием сил поверхностного натяжения молотые муллитовые волокна, причём для этого процесса не требуется плотного прилегания частиц друг к другу так как отсутствие кристаллических фаз в составе стекломассы способствует её беспрепятственному течению в процессе спекания и связыванию частиц твёрдой фазы. В результате готовые керамические материалы представляют

собой структуры из частиц молотых волокон, склеенные прослойками стеклофазы и муллита.

При температурах обжига порядка 1300–1400°C между спекаемыми волокнами происходит образование муллита за счёт химического взаимодействия между оксидом алюминия и оксидом кремния. Такое выделение муллита на границах между волокнами также способствует набору прочности получаемых материалов, так как выделившийся в результате реакции муллит обладает высокой адгезией к волокнам преимущественно муллитового состава, поэтому для достижения в материалах прочности при сжатии выше 0,5 МПа достаточно достижения температуры обжига порядка 1350°C при его продолжительности 3 часа.

Возможность использовать в качестве источника муллита некондиционные остатки муллитового волокна позволяет снизить стоимость пенокерамических изделий. Кроме того, используя такое волокно, можно не проводить его помол до состояния порошка, а использовать измельчённые волокна муллита с соотношением длины волокна к его диаметру в диапазоне (5/1 – 10/1), что обеспечит в готовых пенофильтрах наличие развитой пористости в перегородках между макропорами за счёт пустот между спеченными волокнами.

### **Заключение**

Результаты исследований показали возможность получения керамических пенофильтров на основе муллитовых волокон, обладающих ячеистой поровой структурой с открытой пористостью до 85% и прочностью при сжатии до 0,6–0,7 МПа. Оптимальным режимом получения таких материалов является обжиг при 1350°C в течение трёх часов при использовании оксида кремния и оксида алюминия в составе технологической связки шликера. Для достижения в материалах наибольших значений прочности и уменьшения температуры обжига требуется дальнейшая оптимизация состава керамической массы путём подбора



спекающих добавок, а также оптимизация состава шликерных суспензий путём подбора электролитов, позволяющих увеличить в шликере объёмную долю твёрдой фазы с целью увеличения числа контактов между спекаемыми частицами при обжиге.

### Литература

Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Бунтушкин В.П., Каблов Е.Н., Базылева О.А., Морозова Г.И. Сплавы на основе алюминидов никеля //МиТОМ. 1999. №1. С. 32–34.

3. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 36–51.

4. Шликер для изготовления пенокерамических фильтров: пат.2084428 Рос.Федерация; №93008852/03;заявл. 18.02.1993; опубл.20.07.1997. 7 С.

5. Усовершенствованный пенокерамический фильтр для улучшения фильтрования расплавленного чугуна: пат.2380138 Рос.Федерация; №2008108220/15; заявл. 04.08.2006; опубл.27.01.2010 Бюл.№3. 19 С.

6. High strength SiC filter and method for the manufacture thereof: пат. 6663776 США; №10/256844; заявл. 27.09.2002; опубл. 16.12.2003. 7 С.

7. Керамический фильтр, содержащий углеродное покрытие, и способ его изготовления: пат. 2456056 Рос. Федерация; заявл. 28.01.2008; опубл. 20.07.2012 Бюл. №20. 15 с.

8. Анциферов В.Н. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Екатеринбург: УрО РАН. 2002. 263 с.

9. Sandoval M.L., Camerucci M.A. Foaming performance of aqueous albumin and mullite-albumin systems used in cellular ceramic processing //Ceramics International. 2014. №40. P. 1675–1686.

10. Magnani G., Brentari A., Burrese E., Raiteri G. Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method //Ceramics International. 2014. № 40. P. 1759–1763.

11. Yang W., Jiang B., Wang A., Shi H. Effect of Negatively Charged Ions on the Formation of Microarc Oxidation Coating on 2024 Aluminium Alloy //Journal of Material Science and Technology. 2012. № 28(8). P. 707–712.

12. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).

13. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–18.

14. Уварова Н.Е., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Орлова Л.А., Саркисов П.Д. Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 16–21.

15. Балинова Ю.А. Кириенко Т.А. Физико-химические свойства многокомпонентных растворов для керамических материалов, содержащих поливиниловый спирт //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 34–38.

16. Никитина В.Ю., Колышев С.Г., Купцов Р.С. Способы определения площади сечения монокристаллических волокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для расчёта прочности при растяжении //Труды ВИАМ. 2014. №2. Ст. 02 (viam-works.ru).

17. Балинова Ю.А., Щеглова Т.М., Люлюкина Г.Ю., Тимошин А.С. Особенности формирования  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в поликристаллических волокнах с

содержанием оксида алюминия 99% в присутствии добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  //Труды ВИАМ. 2014. №3. Ст. 03 (viam-works.ru).

18. Евтеев А.А., Макаров Н.А., Лемешев Д.О., Житнюк С.В. Керамика в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  с добавками эвтектических составов //Стекло и керамика. 2011. № 8. С. 23–27.

19. Бучилин Н.В., Прагер Е.П. Реологические характеристики шликерных суспензий на основе оксида алюминия //Труды ВИАМ. 2015. №5. Ст. 06 (viam-works.ru).

20. Vogt U.F., Gorbar M., Dimopoulos-Eggenschwiler P., Broenstrup A., Wagner G., Colombod P. Improving the properties of ceramic foams by a vacuum infiltration process //Journal of the European Ceramic Society. 2010. № 30. P. 3005–3011.

21. Евтеев А.А., Лемешев Д.О., Житнюк С.В., Макаров Н.А. Расчёт оптимальных режимов обжига керамики на основе оксидов циркония и алюминия //Стекло и керамика. 2014. №8. С. 15–21.

22. Бакунов В.С., Лукин Е.С. Особенности спекания оксидной керамики //Стекло и керамика. 2011. №7. С. 9–13.

УДК 621.793.71

## **Разработка технологии получения сфероидального порошкового материала на основе $ZrO_2$ стабилизированного CaO**

Кобзев В.Г.<sup>1</sup>; Паничев Е.В.<sup>1</sup>

[svarkavmz@mail.ru](mailto:svarkavmz@mail.ru)

<sup>1</sup> «Воронежский механический завод» - филиал акционерного общества «Государственный космический научно-производственный центр имени М. В. Хруничева»

### ***Аннотация:***

*Представлены результаты отработки режимов и нанесение покрытия на технологические образцы из БрХ08 с подслоем NiCr на основе ПХ20Н80 56-26.*

### ***Ключевые слова:***

*материал, покрытие, напыление, цирконий*

Развитие современной техники и технологии связано с повышением требований к выпускаемой продукции. Это влечет за собой усовершенствование существующих и разработку новых материалов, отличающихся улучшенными свойствами и технологическими параметрами.

Применение высококипящего топлива в двигателях ЖРД требует защиты внутренней поверхности «камеры сгорания» и огневого диска «головки смесительной» от длительного воздействия, высокой температуры и агрессивного влияния компонентов топлива. В качестве защиты от перечисленных факторов в настоящее время блок форсунок покрывается

теплозащитным покрытием с применением порошкового материала на основе двуокси циркония стабилизированного оксидом кальция марки ПДЦК-100. Данный материал официально изготавливается единственным производителем на территории РФ – ОАО «Композит» с производственными возможностями на уровне 500 кг в год, что недостаточно для обеспечения всех потребителей (ВМЗ, Протон ПМ, КМЗ и т.д.).

Существенным недостатком данного материала является сложность обеспечения необходимого фракционного состава в силу технологии получения (механический размол переплавленного слитка) и получаемая агломерированная (колотая) форма частиц. Получаемый таким способом материал, ввиду низких значений текучести и насыпной плотности, не обеспечивает получение требуемых толщин за один проход нанесения покрытия (~ 200 мкм). Для решения данной проблемы в настоящее время используются режимы напыления с высоким значением мощности (порядка 35 кВт), с применением аргоно-водородной плазмообразующей смеси для повышения энтальпии плазмы. Такие режимы требуют специализированных установок, а также плазменных горелок, способных выдерживать указанные нагрузки процесса напыления без износа (металлопереноса материалов анода и катода в покрытие).

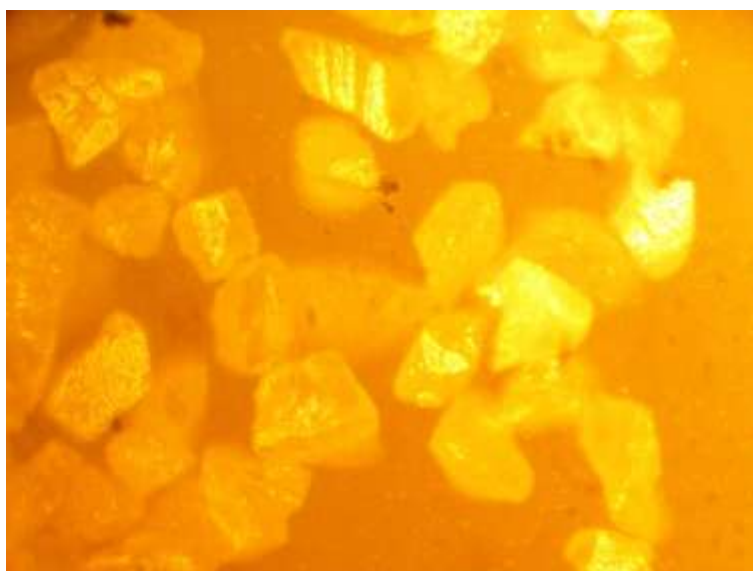


Рис. 1 – Внешний вид порошкового материала ПДЦК-100 (ув.  $\times 250$ )

В целях повышения качества, стабильности и надежности выпускаемой продукции, а также для бесперебойного обеспечения порошковыми материалами, ВМЗ совместно с ООО «ТСП» (г. Екатеринбург) принято решение о создании нового материала, аналогичного ПДЦК-100 по химическому составу, отличающегося способом получения и формой частиц.

Сотрудниками ООО «ТСП» разработана технология производства нового материала в соответствии со следующими техническими требованиями ВМЗ:

- форма частиц - сферическая;
- химический состав – Содержание  $ZrO_2+HfO_2$  не менее 90% масс, Содержание CaO не более  $4 \div 6$  %масс, Содержание  $Fe_2O_3 (Fe^{2+})$  не более 0,3 (0,02) %масс;
- фракционный состав – проход через сетку №01 не менее 95% масс, проход через сетку №004 не более 10% масс;
- кристаллическая структура – однофазная кубическая решетка;
- циклическая термостойкость – не менее 6 раз.

Технология изготовления сфероидальных порошковых материалов на основе диоксида циркония тетрагонального фазового состава заключается в приготовлении истинных растворов компонентов в кислотах (соляной, азотной и уксусной), диспергирование ультразвуком капель растворов над потоком осадителя (щелочи), отделение сфер гидроксидов на фильтрах с последующими операциями промывки, сушки, прокалки и классификации на ситах.

По отработанной технологии выпущена опытная партия порошкового материала для проведения экспериментальных работ по нанесению покрытия с оценкой его эксплуатационных характеристик.

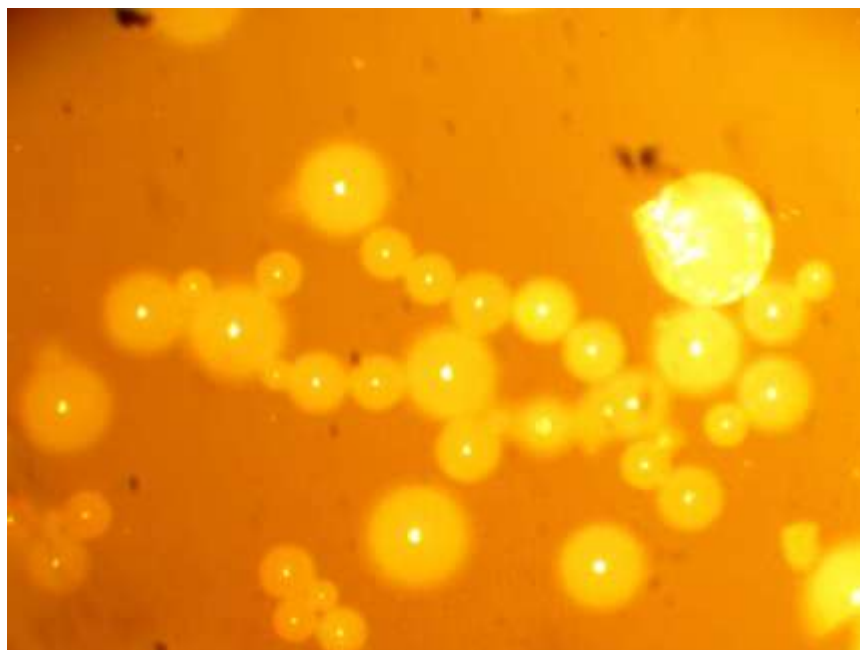


Рис. 2 – Внешний вид порошкового материала производства ООО «ТСП» (ув.  $\times 250$ )

При проведении ВМЗ исследований химических, физических свойств и технологических характеристик получены следующие результаты:

Определение фракционного состава.

Определение фракционного состава проводилось на лазерном анализаторе частиц HORIBA-LA960.

Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1

	< 40 мкм	40-63 мкм	63-100 мкм	> 100 мкм
Измерение 1	3,69%	34,44%	57,26%	4,61%
Измерение 2	4,40%	36,07%	54,99%	4,54%
Среднее	4,05%	35,25%	56,13%	4,57%

Фракционный состав соответствует ТЗ.

Химический анализ. Определение  $ZrO_2+HfO_2$  и  $CaO$  выполнено гравиметрическим методом,  $Fe_2O_3$  ( $Fe^{2+}$ ) – растворением (степень окраски раствора) с помощью прибора КФК-3.

Результаты химического анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2

ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>
95,05	4,58	0,26	0,014

Химический состав порошка соответствует ТЗ.

Выполнена отработка режимов и нанесение покрытия с применением опытной партии на технологические образцы для проведения испытаний. Нанесение выполнено на установке Sulzer Metco типа Unicoat с применением плазмотрона F4 на режимах со значением мощности ~23 кВт. Покрытие нанесено на технологические образцы из БрХ08 с подслоем NiCr на основе ПХ20Н80 56-26 ГОСТ 13084-88.

Подготовка поверхности образцов под напыление осуществлялась в установке пескоструйной обработки карбидом кремния марки 53С зернистостью F-20 по ГОСТ Р 52381-2005, ГОСТ 26327-84. Такая подготовка поверхности обеспечивает требуемую ( $Rz \geq 50$  мкм) шероховатость поверхности.

Испытания для определения адгезионной прочности покрытия.

Оценка адгезионной прочности покрытия осуществлялась на цилиндрических образцах с площадью напыления 490 мм<sup>2</sup>.

Испытания образцов для определения прочности на отрыв производилось на разрывной машине со скоростью нагружения 20 мм/мин.

Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3

№ образца	Предел прочности, МПа
1	100,0
2	116,3
3	112,2
4	122,4
5	122,4





Рис. 3 – Технологические образцы для определения прочности сцепления покрытия

Адгезионная прочность покрытия при отрыве соответствует ТЗ и превышает средние значения прочности при использовании ПДЦК-100 в 1,5–2 раза.

Испытания образцов на циклическую термостойкость.

Испытания проводились путем одностороннего (со стороны покрытия) нагрева образцов пламенем кислородно-ацетиленовой горелки на расстоянии 30–35 мм до температуры 600°C на медной подложке и быстрого охлаждения в воде.

Образцы выдержали 10 теплосмен без сколов, расслоений, растрескивания, вспучивания покрытия.

Термостойкость покрытия соответствует ОС 92-1406-68.

Исследования кристаллической решетки.

Для исследования кристаллической решетки порошковый материал и образцы с напыленным покрытием были направлены в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

Исследования кристаллической решетки порошкового материала и напыленного покрытия проводились на рентгеновском дифрактометре. Съемка проводилась по фокусировке Брэгга-Брентано.

Структура порошка и напыленного покрытия однофазная: кубический оксид циркония, стабилизированный оксидом кальция с параметром решетки 5,1289 Å. Изменений после нанесения покрытия и после испытаний на термостойкость не выявлено.

Металлографическое исследование.

Контроль толщины наносимого покрытия выполнялся на плоских образцах размером 50×70 мм.

В металлографическую лабораторию направлены 2 образца:

- образец №1 – после нанесения покрытия;
- образец №2 – после испытаний на термостойкость.

Внешним осмотром поверхности обоих образцов трещин и микротрещин не обнаружено.

По месту реза образцов были изготовлены микрошлифы на которых выполнен замер толщины покрытия.

Образец №1:

Толщина нихромового подслоя – 80-85 мкм;

Толщина диоксида циркония – 180-190 мкм;

Суммарная толщина ТЗП – 230-270 мкм.

Образец №2:

Толщина нихромового подслоя – 75-80 мкм;

Толщина диоксида циркония – 170-180 мкм;

Суммарная толщина ТЗП – 230-260 мкм.

Толщина покрытия соответствует ТЗ.



Рис. 4 – Технологические образцы для определения толщины и термостойкости покрытия

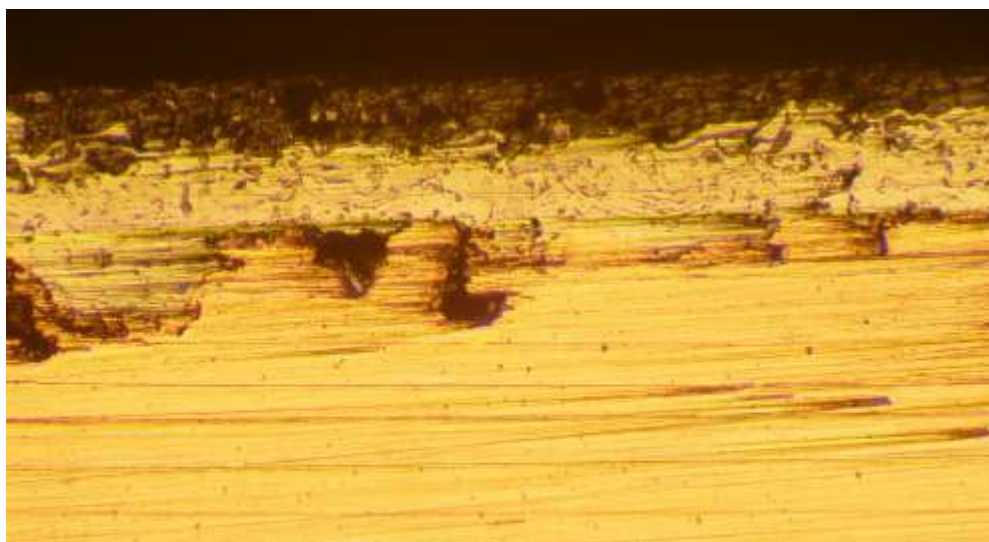


Рис. 5 – Микрошлиф образца с нанесенным покрытием (ув.  $\times 100$ )

Так же в результате металлографического исследования отмечено более равномерное формирование слоя покрытия на основе сферического материала по сравнению с ПДЦК-100.

#### Выводы:

Получен сферический порошковый материал, с однофазной кубической кристаллической решеткой обеспечивающий температуру фазового превращения на уровне  $2700^{\circ}\text{C}$ .

Полученные значения насыпной плотности в 1,25 раза и текучести в 2 раза превосходят аналогичные значения имеющегося материала марки ПДЦК-100, а так же имеют возможность регулирования данных параметров.

Обеспечены требования по химическому и фракционному составу, при этом полученная сферическая форма частиц обеспечивает минимальную погрешность фракционного состава.

Разработанная технология позволяет исключить образования отхода производства (получение частиц менее 40 мкм) по сравнению с технологией размола.

Повышение насыпной плотности и текучести, а так же равномерности фракционного состава и сферическая форма полых частиц позволило снизить применяемые режимы напыления и как следствие уменьшить нагрузку на установку для напыления и плазменный распылитель.

Заключение:

В настоящее время отсутствуют сертифицированные порошковые материалы на основе диоксида циркония стабилизированного оксидом кальция российского производства, допущенные к использованию в РКТ.

Полученный порошковый материал соответствует предъявляемым требованиям применимо к ПДЦК-100 согласно ТУ 1763-356-56897835-2007 и обеспечивает высокую технологичность процесса нанесения покрытия, однако для применения на изделиях РКТ требуется проведение ускоренных климатических испытаний и огневых испытаний в составе изделия.

Дальнейшим этапом применения полученного порошкового материала сферической формы является разработка металлокерамического покрытия из механической смеси с нихромовым порошком сферической формы для повышения эксплуатационных и технологических характеристик имеющегося порошка марки ДЦН 80/20.

УДК 666.3/.7

## **Влияние добавок нанопорошка на свойства керамики из карбида кремния**

Непечатов Ю.К.<sup>1</sup>; Богаев А.А.<sup>1</sup>; Медведко О.В.<sup>1</sup>;  
Хасанов О.Л.<sup>2</sup>; Двилис Э.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «НАНОКЕРАМИКС», г. Новосибирск

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск

### ***Аннотация:***

*Исследованы и представлены результаты влияния добавок карбидокремниевых нанопорошков на свойства броневой керамики из карбида кремния. Показано, что введение такого порошка в количестве от 5 до 10 масс. % приводит к повышению твёрдости и трещиностойкости при сохранении плотности. Использование карбидокремниевых нанодисперсных порошков позволило получить материал, который можно применять в конструкционной и броневой керамике.*

### ***Ключевые слова:***

*карбид кремния*

### **Введение**

Бескислородные соединения обладают высокими температурами плавления, прочностью химических связей, теплопроводностью, диэлектрическими свойствами и химической стойкостью. Это делает их перспективными для применения в качестве конструкционной керамики для изготовления деталей газотурбинных двигателей, режущего инструмента и керамических подшипников. Благодаря перечисленным выше свойствам, материал на основе карбида кремния активно используется в электронной

промышленности, в авиационной, космической и оборонных отраслях. Высокая прочность химической связи позволяет применять подобные материалы и в качестве лёгкой брони, поскольку при ударном динамическом воздействии большая часть кинетической энергии тратится на разрыв химических связей броневое материала [1].

Карбид кремния ( $\text{SiC}$ ) является неорганическим веществом с плотностью  $3,20 \text{ г/см}^3$  и существует в двух кристаллических модификациях:  $\beta\text{-SiC}$ , стабильная до  $2000^\circ\text{C}$ , и  $\alpha\text{-SiC}$ , стабильная до  $2300^\circ\text{C}$ . При температуре свыше  $2500^\circ\text{C}$  карбид кремния возгоняется. При сублимации образуемый пар состоит из  $\text{Si}$ ,  $\text{Si}_2\text{C}$  и  $\text{SiC}_2$  в соотношении, зависящем от температуры [2,3]. В связи с ковалентным характером  $\text{SiC}$ , керамика на его основе с высокой относительной плотностью может быть получена только за счёт твердофазного механизма спекания при температуре от  $2050$  до  $2200^\circ\text{C}$  с использованием в качестве добавок  $\text{Al}$  или  $\text{B}$  и  $\text{C}$  [3]. Для получения плотной керамики  $\text{SiC}$  при низких температурах необходимо жидкофазное спекание с использованием модифицирующих добавок, таких как оксиды в достаточно больших количествах, что приводит к образованию пористости и снижению прочности [4, 5, 6]. Альтернативой этому способу изготовления керамики является способ, когда за счёт проникновения жидкой фазы в пористую сырую заготовку  $\text{SiC}$  в течение короткого периода времени и при более низкой температуре получается реакционно-спечённая керамика ( $\text{SiSiC}$ ).

В настоящее время наиболее распространёнными методами изготовления плотной керамики из  $\text{SiC}$  являются спекание без давления в свободном состоянии ( $\text{SSiC}$ ), реакционное спекание - пропитка пористой заготовки из карбида кремния расплавленным кремнием ( $\text{SiSiC}$ ) и горячее прессование ( $\text{HPSiC}$ ). Керамику на основе карбида кремния получают, главным образом, методами реакционного спекания ( $\text{SiSiC}$ ) и жидкофазного спекания ( $\text{LPSSiC}$ ). Применение в качестве броневых материалов  $\text{LPSSiC}$  – керамики, по механическим свойствам преобладающей над  $\text{SiSiC}$  – материалами, делает возможным повышение класса бронестойкости такой керамики при одинаковой толщине брони, либо позволяет снизить массу

брони при сохранении уровня бронестойкости. Однако все эти методы имеют определенные недостатки. SiC материалы, которые, как правило, для получения мелкозернистой микроструктуры (размер зерна от 1 до 4 мкм), спекаются за счёт введения С и В [7], они устойчивы при воздействии высоких температур к окислению [8, 9], однако имеют низкую вязкость разрушения (от 3 до 4 МПа·м<sup>1/2</sup>) [10]. Кроме того, из-за спекания при высоких температурах, а также в связи с относительно длительной выдержкой при этих температурах, в керамике происходит аномальный рост зерна SiC. Реакционно-спечённый SiSiC не может быть использован для работы при высоких температурах из-за низкой температуры плавления входящего в его состав остаточного кремния, а метод горячего прессования (HPSiC) - энергозатратен, дорог и малопроизводителен, поэтому он не нашёл широкого применения.

Дальнейшие исследования возможности уплотнения SiC показали, что без горячего прессования получение плотного SiC может быть достигнуто жидкофазным спеканием за счёт использования таких добавок, как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11] и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (или редкоземельных оксидов) [12-18]. Такой подход позволяет существенно снизить температуру спекания (до минимального значения 1850°C) и повысить плотность.

Однако добиться полного уплотнения возможно за счёт спекания при высокой температуре и короткого времени её воздействия, что обеспечивается спеканием методом SPS. Одним из путей решения поставленной задачи является использование в качестве модификаторов - добавок из металлических и керамических нанопорошков. Наиболее перспективной добавкой, позволяющей эффективно регулировать структуру керамики на основе карбида кремния, в ряду других, является модификатор из нанопорошка SiC.

Цель настоящего исследования — определение возможности повышения прочности, твёрдости и трещиностойкости керамики из карбида кремния (SiC) при введении в её состав нанопорошка SiC и при использовании метода SPS для консолидации экспериментальных образцов.

## 1. Экспериментальная часть

Исследование возможного повышения механических свойств SiC проводилось с использованием следующих материалов:

– нанопорошка SiC с удельной поверхностью  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ , полученного методом механохимической активации в ИХТТиМ СО РАН;

– порошка SiC с удельной поверхностью  $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , полученного путём помола порошка зелёного карбида кремния Волжского абразивного завода на струйной мельнице с последующим в рассевом на классификаторе.

– образцов–дисков диаметром 30 мм, толщиной 2,5 мм и балочек стандартных размеров для испытания на изгибную прочность, изготовленных по технологической схеме (рис. 1) из смеси порошка и нанопорошка SiC.



Рис. 1 – Технологическая схема изготовления образцов SiC из смеси порошка и нанопорошка SiC



## 1.1 Исследование нанопорошков

Анализируемые образцы представляли собой порошковый материал, содержащий наноразмерные частицы порошка SiC. При анализе дифракционных картин использовали данные химического анализа материалов, полученные с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Дифракционные картины образцов зарегистрированы на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с использованием медной рентгеновской трубки. Максимальный размер облучаемой области на образцах составлял  $\approx 25 \times 12$  мм. С целью повышения статистической точности дифракционные картины регистрировались неоднократно с выдержкой от 5 до 20 с и шагом  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  и  $0,05^\circ$ .

На рис. 2 представлена дифракционная картина анализируемого нанопорошка SiC. Установлено, что высокоинтенсивные пики на рентгенограмме принадлежат карбиду кремния, обладающему гексагональной кристаллической решёткой. Кроме этого в образце обнаружены остаточные количества ромбоэдрического SiC и незначительные примеси  $Cr_{23}C_6$ ,  $\alpha$ -железа и твердого раствора кремния в железе.

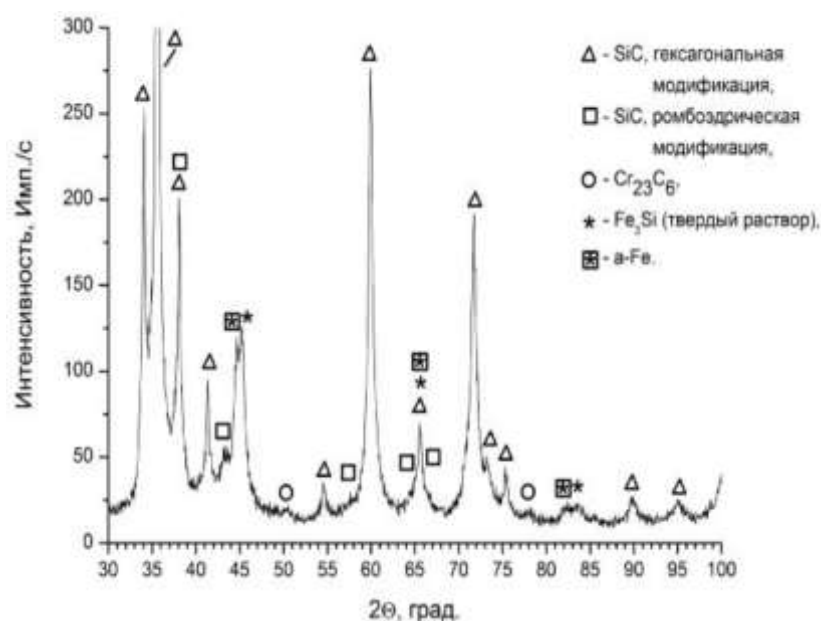


Рис. 2 – Дифракционная картина нанопорошка карбида кремния

Размер частиц нанопорошков исследовали в соответствии с ГОСТ 23402-78 микроскопическим методом определения размеров частиц с использованием просвечивающего электронного микроскопа Technai G2 FEI производства «FEI» (Нидерланды).

Объекты для просвечивающей микроскопии получали на ультразвуковой дисперсионной установке, позволяющей наносить исследуемые порошки на тонкую сеточку из аморфного углерода. Приложение ультразвуковых колебаний в процессе нанесения позволяло разбивать крупные конгломераты слипшихся частиц нанопорошка. Измерение размеров частиц проводили на снимках, полученных с просвечивающего микроскопа. Всего замеру подвергали не менее 600 частиц нанопорошка.

Изображения частиц нанопорошка карбида кремния, полученные на просвечивающем микроскопе, свидетельствуют о том, что частицы имеют развитую, неправильную, осколочную форму (рис. 3). Размер частиц находится в пределах от 12 до 200 нм. Распределение размера частиц представлено на рис. 4. Как видно из графика наибольшую объёмную долю частиц составляют частицы с размером до 90 нм.

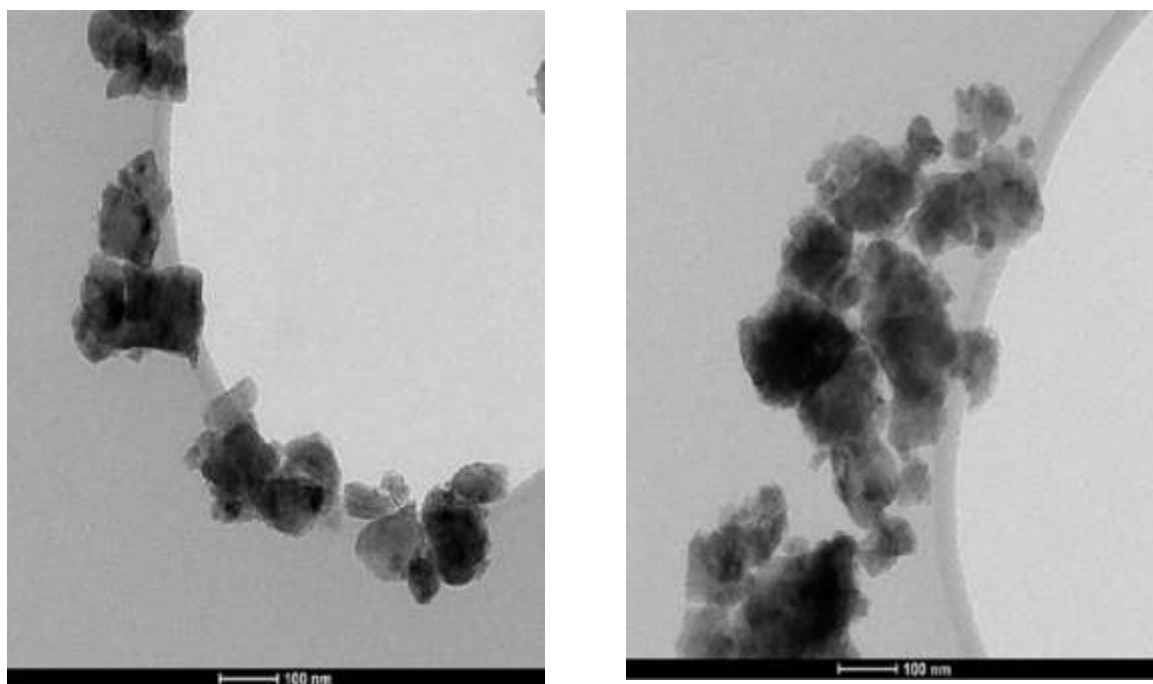


Рис. 3 – Форма частиц нанопорошка карбида кремния

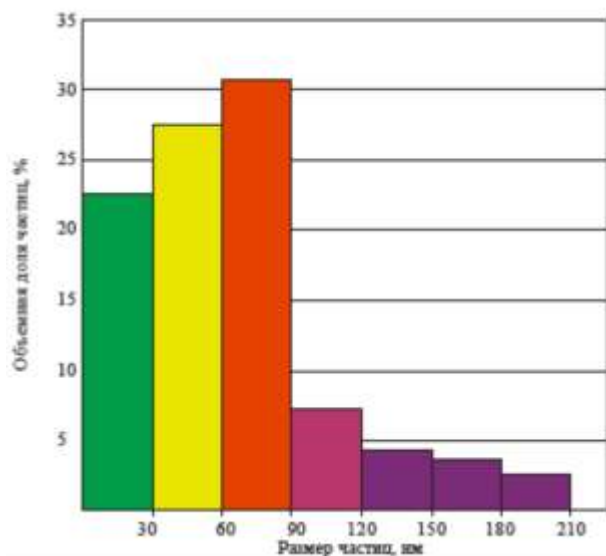


Рис. 4 – Распределение частиц нанопорошка SiC по размеру

### 1.2. Технологический процесс изготовления керамических образцов на основе карбида кремния

Помол порошка карбида кремния осуществлялся в планетарной мельнице. После помола порошка карбида кремния проводился рассев с использованием классификатора с числом оборотов 11 000 в минуту. Средний размер частиц порошка-основы после помола составил 1 мкм.

Помол порошковой смеси из частиц порошка основы и нанопорошка карбида кремния так же осуществлялся в планетарной мельнице. Соотношение массы сухого обрабатываемого материала наноструктурированной порошковой смеси к массе шаров в планетарной мельнице составляло 1:1, число оборотов 900 об/мин, продолжительность помола 1 мин. Средний размер частиц порошковой смеси после помола 0,9 мкм.

Для деагломерации нанопорошка приготавливалась суспензия из нанопорошка в этаноле. Объемное соотношение этанола и нанопорошка карбида кремния для деагломерации в суспензии «нанопорошок – этанол» составило 1:5. Деагломерация проводилась с использованием ультразвука с частотой колебаний 20 кГц и продолжительностью обработки 120 мин.

Средний размер частиц нанопорошка карбида кремния после диспергирования находился в диапазоне 75-100нм.

Приготовление суспензии наноструктурированной смеси порошка карбида кремния выполнялось с использованием этанола для смешивания при объёмном соотношении этанола и наноструктурированной порошковой смеси карбида кремния в суспензии «смесь-этанол» 1:5. Соотношение массы сухого обрабатываемого материала к массе шаров при смешивании порошка карбида кремния с нанопорошком карбида кремния 1:1. Число оборотов планетарной мельницы – 900 об/мин, продолжительность приготовления суспензии – 5 мин, что обеспечило равномерность распределения частиц нанопорошка.

После смешивания порошка с нанопорошком карбида кремния выполнялась сушка суспензии наноструктурированной порошковой смеси карбида кремния в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 10 часов, затем смесь протиралась через сито. Относительная влажность наноструктурированной порошковой смеси после сушки составила 0,2%. Для определения оптимального количества вводимого нанопорошка варьировалось его содержание от 1 до 10% при постоянной температуре спекания 2200°C.

### **1.3. Спекание керамики из исследуемых порошков SiC методом SPS**

Для получения керамики исследовались:

Порошки SiC как основа для матрицы композитной керамики:

SiC исходный ~5 мкм (SiC\_NEVZ\_ish);

SiC измельчённый ~0,9 мкм (SiC\_NEVZ\_09mkm);

SiC контрольный без добавок нанопорошков (SiC\_NEVZ\_ctrl).

Смеси порошков SiC с нанопорошками SiC :

SiC с 1 % нанопорошка (SiC\_NEVZ\_1NP).

SiC с 5 % нанопорошка (SiC\_NEVZ\_5NP)

SiC с 10 % нанопорошка (SiC\_NEVZ\_10NP).

Спечённые образцы керамики:

Из контрольного порошка (SiC\_NEVZ\_contrlSPS);

Из порошка с 1 % нанопорошка (SiC\_NEVZ\_1NPSPS).

Из порошка с 5 % нанопорошка (SiC\_NEVZ\_5NPSPS)

Из порошка с 10 % нанопорошка (SiC\_NEVZ\_10NPSPS).

Для определения оптимального количественного содержания добавки нанопорошка SiC в порошке-основе матрицы карбида кремния были изготовлены модельные образцы элементов керамических броневых с различным содержанием добавки нанопорошка. Для изготовления модельных образцов применялся метод спекания в разряде плазмы – Spark Plasma Sintering (SPS). SPS-процесс проводили в режиме синтеза при температуре 2200°C, давлении подпрессовки 85 МПа, времени выдержки при максимальной температуре 5 мин.

Контроль фазового состава порошков и керамики, а также проверка наличия посторонней фазы были проведены при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Фазовый анализ показывает (табл.3, рис. 5), что примеси свободных кремния и углерода присутствующие на разных стадиях обработки порошков в керамике, сводятся до допустимого уровня.

Таблица 3

Результаты количественного РФА

Образец	Состав, масс%		
	SiC	Si	C
SiC_NEVZ_ish	97.0	следы	2.4
SiC_NEVZ_09mkm	93.7	1.6	4.7
SiC_NEVZ_contrl	92.3	2.7	5.0
SiC_NEVZ_contrlSPS	99.0	следы	-
SiC_NEVZ_10NP	92.5	2.3	5.2
SiC_NEVZ_10NPSPS	99.0	следы	-

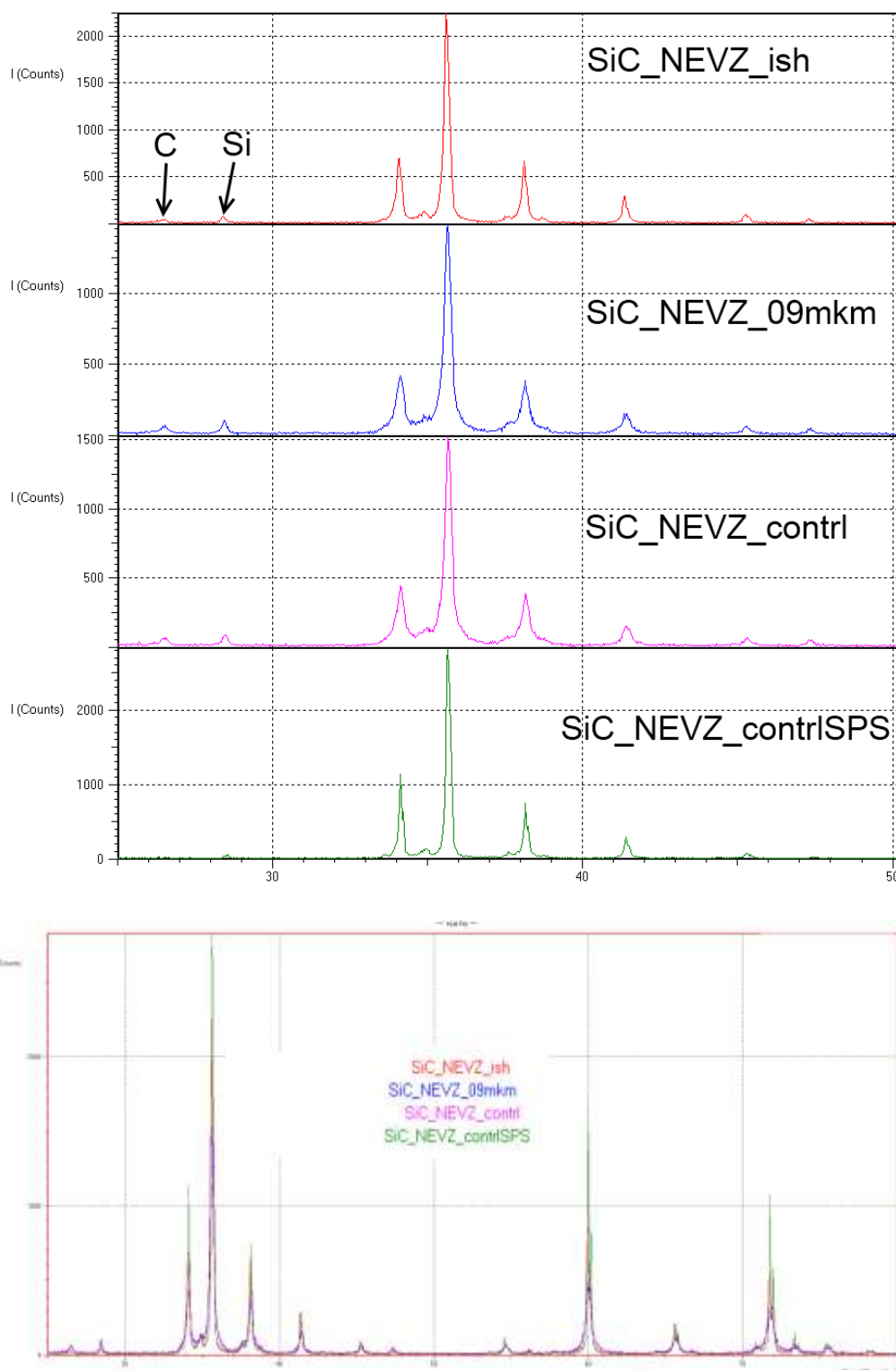


Рис. 5 – Дифрактограммы порошка и керамики SiC

Фазовый и элементный анализы показывают, что керамика, спечённая из контрольного порошка на основе помолотого карбида кремния, удовлетворяет требованиям по фазовому составу и химической чистоте.

Проведённый совместно с СЭМ энергодисперсионный элементный анализ показал наличие (табл. 4) примесей, не превышающих допустимого уровня.

Таблица 4

Результаты энергодисперсионного элементного анализа

Образец	Содержание масс.% (мол.%)				
	C	Si	Fe	Al	O
SiC_NEVZ_contrl	32.91 (52.38)	63.28 (43.07)	-	-	3.81 (4.55)
SiC_NEVZ_contrSPS	19.67 (36.04)	76.03 (59.56)	0.55 (0.22)	1.75 (1.43)	2.01 (2.76)
SiC_NEVZ_10NPS	14.35 (28.12)	84.69 (70.95)	0.26 (0.11)	0.32 (0.28)	0.36 (0.53)
SiC_NEVZ_09mkm	43.59 (61.57)	46.29(27.96)	0.35(0.11)	-	9.77 (10.36)
SiC_NEVZ_10NP	34.75 (53.92)	58.86(39.06)	0.39 (0.13)	0.21 (0.14)	5.79 (6.74)

Исследования морфологических параметров керамики проводились с использованием анализа СЭМ изображений поверхностей скола. Из рис. 6 видно, что керамика без добавки нанопорошка (НП) разрушается преимущественно по границам зёрен. Образцы, изготовленные с применением нанопорошка, носят преимущественно транскристаллитный характер разрушения, что косвенно свидетельствует об относительной прочности межзёренных связей в керамике с добавками НП.

Анализ характера пористости по СЭМ изображениям (Рис. 6, 7) показал, что в контрольном образце (без содержания нанопорошка) присутствуют мелкие межзёренные поры, в керамике с добавлением 1 % НП видны довольно крупные поры, в то время как образцы с 5 % и 10 % НП практически не содержат пор. Эти данные подтверждаются измерениями плотности образцов (рис. 8). Заметное возрастание плотности происходит для образцов с 5 % и 10 % НП, разница в плотности этих образцов не превышает погрешности её измерения.

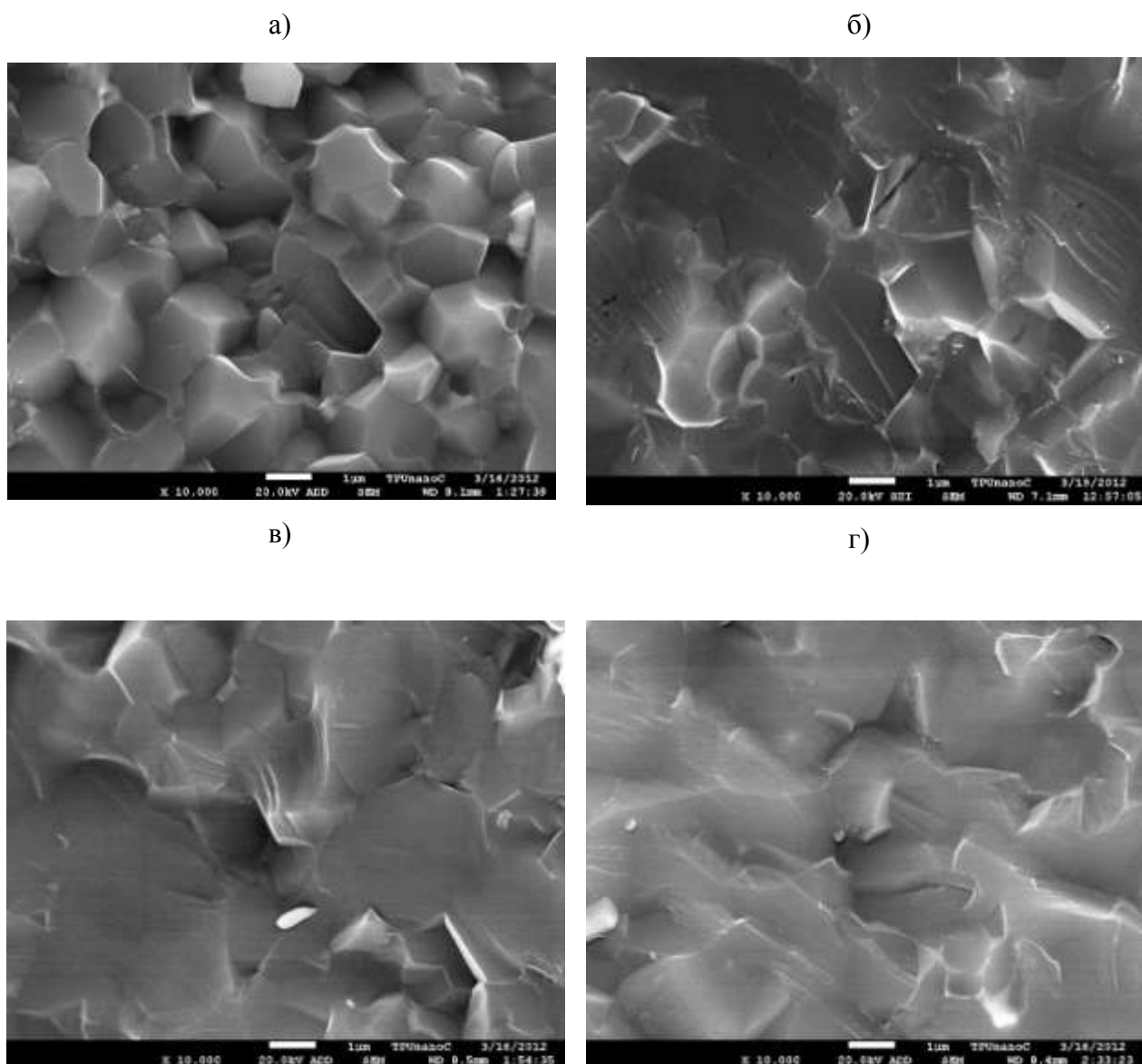


Рис. 6 – Морфология скола керамики SiC: а) контрольный; б) 1 % нанопорошка; в) 5 % нанопорошка; г) 10 % нанопорошка



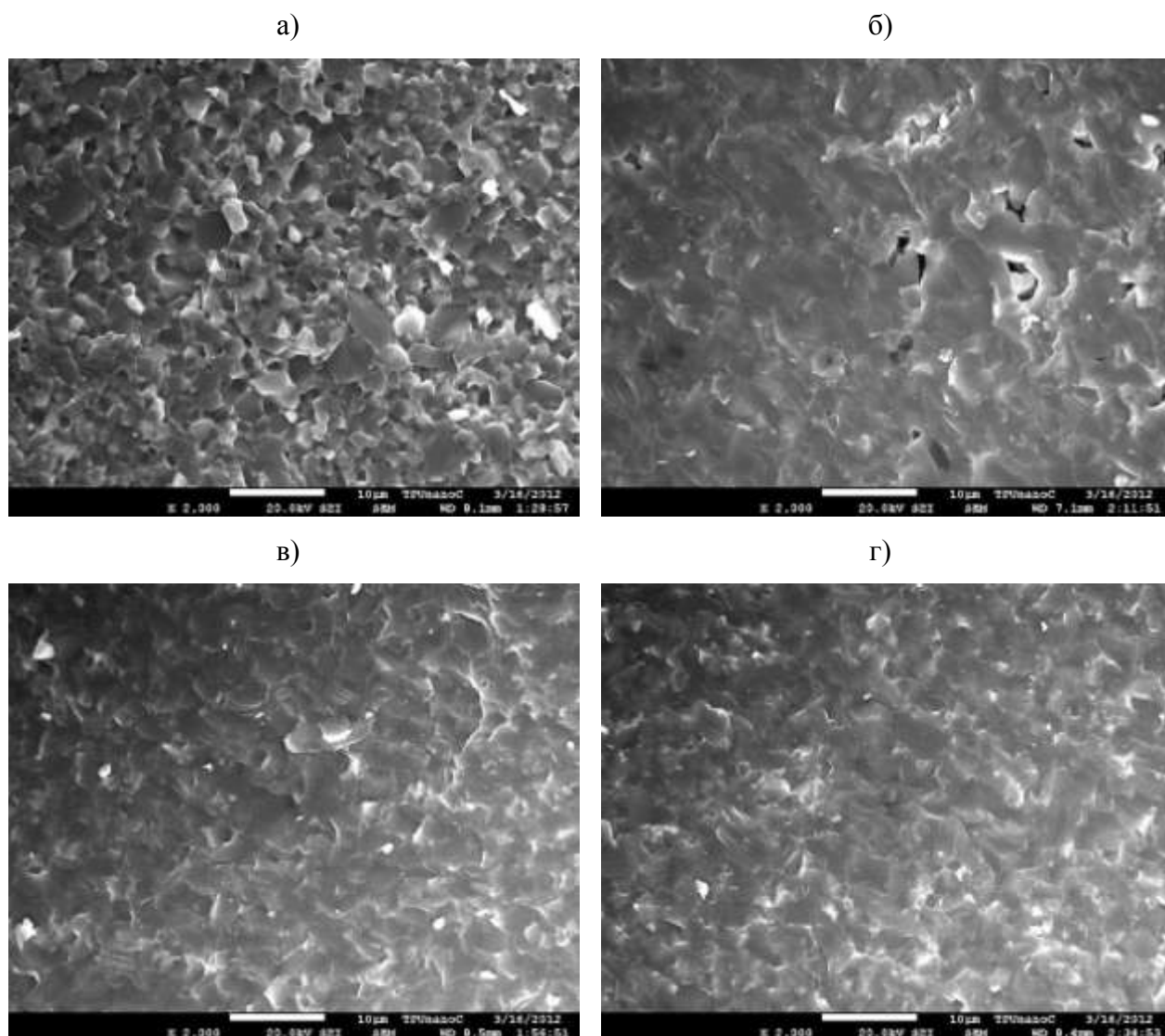


Рис. 7 – Морфология скола керамики SiC: а) контрольный; б) 1 % нанопорошка; в) 5 % нанопорошка; г) 10 % нанопорошка



Рис. 8 – Плотность исследуемых образцов керамики

Трещиностойкость образцов, измеренная с 0 %, 1 % и 10 % добавками НП практически одинакова (рис. 9), и только у керамики с 5 % НП наблюдается выпад в сторону увеличения значения  $K_{Ic}$  и соответствующее уменьшение микротвёрдости (рис. 10).

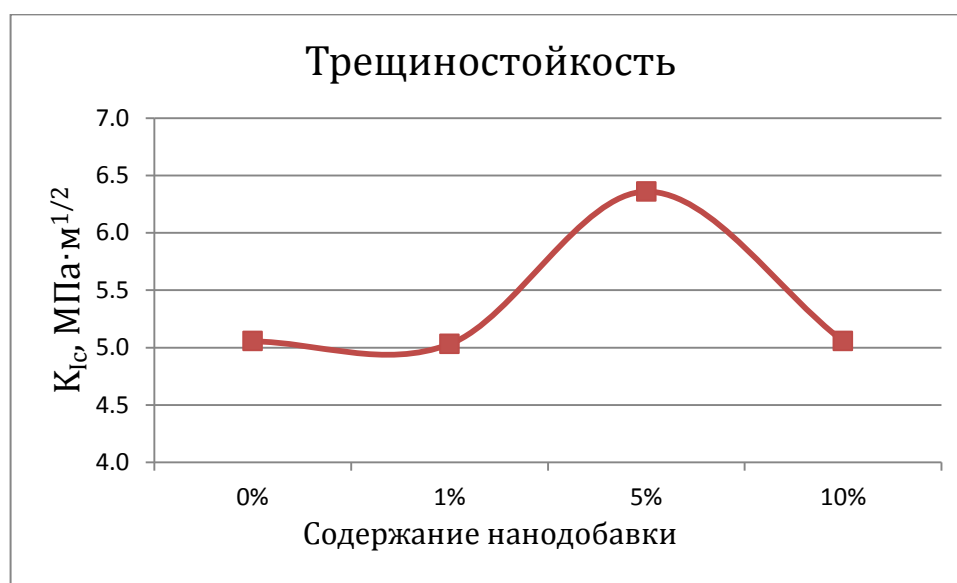


Рис. 9 – Трещиностойкость исследуемых образцов керамики

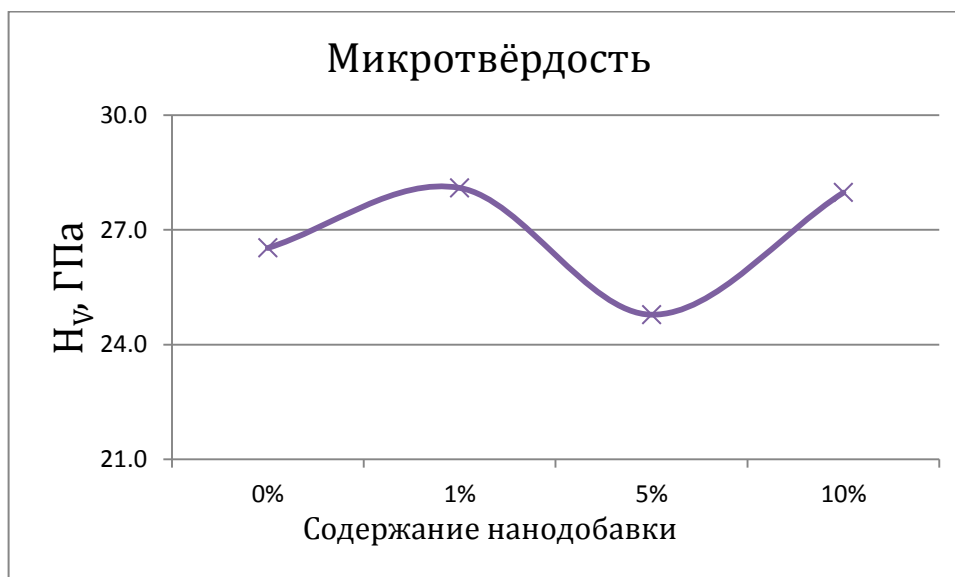


Рис. 10 – Микротвёрдость исследуемых образцов керамики

## Обсуждение результатов

На основе полученных результатов исследований (табл. 5) можно заключить, что применение добавки нанопорошка SiC приводит к заметному повышению прочности межзёренных границ керамики. Очевидно существенное уменьшение остаточной пористости для образцов с 5 % и 10 % НП. Применение добавки карбидокремниевого нанопорошка позволяет значительно повысить прочностные характеристики керамики на основе SiC. Эти свойства выше для керамики, содержащей добавки нанопорошка SiC 5% и 10 мас. %. При этом керамические свойства остаются практически неизменными. Использование добавок карбидокремниевого нанопорошка приводит к реализации менее пористой и более равномерной микроструктуры материала, позволяет увеличить трещиностойкость керамики. Дальнейшие оптимизационные работы нужно проводить с керамикой с содержанием добавки нанопорошка от 5 % до 10 % НП.

Таблица 5

Физико-механические характеристики керамики на основе карбида кремния

Содержание добавки нанопорошка SiC, мас. %	Исследуемые параметры		
	Относительная плотность, %	Трещиностойкость, $K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Микротвёрдость, $H_v$ , ГПа
Разрабатываемый материал с нанопорошком SiC			
1	97,6	5,0	28,0
5	98,8	5,0	24,5
10	98,8	6,4	28,0
Материал сравнения без нанопорошка SiC			
0	97,1	5,0	26,5

## Выводы

Таким образом, за счёт введения от 5,0 до 10 мас. % добавки нанопорошка SiC разработана керамика на основе карбида кремния при температуре спекания методом SPS 2200°C с мелкокристаллическим строением, относительной плотностью 98,8%, обладающей трещиностойкостью в диапазоне 5,0–6,4 МПа·м<sup>1/2</sup>, твердостью по Виккерсу в

диапазоне 24,5–28,0 ГПа, что делает её перспективной для применения в качестве конструкционной и броневой керамики.

#### Литература

1. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
2. G-D. Zhan, R\_J. Xie, M. Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 84, 5 (2001) 945.
3. K. Strecker, S. Ribeiro, R. Oberacker, M. J. Hoffmann, Int. J. Refrac. Met. Hard Mater. 22 (2004) 169.
4. S. Baud, F. Thévenot, C. Chatillon, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 29.
5. A. K. Samanta, K. K. Dhargupta, S. Ghatak, Ceram. Int. 27 (2001)
6. S. Mandal, K. K. Dhargupta, S. Ghatak, Ceram. Int. 28 (2002) 145.
7. S. Prochazka. Special Ceramics 6, Edited by P. Popper, The British Ceramic research Association, Stoke-on-Trent, UK, (1975) 171-181.
8. N. L. Hecht, D. E. McCullum, and G. A. Graves, Ceram. Eng. Sci. Proc., 9 (1988) 1313-1332.
9. D. E. McCullum, N. L. Hecht, L. Chuck, and S. M. Goodrich, Ceram. Eng. Sci. Proc. 12 (1991) 1886-1913.
10. P. Chanticul, G. R. Austis, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 539-543.
11. K. Suzuki and M. Sasaki. Fundamental Structural Ceramics. Edited by S. Somiya and R. C. Bradt. Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, Japan, (1987) 75-87.
12. M. Omori and H. Takei, J. Am. Ceram. Soc., 65 (1982) c-92.
13. M. Omori and H. Takei, US Patent 4502983, (1985).
14. M. Omori and H. Takei, US Patent, 4564490, (1986).
15. R.A. Cutler and T. B. Jackson. Ceramic Materials and Components for Engines. Proceedings of the Third International Symposium Edited by V. J. Tennery. The American Ceramic Society, Westerville, OH, (1989) 309-318.

16. L. Cordery, D. E. Niesz, and J. Shanefield. Sintering of Advanced Ceramics, Edited by C. A. Handwerker, J. E. Blendell, and W. A. Kaysser, The American Ceramic Society, Westerville, OH, Vol. 7, (1990) 618-636.

17. M. A. Mulla and V. D. Krstic, Am. Ceram. Soc. Bull., 70 (1991) 439-443.

18. D.-H. Kim, C.-W. Jang, B.-H. Park, and S.-G. Baik, J. Korean Ceram. Soc., 26 (1989) 228-234.

УДК 669.293:661.681:546.82:677.523:546.823'171

## **Исследование межфазных границ в композиционных материалах с Nb матрицей, армированных монокристаллическими волокнами $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Паэгле С.В.<sup>1</sup>; Купцов Р.С.<sup>1</sup>; Свистунов В.И.<sup>1</sup>

[ser.paegle@gmail.com](mailto:ser.paegle@gmail.com)

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

### **Аннотация:**

*Исследовано взаимодействие Nb матрицы и монокристаллических волокон  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с барьерным покрытием и без него на межфазных границах: матрица-волокно и волокно-покрытие-матрица. Установлено, что прочность при изгибе при 1300°C, композиционного материала (КМ), упрочненного волокнами без покрытия, в 2,2 раза выше, чем у матрицы. Прочность КМ, армированного волокнами с покрытием в 1,8 раза выше, чем у матрицы. Прочность того же КМ после теплового старения превосходит прочность матрицы в 2,4 раза.*

### **Ключевые слова:**

*Nb матрица, монокристаллические волокна  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, барьерное покрытие TiN, высокотемпературная прочность при изгибе*

## **Введение**

Жаропрочные никелевые сплавы, в том числе с направленной структурой, в силу относительно низкой температуры плавления ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ), не могут рассматриваться в качестве перспективных высокотемпературных ( $>1350^\circ\text{C}$ ) конструкционных материалов будущего [1]. В настоящее время наибольший интерес в этой области представляют материалы на основе тугоплавких металлов, в частности на основе ниобия или молибдена [2, 3]. В ряде работ рассматривается их дополнительное упрочнение оксидными волокнами [4, 5]. Следует отметить, что материалы на основе ниобия, наряду с высокотемпературной ползучестью, склонны к окислению как при рабочих, так и при более низких температурах [6]. Тем не менее, разработчики композиционных материалов (КМ) считают систему на основе ниобия наиболее перспективной для создания суперсплавов с рабочей температурой выше  $1350^\circ\text{C}$  [7–9]. Поэтому, одной из важнейших задач является разработка антиокислительных (для КМ) и межфазных (защитных или барьерных) покрытий (для упрочняющих волокон  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [10, 11].

В связи с изложенным, целью работы являлось исследование: КМ с ниобиевой матрицей, упрочненного монокристаллическими волокнами (МКВ)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , физико-химического взаимодействия матрицы с волокном с диффузионно-барьерным покрытием и без него, влияния диффузионно-барьерного покрытия на высокотемпературную ( $1300^\circ\text{C}$ ) прочность КМ.

## **Методика проведения исследований**

КМ изготавливали порошковым методом [12,13]: горячим прессованием в графитовой пресс-форме при  $1400^\circ\text{C}$ .

Прочность КМ при трёхточечном изгибе при  $20^\circ\text{C}$  и  $1300^\circ\text{C}$  определяли на разрывной машине Instron 5882.

Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М.

Для изготовления матрицы использовали: промышленный порошок ниобия Nb марки НБП2б, ТУ 48-4-284-73, чистотой 99,7. Распределение порошка по диаметру исследовали на установке марки Analyzette 22 MicroTec.

МКВ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были выращены из расплава по методу Степанова [14,15].

Прочность МКВ при растяжении определяли при 20°C на установке Instron 5965 по методу рамки [14], а при 1400°C – на Instron 1195 [16]. В обоих случаях скорость перемещения траверсы была 2 мм/мин [14,16].

Барьерное покрытие TiN, толщиной от 5 до 40 мкм, наносили на МКВ методом ионно-плазменного напыления с помощью установки ВУ-1БС. Адгезию покрытия с  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оценивали по методу нанесения сетки царапин (метод рисок), ГОСТ 9.302-88.

Изучение структуры материалов и распределения элементов на межфазных границах проводили на электронном микроскопе (JСМА-733, JEOL) с использованием микроанализатора Inca Energy.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010 с использованием приставки с твердотельным кремниевым детектором X-max N 80. Построение карт распределения элементов, визуализацию энергодисперсионных спектров и расчеты локального состава проводили с использованием программных модулей AzTec.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

В качестве барьерного покрытия на МКВ был выбран TiN. Температура плавления TiN составляет, по разным источникам, от 2930 до 3205°C. Температурный коэффициент линейного расширения нитрида титана достаточно близок к ТКЛР ниобия.

Заготовки размером 65×65×8 мм, полученные горячим прессованием в графитовых пресс-формах при 1400°C, разрезались на образцы размером 60×8×6



мм. Содержание в КМ МКВ составляло ~7% об. Образцы для определения свойств матрицы вырезали из свободных от волокон участков этой же заготовки.

На рис. 1 представлены снятые с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) фотографии шлифов КМ, при этом МКВ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  видны с торцов. На фотографии хорошо видны границы «волоконно-матрица» (МКВ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  без покрытия), рис. 1а, и «волоконно-покрытие-матрица» (МКВ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с покрытием), рис. 1б. При анализе структуры межфазных границ образцов КМ, армированных МКВ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , после горячего прессования (исходные образцы) было отмечено, что химического взаимодействия не наблюдается ни на границе «матрица-волокно» (рис. 1а) ни на границах «матрица-покрытие-волокно» (рис. 1б).

После теплового старения при 1300°C в течение 10 часов, в случае волокна без покрытия, взаимодействия на границе «матрица-волокно» также не обнаружено (рис. 1в). При исследовании волокон с покрытием мы отчётливо видим зону химического взаимодействия на границе «матрица-покрытие» и её отсутствие на границе «покрытие-волокно» (рис. 1г).

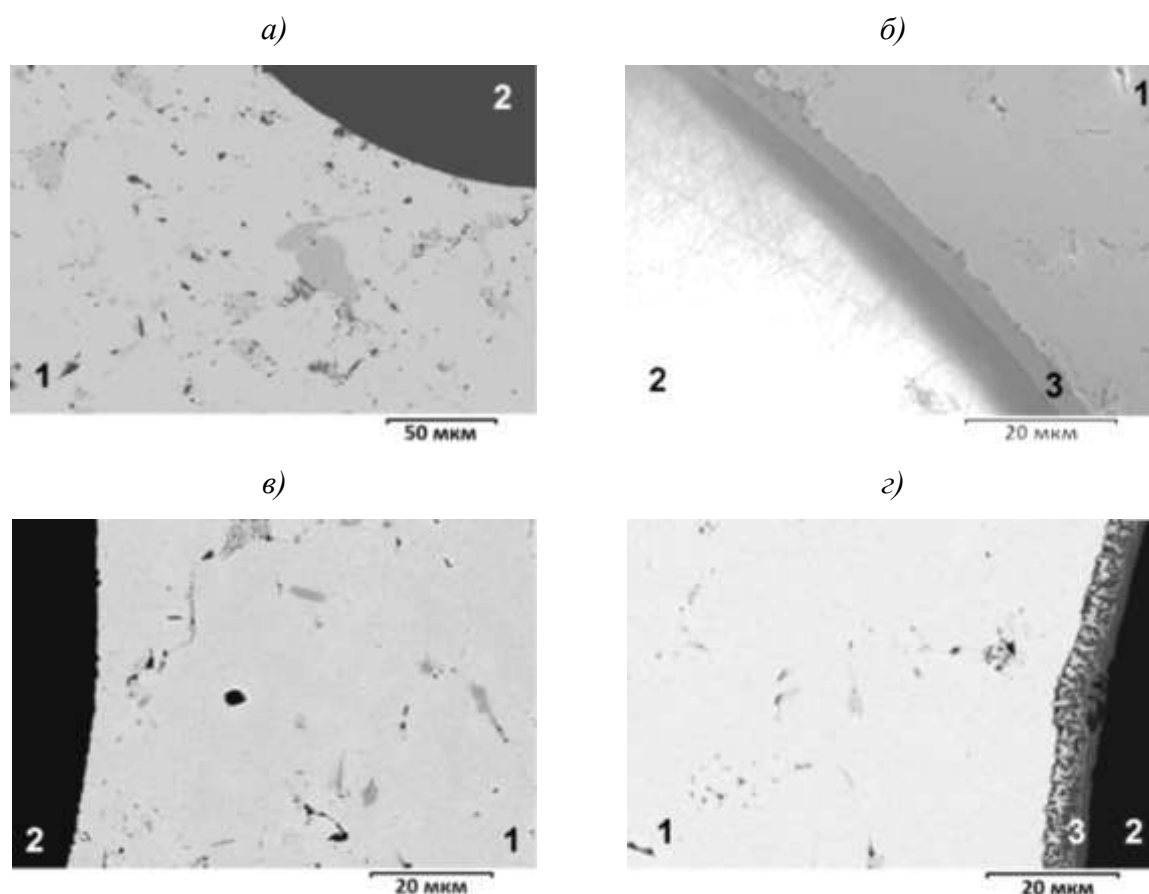


Рис. 1 – Микрофотографии торцевых поверхностей после горячего прессования (а, б) и после теплового старения (в, г) КМ, армированного МКВ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  без покрытия (а, в) и с барьерным покрытием TiN (б, г). 1 – матрица, 2 – волокно, 3 – покрытие

Из приведённых результатов, не вводя понятия о «сильной» и «слабой» межфазной связи, трудно сделать даже предварительный вывод об эффекте упрочнения КМ волокнами  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Бауман с сотрудниками [17], исследуя механические свойства NiAl - композитов, усиленных волокнами сапфира, ввели следующие понятия о межфазных связях: «сильная» связь возникает тогда, когда происходит химическое взаимодействие между граничащими фазами [17] или же, другими словами, при высокой температуре за счёт диффузионной сварки в области границы раздела образуется химический продукт реакции. «Слабая» межфазная связь обусловлена, в основном, трением, то есть эта связь механическая (фрикционная).

Приняв предложенные понятия о связях, можно заключить, что в исследуемых нами исходных КМ, армированных МКВ  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образовалась

«слабая» межфазная связь как по границе «матрица-волокно» (рис. 1а), так и по границам «матрица-покрытие-волокно» (рис. 1б). После теплового старения на границе «матрица-волокно» (рис. 1в) и на границе «покрытие-волокно» (рис. 1г), химического взаимодействия не обнаружено, то есть по этим границам образовалась «слабая» связь. Что касается границы «матрица-покрытие» (рис. 1з), то здесь возникла «сильная» связь.

Для уточнения наличия химического взаимодействия на границе «матрица-покрытие» после теплового старения, методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) были проведены исследования по изучению распределения основных элементов (Nb, Ti, O и др.), результаты которых представлены на рисунке 3. МРСА проводили справа налево от матрицы (Спектры 79, 80), включая зону взаимодействия на границе «матрица-покрытие» (Спектры 81,82), до волокна (Спектры 83,84). Численные значения содержания конкретных элементов в индивидуальном спектре даны в табл. 1.

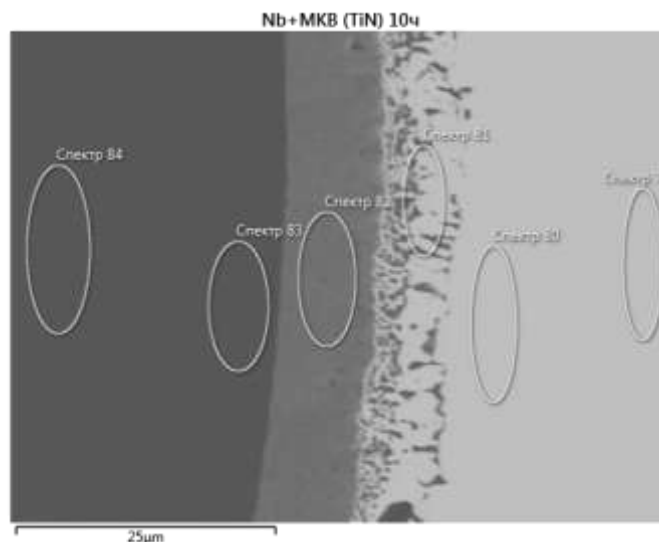


Рис. 2 – Карта проведения МРСА элементов в КМ после теплового старения

Из анализа представленных материалов (рис. 2, 3, табл. 1), следует, что при тепловом старении на границе «матрица-покрытие» активно протекает химическое взаимодействие, контролируемое взаимной диффузией

элементов матрицы (Nb) и покрытия (TiN), при этом, содержание ниобия в покрытии не превышает 0,43 ат.% (Спектр 82).

Таблица 1

Содержание элементов (ат. %) в спектрах 79-84, согласно карте проведения МРСА в КМ после теплового старения, рис. 3

	N	O	Al	Si	Ti	Nb
Спектр 79	2,95	16,97	0,04	0,61	0,00	79,42
Спектр 80	0,00	19,88	0,12	0,47	0,00	79,53
Спектр 81	4,37	28,23	0,19	0,30	17,23	49,67
Спектр 82	35,77	12,67	0,10	0,04	50,99	0,43
Спектр 83	10,23	58,43	26,01	0,06	5,23	0,04
Спектр 84	0,00	59,84	40,09	0,00	0,03	0,05

Анализируя участки вблизи границы «покрытие-волокно» (Спектры 82, 83), мы видим, что активного химического взаимодействия на границе не протекает. Однако, наблюдается диффузия Ti (5,23 ат.%) из покрытия в волокно (Спектр 83, таблица 1). Это заключение не противоречит исследованиям, результаты которых представлены на рис. 1, но дополняет их.

На основании представленных результатов следует вывод, что диффузионно-барьерное покрытие TiN вполне удовлетворительно выполняет свою функцию по защите МКВ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от коррозионного воздействия Nb (Табл. 1, Спектр 83).

Что касается характера связей, то результаты дополнительных исследований КМ после теплового старения с использованием МРСА подтвердили вывод, сделанный выше на основании изучения шлифов торцевых поверхностей волокон с покрытием: на границе «матрица-покрытие» образуется «сильная» связь, на границе «волокно-покрытие» – «слабая».

Для выяснения влияния барьерного покрытия на прочность КМ и зависимости прочности от вида связи были проведены испытания на изгиб при 1300°C исходных КМ (после горячего прессования), и КМ после теплового старения. Результаты испытаний показали, что при 1300°C прочность исходного композиционного материала, упрочненного волокнами без покрытия, выше, по сравнению с матрицей, в 2,2 раза, а материала, упрочненного волокнами с покрытием – в 1,8 раза. После теплового старения прочность материала, армированного волокнами с покрытием, увеличивается и превышает прочность матрицы в 2,4 раза.

Полученные результаты по прочности КМ, на наш взгляд, согласуются с установленными видами связи по Бауману [17]. Наиболее высокую прочность показал КМ, у которого после теплового старения связь «матрица-волокно» изменилась со «слабой» на «сильную», при этом прочность его возросла по сравнению с прочностью исходного КМ. Если говорить о согласованности других видов связи, то у исходного КМ, армированного волокнами без покрытия, вид связи «матрица-волокно», по визуальной оценке, был установлен как «слабая» (прочность  $2,2\sigma_{\text{матр}}$ ). Все связи в исходном КМ, армированном волокнами с покрытием, были «слабыми» (прочность  $1,8\sigma_{\text{матр}}$ ). После теплового старения у КМ, армированного волокнами с покрытием, связь «матрица-покрытие» стала «сильная», а связь «волокно-покрытие» сохранилась «слабой» (прочность возросла с 1,8 до  $2,4\sigma_{\text{матр}}$ ).

Таким образом, на наш взгляд, эффективность армирования КМ при использовании порошкового метода, можно повысить не только за счёт увеличения коэффициента наполнения армирующего компонента, но и за счет установления видов связи и их численных значений, что достигается технологией. При этом надо иметь ввиду, что диффузия элементов на границе «матрица-покрытие» может привести к изменению структуры матрицы и фазового состава в приграничном слое, что, в конечном счете,

может привести к её разупрочнению, а чрезмерное химическое взаимодействие на границе «волокно-покрытие» - к коррозии поверхности волокна.

### **Выводы**

1. По результатам исследования, диффузионно-барьерное покрытие TiN удовлетворительно защищает МКВ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от коррозионного воздействия Nb.

2. Установлены виды связи в обозначениях Баумана. Исходные КМ, армированные МКВ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (с барьерным покрытием и без него), образуют по границам «матрица-покрытие», «покрытие-волокно» и «матрица-волокно» «слабые» связи. После теплового старения при 1300°C в КМ по границам «покрытие-волокно» и «матрица-волокно» сохраняются «слабые» связи, а на границе «матрица-покрытие» возникает «сильная» связь.

3. Проведены испытания высокотемпературной (1300°C) прочности при изгибе КМ, армированных МКВ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с покрытием и без него. Полученные значения прочности КМ превышают прочность матрицы: армированного МКВ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с покрытием – в 1,8 раза, армированного МКВ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без покрытия – в 2,2 раза; после теплового старения прочность КМ, армированного МКВ  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с покрытием превышает прочность матрицы в 2,4 раза.

### **Литература**

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb-Si-композиты // Вестник Московского государственного технического

университета им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 164–173.

3. Мурашева В.В., Щетанов Б.В., Севостьянов Н.В., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Mo-Si композиционные материалы (Обзор) // Конструкции из композиционных материалов. 2014. №2(134). С. 24–35.

4. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.08.2017).

5. Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Щеглова Т.М. Монокристаллические волокна оксида алюминия для высокотемпературных (до 1400°C) композиционных материалов // Технология машиностроения. 2014. №10(148). С. 5–9.

6. Menon E.S.K., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. Oxidation of complex niobium based alloys // International Symposium Niobium. Science & technology, ORLANDO, FLORIDA. 2001. P.121-146.

7. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Мурашова В.В., Щеглова Т.М. Исследование NbSi-композитов, армированных монокристаллическими волокнами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с барьерным покрытием и без него // Материаловедение. 2015. №9. С. 48–53.

8. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Купцов Р.С., Свистунов В.И. Исследование композиционного материала на основе Nb, армированного монокристаллическими волокнами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с барьерным покрытием TiN // Технология машиностроения. 2015. №9(159). С. 5–9.

9. Басаргин О.В., Колышев С.Г., Щетанов Б.В., Щеглова Т.М. Особенности высокотемпературных испытаний при изгибе образцов КМ с матрицей на основе Nb // Труды ВИАМ. 2015. № 5. Ст. 11. URL:

<http://www.viam-works.ru> (дата обращения 27.03.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2015-0-5-11-11.

10. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–71.

11. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В. Исследование взаимодействия на межфазных границах в композиционном материале с Nb матрицей, армированной монокристаллическими волокнами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Труды ВИАМ. 2016. №4. Ст. 6. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 27.03.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-6-6.

12. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 5. С.13–26.

13. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 6. С. 10–22.

14. Щетанов Б.В., Стрюков Д.О., Колышев С.Г., Мурашева В.В. Монокристаллические волокна оксида алюминия: получение, структура, свойства // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. №4. С. 14–18

15. Щетанов Б.В., Купцов Р.С., Свистунов В.И. Методы получения монокристаллических волокон оксида алюминия для создания композиционных материалов и высокотемпературной волоконной оптики // Труды ВИАМ. 2013. №4. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 27.03.2018).

16. Басаргин О.В., Щеглова Т.М., Никитина В.Ю., Свистунов В.И. Способ определения прочности при растяжении монокристаллических волокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1400°C // Труды ВИАМ. 2014. №4. URL:



<http://www.viam-works.ru> (дата обращения 27.03.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-3-3.

17. Bowman R.R., Misra A. K., Arnold S.M. Processing and Mechanical Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Fibwe-Reinforced NiAl Composites // Metallurgical and Materials Transactions. 1995. Vol.26A. P. 615–628.

УДК 66.017

## **Жаропрочные высокоэнтروпийные сплавы**

Трофименко Н.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Анализ научной литературы, посвященной исследованиям высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), показал, что данная область материаловедения представляет широкий интерес для специалистов, и представляется перспективной в получении новых материалов. В отличие от обычных сплавов ВЭС состоит из пяти и более элементов, взятых в эквимолярных или эквипроцентных концентрациях. Такая компоновка позволяет получать сплавы с высокой энтропией смешения, понижающей образование интерметаллических фаз, и способствующей образованию стабильного однофазного раствора замещения с ОЦК или ГЦК структурой. Для создания жаропрочных сплавов из тугоплавких элементов практически значимым представляются методы порошковой металлургии. В докладе представлены основные исследования свойств жаропрочных высокоэнтропийных сплавов.*

### ***Ключевые слова:***

*высокоэнтропийные сплавы, жаропрочные сплавы, ОЦК, ГЦК структура, однофазный твердый раствор, нанокристаллитная структура, фазовый состав, механическое легирование*

## **Введение**

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) в последнее десятилетие привлекли широкое внимание специалистов в связи с демонстрацией необычных свойств, проявляемых в силу сложного конфигурационного состояния. Поскольку развитие высокотемпературной техники лежит в направлении увеличения рабочих температур, то применение в данной области жаропрочных никелевых сплавов не способно обеспечить достижения необходимых технологических параметров. [1] Перспективными с точки зрения свойств являются жаропрочные высокоэнтропийные сплавы. Исследования свойств, проявляемых ВЭС, показывают, что данный тип сплавов может рассматриваться в качестве альтернативы другим перспективным материалам для работы в узлах разрабатываемой высокотемпературной техники.

## **Материалы и методы**

В последнее десятилетие высокоэнтропийные сплавы привлекли широкое внимание среди специалистов. Интерес их был вызван свойствами, которые демонстрировали материалы, создававшиеся в рамках нового подхода дизайна сплавов. При классическом подходе матрицей служит один компонент, который легируется небольшим количеством других. В подходе, разработанном учеными под руководством Yeh J.-W [2] матрицей служат сразу пять и более элементов, взятых в эквивалентной концентрации с содержанием каждого от 5 до 35 ат.%. Такое решение позволяет повысить энтропию смешения, и тем самым повлиять на образование стабильного однофазного твердого раствора замещения.

Согласно теории, изменение энергии Гиббса можно представить в виде  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , где  $G$  – энергия Гиббса,  $H$  – энтальпия,  $T$  – абсолютная температура,  $S$  – энтропия. [3–4]. Термодинамическая энтропия, именуемая еще энтропией смешения, является одним из основных факторов, определяющих состояние равновесия системы. Энтропия в случае чистых

элементов зависит от колебательного движения атомов, в сплавах же энтропия смешения складывается из конфигурационной, колебательной, магнитной и электронной составляющих. При этом наибольший вклад [5–6], для ВЭС, состоящих из 5 и более элементов, вносит конфигурационная энтропия. Согласно уравнению Больцмана:  $\Delta S_{mix} = R \ln n$ , где  $R$  – газовая постоянная,  $n$  – число химических элементов в сплаве, энтропия смешения  $\Delta S_{mix}$  для эквимольных сплавов из 3, 5, 7 и 9 элементов составляет  $1,1R$ ,  $1,61R$ ,  $1,95R$  и  $2,2R$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно. Увеличение элементов в сплаве снижает энергию Гиббса из-за роста энтропии смешения. Таким образом, с увеличением энтропии смешения возможность образования стабильных неупорядоченных твердых растворов выше, чем упорядоченных или интерметаллических соединений.

Стоит отметить, что существуют исследования, как например диссертация Шайсултанова Д.Г., в которых показано, что в высокоэнтропийных сплавах возможны образования интерметаллидов. Там же отмечено, что на сегодняшний момент не существует четких критериев для образования однофазных твердых растворов в высокоэнтропийных сплавах.

Твердо можно говорить, что кроме высокой энтропии смешения, существуют еще факторы, влияющие на формирование структуры. Так например атомные радиусы используемых компонентов не должны значительно отличаться. Необходимой разницей в размерах предполагается интервал  $\delta < 8,5—12\%$ . [7]

Также выделяют 3 основных фактора, влияющих на микроструктуру: медленная диффузия, искажение кристаллической решетки и эффект коктейля.

Вяло протекающая диффузия вносит основной вклад в высокотемпературную прочность, термо- и химическую стабильность при высоких температурах и образование наноструктур. [8–11]

Из-за различия размеров атомов происходит сильное искажение кристаллической решетки сплава, что затрудняет перемещение дислокаций и приводит к упрочнению. [12]

Компоненты составляющие матрицу ВЭС оказывают комбинированный эффект на микроструктуру сплава. Он складывается из основных физико-химических свойств элементов и взаимодействий между собой. Таким образом, если требуется получить ВЭС с низкой плотностью, то необходимо использовать элементы с низкой плотностью. Однако вследствие искажения решетки возникает эффект коктейля, когда увеличение/уменьшение содержания одного элемента приводит к изменениям свойств материала. [13–14]

Жаропрочные ВЭС все еще находятся на ранней стадии исследования. К свойствам, которые требуется достичь при разработке, относятся твердость, предел текучести, прочность на разрыв, пластичность и плотность.

Несмотря на такие положительные характеристики как высокий предел текучести при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$ , жаропрочные ВЭС имеют высокую плотность, что ограничивает их применение в некоторых областях. Вследствие того, что такие сплавы в основном состоят из тугоплавких элементов, получают их в основном методами механохимического синтеза, а именно механическим легированием. Кроме тугоплавких элементов в состав жаропрочных ВЭС могут также входить компоненты с невысокими температурами плавления, если при этом сплав будет сохранять высокую термостойкость.

### **Результаты и обсуждения**

В работе [15] О. Сенков исследовал два жаропрочных ВЭС –  $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$  и  $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ , полученных вакуумно-дуговым плавлением. Несмотря на то, что первый сплав состоит из 4 компонентов, он обладает высокой энтропией смешения. Сплавы показали высокую твердость по Викерсу: 4,46 ГПа и 5,42 ГПа соответственно. Плотность составила 13,75

г/см<sup>3</sup> и 12,36 г/см<sup>3</sup> соответственно. При испытаниях на сжатие оба сплавы демонстрируют высокий предел текучести и умеренную пластичность при  $T=600\text{--}1600^\circ\text{C}$ . При этом  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  имеет более низкую деформацию разрушения. В сравнении с промышленно применяемыми сплавами Inconel 718 и Haynes 230 жаропрочные ВЭС при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  демонстрируют более высокие механические свойства. Устойчивость к высокотемпературному размягчению по сравнению с суперсплавами, вероятно, обусловлена медленной диффузией элементов в ВЭС при температурах до  $1600^\circ\text{C}$ , что непосредственно связано с высокими температурами плавления компонентов. При этом данные ВЭС при комнатной температуре показали высокую хрупкость.

В работе [16] был исследован жаропрочный ВЭС эквиатомного состава  $MoNbHfZrTi$ . При испытании на сжатие при комнатной температуре сплав показал высокий предел текучести равный 1719 МПа, и хорошие показатели  $\sigma_{0,2}$  при повышенных температурах. Сплав представляет собой однофазный неупорядоченный твердый раствор ОЦК-структуры с плотностью 8,64 г/см<sup>3</sup>.

Исследуя пластичные жаропрочные ВЭС, авторы в исследовании [17] модифицировали сплав  $HfNbTaTiZr$ , создав на его основе  $HfMoTaTiZr$  и  $HfMoNbTaTiZr$ . Оба сплава имеют ОЦК структуру с присутствием вторичных фаз. Плотность сплавов 10,24 г/см<sup>3</sup> и 9,97 г/см<sup>3</sup> соответственно. Оба сплава демонстрируют высокую текучесть при комнатной и при повышенных температурах. При  $T=1200^\circ\text{C}$  предел текучести сплава  $HfMoNbTaTiZr$  равен 556 МПа, что в шесть раз выше значений, чем у эталонного  $HfNbTaTiZr$ .

В работе [18] авторы исследовали влияние высокофлюенсного ионного облучения наноструктурированного покрытия на базе жаропрочного высокоэнтропийного соединения  $(Ti,Hf, Zr,V,Nb)N$ . Предположив, что ионизирующее облучение будет слабо сказываться на структуре и свойствах данного ВЭС, созданное покрытие было подвержено бомбардировке ионами

гелия, смоделировав тем самым поведение среды в ядерном реакторе. В результате была установлена высокая радиационная стойкость созданного покрытия. После облучения не выявлено существенных структурных и фазовых изменений, все также сохранялся твердый раствор азота в металлической ГЦК решетке типа NaCl. Также наблюдалось сильное измельчение кристаллитов покрытия до величины 10 нм.

### **Заключение**

Основными недостатками ВЭС из тугоплавких элементов являются высокая плотность и хрупкость. При этом добиться низкой плотности, как, например, у алюминия, невозможно по причине используемых в композиции сплава элементов с уже высокой плотностью.

Использование высокоэнтروпийных сплавов в целом представляется перспективным, и требует дополнительных исследований как в направлении поиска стратегий создания практически значимых композиций, так и в направлении повышения свойств сплавов для их дальнейшей эксплуатации при повышенных температурах в агрессивных средах.

### **Литература**

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Advanced Engineering Materials. 2004. Vol. 6. P. 299–303.
3. Oates W.A. Configurational Entropies of Mixing in Solid Alloys // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2007. Vol. 28. P. 79–89.
4. Волькенштейн М.В. Энтропия и информации. М.: Наука, 1986. 192. 100 с. Шульце Г. Металлофизика. М.: Мир, 1971. 477 с.

5. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. P. 299–303.
6. Oates W.A. Configurational Entropies of Mixing in Solid Alloys // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2007. Vol. 28. P. 79–89
7. Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys // *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 64. P. 830–838.
8. Hsu C.-Y., Juan C.-C., Wang W.-R. et al. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr<sub>x</sub>FeMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2011. Vol. 528. P. 3581–3588.
9. Tsai M.-H., Wang C.-W., Tsai C.-W. et al. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization // *Journal of The Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158. P. H1161–H1165.
10. Tsai M.-H., Yeh J.-W., Gan J.-Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 5527–5530.
11. Shun T.-T., Hung C.-H., Lee C.-F. Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 493. P. 105–109.
12. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // *Mater. Res. Lett.* 2014. Vol. 2. P. 107–123.
13. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys // *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 2006. Vol. 31. P. 633–648.
14. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system / *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 591. P. 11–21.
15. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 698–706.



16. Guo N.N., Wang L., Luo L.S. et al. Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy // *Materials & Design*. 2015. Vol. 81. P. 87–94.

17. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V. et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 6043–6048.

18. Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Константинов С.В., Радиационная стойкость высокоэнтропийных наноструктурированных покрытий (Ti,Hf, Zr, V,Nb)N // *Журнал технической физики*, 2015, Том 85, Вып. 10.

УДК 661.183.4-911.48

**Исследование защитного действия покрытия на основе иттрийалюмосиликатной системы на карбидокремниевом материале при температуре до 1600°C**

Воронов В.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Лебедева Ю.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Сорокин О.Ю.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Артеменко Н.И.<sup>1</sup>; Заводов А.В.<sup>1</sup>

[voronovvs89@gmail.com](mailto:voronovvs89@gmail.com)

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

**Аннотация:**

*Рассмотрена возможность получения высокотемпературного антиокислительного покрытия на основе прекурсоров иттрийалюмосиликатной системы ( $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ ) на керамическом композиционном материале на основе карбида кремния с применением шликерно-обжигового метода и атмосферно-плазменного напыления. Проведены исследования по установлению влияния окислительной среды на термостойкость и окислительную стойкость покрытия при температуре до 1600°C включительно.*

**Ключевые слова:**

*силикаты иттрия, иттрийалюмосиликатная система, высокотемпературные покрытия, защитные (антиокислительные) покрытия, атмосферное плазменное напыление*

## Введение

В настоящее время прогресс во многих областях техники определяется эксплуатационными характеристиками разрабатываемых материалов и изделий на их основе [1]. В частности, повышение технических параметров узлов и деталей авиационной и космической техники, теплонагруженных систем в области тепло- и атомной энергетики осуществляется благодаря внедрению материалов нового поколения, отвечающих в наибольшей степени комплексу требований, предъявляемых к конструкциям современной и перспективной техники [2–3].

Мировые усилия исследователей по повышению эффективности авиационных газотурбинных двигателей приводят к необходимости увеличения температуры горения топлива в камере сгорания газотурбинного двигателя. Планируемое увеличение температуры в камере сгорания и турбине высокого давления требует разработки и применения материалов следующего поколения. При этом наиболее подходящими кандидатами являются керамические композиционные материалы (ККМ) на основе карбида кремния (SiC) [2]. Однако применение ККМ на основе SiC в условиях окислительной среды ограничено температурами 1300 °С, вследствие их активной коррозии при воздействии продуктами разложения топлива и парами воды, для их защиты необходимо использование функциональных покрытий.

В зависимости от состава ККМ и условий их эксплуатации, покрытия должны обладать требуемыми свойствами:

– высокая температура плавления (более 1800°С) и высокая стойкость к окислительной атмосфере и водяным парам, низкая кислородная проницаемость с целью обеспечения увеличения длительности рабочего ресурса ККМ;

– низкая теплопроводность (<3,0 Вт/м·К при температуре выше 300°С) необходимая для снижения температуры на поверхности ККМ;

– значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) должны быть близки к значениям ТКЛР керамических композиционных материалов на основе карбида кремния ( $\sim 4\text{--}6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  в интервале температур  $200\text{--}1600^\circ\text{C}$ ) для снижения термических напряжений на границе раздела ККМ - покрытие;

и выполнять следующие функции:

– увеличить долговечность и надежность эксплуатации ККМ и изделий на их основе, стойкостью к длительному окислению и циклическому термическому удару, снижать воздействие химических процессов окисления данных композитов;

– обеспечить сохранение механических свойств SiC - подложки в условиях воздействия градиента температур;

– регулировать изменение температуры на поверхности ККМ с помощью изменения теплопроводности покрытий различного химического состава;

– снижать уровень воздействия процессов эрозии, вибрации и истирания [4–14].

В настоящее время для достижения целевых значений эксплуатационных характеристик защитных покрытий целесообразно применение концепции многослойных покрытий (на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия; оксидов тугоплавких металлов; муллита, кордиерита; алюмосиликатов стронция и бария; силикатов редкоземельных металлов), однако, результаты мировых исследований показывают, что ряд основных проблем, связанных с выбором материалов, оптимизацией условий методов их получения и нанесения, до сих пор полностью не решен [14–22]. Это может привести к возникновению различных дефектов и термических напряжений как внутри покрытия, так и на границе раздела подложка / покрытие, а, следовательно, к образованию

трещин и расслоению, и далее к полному разрушению покрытия в процессе эксплуатации.

Целью данной работы является разработка высокотемпературного покрытия на основе иттрийалюмосиликатной системы ( $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ ) и исследование процесса его формирования на карбидокремниевом материале, с целью исследования защитных свойств покрытия при воздействии окислительной среды при температуре до  $1600^\circ C$ .

### **Экспериментальная часть**

В настоящей научной работе для получения прекурсоров иттрийалюмосиликатной системы  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  с различным химическим составом использовался модифицированный твердофазный метод.

В данном методе при высокоэнергетическом смешивании и измельчении исходных порошков (оксида иттрия (хч,  $D_{50}=26$  мкм), оксида кремния (хч,  $D_{50}=18$  мкм) и оксида алюминия (хч,  $D_{50}=61$  мкм)) в необходимом соотношении в планетарной мельнице в условиях мокрого и "полумокрого" помола использовали дополнительные хелатирующие агенты в реакционной смеси.

Для нанесения покрытий применяли шликерно-обжиговый метод. Данный метод является наиболее широкоприменяемым и универсальным. Для его осуществления использовался шликер с гранулометрическим размером частиц до 5 мкм, который стабилизировали и диспергировали в различных растворителях и наносили на подложку ККМ SiC в специальной камере. Подложку с нанесенным покрытием подвергали обжигу в электрической печи в среде воздуха или в защитной атмосфере.

Также нанесение покрытий осуществлялось с помощью атмосферно-плазменного напыления (АПН), который представляет собой высокоэнергетический процесс нанесения покрытий с температурой плазмы в области 10000 К и скоростью частиц порошка до 450 м/с. Средний размер части составлял 58 мкм.

Изучение фазового состава, морфологии и других физико-химических свойств силикатов и алюмосиликатов иттрия и покрытий на их основе проводилось в центре коллективного пользования ФГУП «ВИАМ» с помощью методов рентгенофазового анализа (Empyrean PANalytical (Нидерланды) (CuK $\alpha$ -излучение)), электронной микроскопии (Verios 460 XHR (Нидерланды) с приставками для рентгеноспектрального микроанализа и анализа дифракции отраженных электронов), дилатометрии и термогравиметрического анализа (дилатометр и прибор STA фирмы NETZSCH, Германия), анализа размера частиц и их распределения (лазерный анализатор размера частиц Fritsch, Германия).

Исследование жаростойкости высокотемпературных покрытий в диапазоне температур 20–1600°C проводилось в высокотемпературных камерных печах СНОЛ и Nabertherm.

При исследовании окислительной стойкости предполагается контролировать изменение массы ( $\Delta m/m_0$ , мас.%,  $\Delta m = m_1 - m_0$ , где  $m_0$  – масса исходного образца,  $m_1$  – масса образца после испытания в высокотемпературной печи;  $\Delta m/S_{об}$ ), а также толщину образцов.

### **Результаты и их обсуждение**

Подбирая наиболее оптимальные составы защитных многослойных покрытий, которые позволяют снизить негативное воздействие продуктов сгорания топлива и паров воды на ККМ на основе SiC, необходимо учитывать несколько основных характеристик: 1) термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), который должен быть приближен к значению подложки и/или нижнего слоя (ТКЛР  $\sim 4-6 \times 10^{-6}$  /°C для ККМ на основе SiC), что необходимо для снижения вероятности растрескивания или расслоения при нагревании и охлаждении в широком температурном диапазоне для предотвращения попадания паров воды на субстрат; 2) также материалы должны быть стабильными и химически совместимыми во всем рабочем диапазоне температур, чтобы между ними или с подложкой не

образовывались продукты лимитирующих реакций; 3) толщина защитных покрытий должна составлять порядка 100–250 мкм; 4) скорость деградации защитного слоя должна составлять не более 6–14 мкм на тысячу часов [23].

Бинарная система  $Y_2O_3 - SiO_2$  была изучена Н.А. Тороповым и А.М. Бондарем (рис. 1) [24]. Основными фазами данной системы являются  $Y_2SiO_5$ , который плавится конгруэнтно при  $1980^\circ C$ , и  $\delta-Y_2Si_2O_7$  –инконгруэнтно при  $\sim 1790^\circ C$ .

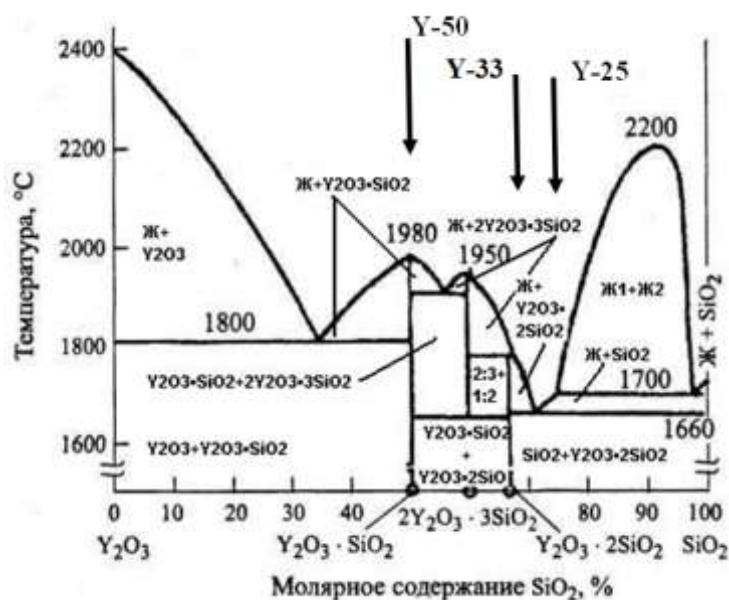


Рис. 1 – Диаграмма состояния системы  $Y_2O_3 - SiO_2$  [24]

$Y_2SiO_5$  встречается в виде двух модификаций ( $X_1$  и  $X_2$ ). Высокотемпературная фаза ( $X_2$ -фаза) силиката иттрия ( $Y_2SiO_5$ ) обладает рядом преимуществ: хорошим сопротивлением эрозии и пониженной кислородной проницаемостью при высоких температурах, что дает возможным использовать  $Y_2SiO_5$  в антиокислительных защитных покрытиях для SiC ККМ. Однако, коэффициент термического расширения у  $Y_2SiO_5$  выше, чем у карбида кремния, поэтому и возникают микротрещины вдоль границ раздела фаз. В связи с этим необходимо высокое процентное

содержание  $Y_2Si_2O_7$  в покрытиях для максимального приближения в коэффициентах термического расширения SiC и обеспечения стабильности.

$Y_2Si_2O_7$  является тугоплавким соединением и устойчив в окислительной атмосфере. Из шести полиморфных модификаций  $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$  является высокотемпературной фазой, устойчивой в области температур 1445-1535°C, имеет низкий ТКЛР ( $3.9 \cdot 10^{-6} / ^\circ C$  в интервале температур 200–1300°C) и низкую теплопроводность (<3.0 Вт/м·К при температуре выше 300°C) [25].

На рисунке 2 представлена диаграмма состояния системы  $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ , которая состоит из 11 полей устойчивости фаз. На диаграмме состояния иттрийалюмосиликатной системы установлено восемь тройных точек, две из которых являются эвтектическими и шесть - реакционными.

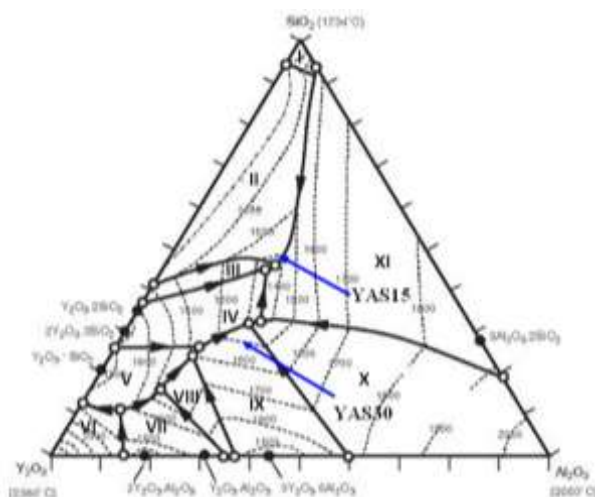


Рис. 2 – Диаграмма состояния системы  $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  [24]

Высокая температура плавления, низкая пропускаемость кислорода, коэффициент термического расширения, близкий по значению к ТКЛР карбида кремния – все это делает силикаты иттрия превосходными компонентами для защиты материалов на основе карбида кремния от воздействия высоких температур в окислительной атмосфере [26].

Модифицированным твердофазным методом был получен ряд прекурсоров иттрийалюмосиликатной и иттрийсиликатной системы (табл.1).



Таблица 1

Составы в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  и  $Y_2O_3 - SiO_2$ , выбранные для исследования

Обозначение	$Y_2O_3$		$Al_2O_3$		$SiO_2$	
	<i>мол.%</i>	<i>масс.%</i>	<i>мол.%</i>	<i>масс.%</i>	<i>мол.%</i>	<i>масс.%</i>
<b>YAS 15</b>	11,1	29	15,92	20,3	72,98	50,7
<b>YAS 30</b>	20	41,7	30	30,5	50	27,8
<b>Y-25</b>	25	61	-	-	75	39
<b>Y-33</b>	33	70	-	-	67	30
<b>Y-50</b>	50	82,6	-	-	50	17,4

Процессы фазообразования и исследование поведения прекурсоров при термической обработке в диапазоне  $900-1300^{\circ}C$  изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и термогравиметрического анализа.

Из дериватографических кривых прекурсоров YAS 15 и YAS 30 было установлено, что для состава YAS 15 наблюдалось наличие экзоэффекта при температуре  $1015-1020^{\circ}C$ , связанного с образованием  $\beta$ -модификации дисиликата иттрия ( $\beta$ -  $Y_2Si_2O_7$ ). При температуре  $1156^{\circ}C$  образуется муллит. При температуре  $1260^{\circ}C$  кристаллизация высокотемпературной модификации оксиортосиликата иттрия  $X_2-Y_2SiO_5$  сопровождается значительным поглощением тепла. При температуре  $1408^{\circ}C$  остаточная стеклофаза размягчается и происходит плавление в ней кристаллических фаз.

Для состава YAS 30 с содержанием  $Y_2O_3$  20 мол.% при температуре  $1260^{\circ}C$  начинает образовываться твердый раствор дисиликата иттрия  $Y_2Si_2O_7$ , а при температуре  $1356^{\circ}C$  образуется фаза иттрийалюминиевого граната. Температура  $1418^{\circ}C$  является температурой инвариантной точки, при которой твердые растворы силикатов иттрия полностью переходят в кристаллические фазы высокотемпературных модификаций:  $X_2-Y_2SiO_5$  и  $\delta$ - $Y_2Si_2O_7$ , образуется стеклофаза. Данные составы попадают на диаграмме состояния вблизи инвариантной точки и в области кристаллизации силикатов

иттрия и иттрийалюминиевого граната. При температуре 1507°C происходит растворение всех кристаллических фаз в образовавшейся стеклофазе.

Для прекурсоров Y-25, Y-33, Y-50 наблюдались экзотермические эффекты, обусловленные фазовыми превращениями, которые проявлялись при температурах 1050–1180°C. Начало кристаллизации отмечено при температуре 900°C.

Идентификацию образующихся кристаллических фаз проводили посредством РФА. Процесс кристаллизации начинается при температуре 900°C в составах Y-33 и Y-50, отвечающих стехиометрическим составам  $Y_2Si_2O_7$  и  $Y_2SiO_5$  соответственно. Структура остальных образцов в основном аморфна, кристаллическая фаза присутствует в них в незначительном количестве независимо от состава. При увеличении температуры термообработки содержание аморфной фазы в большинстве образцов резко снижается, это подтверждается значительным сокращением на дифрактограммах диффузной области, появлением четких интенсивных линий, соответствующих различным кристаллическим фазам. В таблице 2 приведены обобщенные данные по кристаллизации исследованных иттрийсиликатных составов в интервале температур 900–1300°C.

Таблица 2

Характер кристаллизации системы  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  и  $Y_2O_3-SiO_2$  при термообработке в интервале 900–1300°C

Температура термообработки, °C	Состав				
	Y-25	Y-33	Y-50	YAS 15	YAS 30
900	аморфная фаза	аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза	аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза
1000	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , аморфная фаза	$\alpha-Y_2Si_2O_7$ , $X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза
1100	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $\alpha-Y_2Si_2O_7$ , аморфная фаза	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $\alpha-Y_2Si_2O_7$ , аморфная фаза	$X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $\alpha-Y_2Si_2O_7$ , $X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $\alpha-Y_2Si_2O_7$ , $X_1-Y_2SiO_5$ , аморфная фаза
1200	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $SiO_2$ ( $\alpha$ -кristобалит)	$\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_2-Y_2SiO_5$	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $X_2-Y_2SiO_5$	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $X_2-Y_2SiO_5$
1300	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $SiO_2$ ( $\alpha$ -кristобалит)	$\delta-Y_2Si_2O_7$	$X_2-Y_2SiO_5$	Муллит, $\delta-Y_2Si_2O_7$ , $X_2-Y_2SiO_5$	$\delta-Y_2Si_2O_7$ , $Y_3Al_5O_{12}$ , $X_1-Y_2SiO_5$

Однако, одним из недостатков применяемого твердофазового метода являются то, что на дифрактограммах термообработанных образцов присутствовали рефлексы оксида иттрия (менее 3 масс.% по Ритвельду), даже в составах с содержанием  $SiO_2$  75 мол.% не обеспечивается полнота протекания реакции взаимодействия.

Значения ТКЛР полученных образцов Y-25, Y-33, Y50, YAS 15, YAS 30 составляли 69, 44, 61, 46,  $56 \cdot 10^{-7}$ ,  $K^{-1}$  соответственно. Состав с наименьшим содержанием оксида иттрия Y-25 из-за присутствия  $\alpha$ -кristобалита имеет более высокий ТКЛР по сравнению с остальными.

На основании полученных результатов были предложены составы покрытий (табл. 3). С целью избегания расслаивания и растрескивания покрытия в ходе термического циклирования, выбор состава слоев покрытия

подбирался из расчёта +/-10% относительно значения ТКЛР нижнего слоя. Так как значение ТКЛР подложки на основе SiC ККМ составляло  $51 \times 10^{-7}, \text{K}^{-1}$ , а у прекурсора Y-25 -  $69 \times 10^{-7}, \text{K}^{-1}$ , данный состав был исключен.

Таблица 3

Состав покрытия

Покрытие №	Состав покрытия			
	Y-33	Y-50	YAS 15	YAS 30
1	1 слой (90 мкм)	2 слой (90 мкм)	-	-
2	1 слой (70 мкм)	3 слой (90 мкм)	-	2 слой (70 мкм)
3	1 слой (70 мкм)	3 слой (70 мкм)	2 слой (70 мкм)	-
4	1 слой (70 мкм)	-	2 слой (70 мкм)	3 слой (70 мкм)

Шликерным методом и атмосферно-плазменным напылением были нанесены покрытия в соответствии с таблицей 5 и произведен их обжиг при температуре 1600°C в течение 1 часа, с целью достижения равномерного однородного покрытия. Микрофотографии покрытий на основе составов иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной системы представлены на рисунке 3.

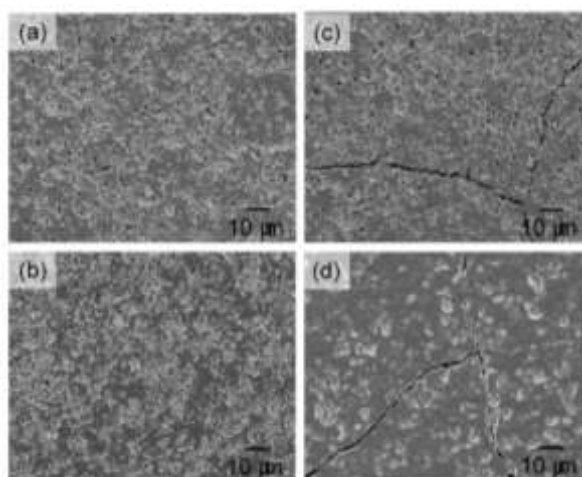


Рис. 3 – Микрофотографии покрытий а – покрытие № 1, б – покрытие №2, с – покрытие №3, d – покрытие № 4

На покрытиях №3 и №4 отчетливо видны поры и трещины. Вероятно, образование трещин происходит из-за наличия избыточной фазы дисиликата

иттрия, которая имеет тенденцию к трещинообразованию при работе и во время термического циклирования. Также дисиликаты иттрия склонны к выщелачиванию  $\text{SiO}_2$  и разрушению поверхности посредством химических взаимодействий с окислительной средой. Такое выщелачивание создает микропористую микроструктуру в покрытие, и изначально плотное покрытие преобразуется в пористый слой раньше требуемого срока службы конструкции.

Покрyтия №1 и №2 обладают покрытием с минимальным количеством пор и микротрещин. Благодаря тому, что верхний слой покрытия обогащен моносиликатом иттрия, который имеет низкие скорости испарения в окислительной среде при повышенной температуре, и, следовательно, имеют низкие скорости разрушения поверхности. Однако моносиликат иттрия Y-50 имеет высокое значение ТКЛР и в случае состава покрытия №1, ТКЛР слоев не согласуются (более 10 %), что приводит к пористости покрытия и трещинообразованию во время применения, термической обработки и/или экспонирования при работе, делая возможным проникновение паров воды в покрытие и вызывая подповерхностные химические реакции и/или преждевременное отслаивание покрытия. При этом степень такого трещинообразования непосредственно зависит от толщины слоя покрытия и разницы ТКЛР между слоем покрытия и материалом подложки.

Покрyтие №2 обладает наиболее сплошным покрытием с минимальным количеством пор и микротрещин. Вероятно, данный эффект достигается за счет оптимального выбора фазового состава и толщины каждого слоя покрытия.

На рисунке 4 представлена микрофотография шлифа покрытия №2 после термической обработки в течение 100 ч при  $1600^\circ\text{C}$  в окислительной атмосфере. На снимке с общим видом покрытия отчетливо различаются три слоя: верхний, средний, относительно однородный по контрасту, и нижний пористый слой, граничащий с керамической подложкой.

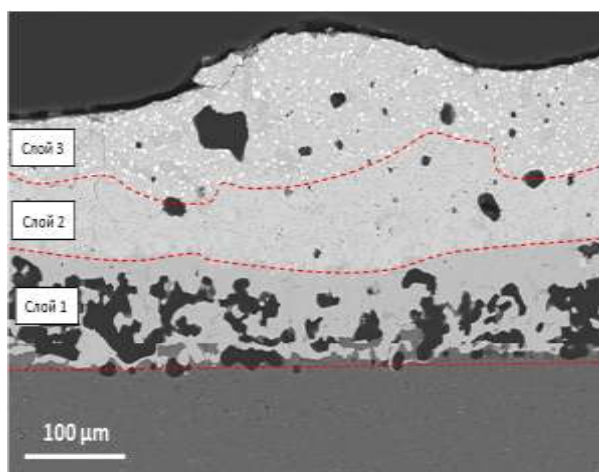


Рис. 4 – Микрофотографии шлифа покрытия № 2 после 1600°C 100ч

РСМА анализ позволяет разделить нижний слой на два различающихся по химическому составу. Далее опишем каждый отдельный слой по порядку, начиная от подложки. Основой нижнего слоя (толщина  $\approx 70$  мкм) является оксид кремния  $\text{SiO}_2$  с небольшими примесями Y и Al (до 5 ат.%), в которой располагаются продолговатые зёрна дисиликата иттрия  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Размеры зёрен не превышают 50 мкм. Мелкие светлые включения в зёрнах дисиликата иттрия являются зародышами моносилката  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Стоит заметить, что непосредственно с подложкой граничит только оксид кремния, что вероятно обеспечивает общее хорошее сцепление. Средний слой (толщина  $\approx 70$  мкм), начинающийся на середине пористого слоя, представлен плотно расположенными зёрнами дисиликата иттрия  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . В прослойках между ними остаются области, обогащённые алюминием. Верхний слой (толщина  $\approx 60$  мкм) характеризуется двумя основными фазами: дисиликатом иттрия  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  в качестве основы и зёрнами моносилката иттрия  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , не превышающими в размере 10 мкм. Помимо этого в слое присутствуют тонкие трещины, проходящие через обе фазы. Доля зёрен моносилката иттрия превышает 90%.

После термической обработки 100 часов при 1600°C в окислительной атмосфере потеря массы образца с покрытием №2 составила только 0,57%.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе показана возможность получения высокотемпературного покрытия на основе иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной системы на карбидокремниевых материалах. Разработанное покрытие №2 обладает наиболее сплошным покрытием с минимальным количеством пор и микротрещин, а также повышенной термической стойкостью, потеря массы образца с покрытием после термической обработки 100 часов при 1600°C в окислительной атмосфере составила только 0,57%.

## Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии, 2015. №1. С. 3-33. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N., Zhestkov V.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu., Lebedeva Yu.E., Vaganova M.L. Investigation of the Oxidative Resistance of High-Temperature Coating Based on a SiC Material under Exposure to High-Enthalpy Flow // High Temperature. 2017. Vol. 55. № 6. P. 857–863.
3. Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A., Chainikova A.S., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Grashchenkov D.V. Modifying additives affect the properties of  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62. № 8. pp. 1032–1037.
4. Гращенко Д.В., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Лебедева Ю.Е. Высокотемпературный стеклокристаллический материал барийалюмосиликатного состава, полученный с применением золь-гель синтеза, и композиционные материалы на его основе // Авиационные материалы и технологии, 2017. № S. С.290-305. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-290-305.

5. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А., Чайникова А.С. Синтез и перспективное применение материалов в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  // Авиационные материалы и технологии. 2014, № S6. С. 59-66. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-59-66.

6. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А., Чайникова А.С., Гращенко Д.В. Исследование реологических свойств растворов при золь-гель синтезе материалов в системе  $Y_2O_3-SiO_2$  // Авиационные материалы и технологии, 2014. № S6. С. 67-72. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-67-72.

7. Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A., Chainikova A.S. Sol-gel synthesis of functionally different materials in the system  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  // Glass and ceramics. 2015. Т. 71. №11-12. P. 400-404.

8. Лебедева Ю. Е., Гращенко Д.В., Попович Н.В., Орлова Л.А., Чайникова А.С. Разработка и исследование термостабильных покрытий, полученных золь-гель методом в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ , для SiC-содержащих материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал., 2013. № 12. Ст.03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.03.2018).

9. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Уварова Н.Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии // Авиационные материалы и технологии, 2011. № 2. С. 22–25.

10. Розененкова В.А., Каблов Е.Н., Солнцев Ст.С., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических волокнистых материалов и бериллиевых сплавов // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журнал., 2013. №1. Ст. 5.

11. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и высоких технологий



будущего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал., 2013. № 2. Ст.01.  
URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.03.2018).

12. R. Naslain, F. Christin, SiC matrix composite materials for advanced jet engines, *MRS Bull.* 28 (2003) 654–658.

13. S. Schmidt, S. Beyer, H. Knabe, H. Immich, R. Meistring, A. Gessler, Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications, *Acta Astronaut.* 55 (2004) 409–420.

14. J.P. Dong II, J. Yang, H.G. Kim, J.Y. Park, H.K. Yang, Oxidation behavior of silicon carbide at 1200 °C in both air and water–vapor-rich environments, *Corros. Sci.* 88 (2014) 416–422.

15. Y.G. Wang, Y.H. Wu, L.F. Cheng, L.T. Zhang, Hot corrosion behavior of barium aluminosilicate-coated C/SiC composites at 900 °C, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2009) 204–208.

16. B.T. Richards, S. Sehr, Foucault de Franqueville, M.R. Begley, H.N. Wadley, Delamination of ytterbium monosilicate/mullite/silicon coated SiC during thermal cycling in water vapor, *Acta Mater.* 103 (2016) 448-460.

17. K.N. Lee, Protective coatings for gas turbines, in: R. Dennis (Ed.), *The Gas Turbine Handbook*, United States Department of Energy (DOE), 2006.

18. K.N. Lee, D.S. Fox, N.P. Bansal, Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics, *Corros. Ceram. Matrix Compos.* 25 (2005) 1705-1715.

19. N.S. Jacobson, D.S. Fox, J.L. Smialek, C. Deliacorte, K.N. Lee, in: GRC (Ed.), *Performance of Ceramics in Severe Environments*, NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH, USA, 2005.

20. K. N. Lee, D. S. Fox, J. I. Eldridge, D. Zhu, R. C. Robinson, N. P. Bansal and R. A. Miller. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1299-1306 (2003).

21. Patent 7357994 US, Int/. Cl. B 32 B 9/04. Thermal/ environmental barrier coating system for silicon-based materials / Brian Thomas Hazel, Irene Spitsberg; General Electric Company – 2005.

22. A.J. Fernandez-Carrion, M. Allix, A.I. Becerro, Thermal expansion of rare-earth pyrosilicates, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 2298–2305.

23. Fukuda K., Matsubara H. Thermal Expansion of  $\delta$ -Yttrium Disilicate // J. Amer. Ceram. Soc. – V.87. – №1. – 2004. PP. 89 – 92.

24. Торопов И.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, М. Л., Наука. 1965. 258 с.

25. Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou, «Kinetics and Mechanism of Hot Corrosion of  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Thin-Film Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Molten Salt», J. Am. Ceram. Soc., 91(7) – 2008 – PP. 2236–2242.

26. Webster J. D., Westwood M. E., Hayes F. H. Oxidation Protection Coatings for C/SiC Based on Yttrium Silicate // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – V. 18. – P. 2345 - 2350.

УДК: 546.287

**Формирование керамических покрытий на углеродных волокнах с использованием поликарбосилана, олиговинилсилазана и роливсана**

Хасков М.А.<sup>1</sup>; Шестаков А.М.<sup>1</sup>; Сорокин О.Ю.<sup>1</sup>;

Гуляев А.И.<sup>1</sup>; Давыдова Е.А.<sup>1</sup>; Сульянова Е.А.<sup>1</sup>; Валужева М.И.<sup>1</sup>;

Зеленина И.В.<sup>1</sup>; Синяков С.Д.<sup>1</sup>

[khaskovma@viam.ru](mailto:khaskovma@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*В работе изучены процессы формирования керамического (интерфазного) покрытия на углеродном волокне с использованием поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана. Технологические параметры процесса инфильтрации керамообразующей композицией контролировали методами измерения динамического краевого угла смачивания и вязкости. Методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии использовали для выбора оптимальных температурно-временных режимов удаления органического аппрета с исходного углеродного волокна и проведения химических превращений керамообразующей композиции. Одностадийный процесс отверждения и пиролиза в инертной атмосфере по предварительно рассчитанному температурно-временному режиму позволяет получать равномерные керамические (интерфазные) покрытия, увеличивающие*

*термоокислительную устойчивость углеродного волокна. Продуктами сгорания углеродного волокна с нанесённым керамическим покрытием являются полые  $SiO_2$  структуры с нанометровой толщиной стенок.*

***Ключевые слова:***

*сверхвысокотемпературные керамоматричные композиционные материалы, интерфазное покрытие, керамическое покрытие, углеродные волокна, керамообразующие полимеры, кинетика химических превращений*

**Введение**

С развитием промышленности и технологии, условия эксплуатации, и соответственно требования к материалам все более ужесточаются. Одним из классов конструкционных материалов, используемых в жёстких термоокислительных условиях, являются сверхвысокотемпературные керамоматричные композиционные материалы (СККМ), рабочая температура которых достигает и, в некоторых случаях, превышает 2000°C [1].

При формировании СККМ с армирующим наполнителем из углеродного волокна (УВ), УВ должно быть предварительно покрыто равномерным бездефектным, так называемым, интерфазным покрытием, задачей которого, помимо придания волокну защитных свойств, является создания компромисса между слишком высокой и слишком низкой адгезией матрицы с волокном [2, 3]. Высокая адгезия будет способствовать реализации СККМ физико-механических свойств, характерных для матрицы с её низкой трещиностойкостью и хрупкостью. Низкая адгезия не будет приводить к диссипации энергии разрушения на границах «матрица-интерфаза»/«интерфаза-волокно», что также не приведёт к повышению механических свойств по сравнению с неармированной керамической матрицей [2,3]. Слой интерфазы должен быть химически и структурно устойчивым в условиях эксплуатации изделия, не иметь трещин и пор,

причём коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР) интерфазы должны быть как можно ближе к КЛТР волокна [2].

Основными методами нанесения интерфазного покрытия являются газофазное осаждение, золь-гель технологии и использование полимерного прекурсора. Методы золь-гель технологий обычно используются для осаждения интерфазного покрытия на основе оксидов металлов, однако удаление большого количества растворителя в процессе нанесения приводит к образованию трещин в покрытии, вследствие большой усадки. Нанесение интерфазного покрытия методами газофазного осаждения требует использования дорогостоящего оборудования и токсичных прекурсоров, например, летучих галогенидов. Полимерные прекурсоры обычно используют для получения нитрид- и карбидсодержащих интерфазных покрытий, причем интерфазные покрытия желаемой толщины могут быть получены многократным повторением цикла: нанесение полимерного прекурсора – отверждение – пиролиз [2].

Поликарбосиланы (ПКС) привлекают на протяжении последних 40 лет повышенный интерес как прекурсоры для высокотемпературной керамики [4], обладающие уникальной комбинацией физико-химических свойств и позволяющие существенно улучшить эксплуатационные характеристики конечных изделий, что может быть использовано и для формирования интерфазного покрытия. Стоит отметить, что чистый поликарбосилан при отверждении в инертной атмосфере склонен к образованию летучих циклических соединений, что существенно понижает выход керамического остатка. Ранее было показано, что добавление в ПКС при отверждении соединений с неопределёнными углерод-углеродными связями [5,6] позволяет повысить выход керамического остатка на 20-30% по сравнению с чистым поликарбосиланом. В этой связи разработка составов интерфазного покрытия на основе ПКС с добавлением двойных С=C связей для увеличения выхода керамического продукта является важной и актуальной задачей.

Коэффициент термического расширения карбида кремния, который является одним из продуктов отверждения и высокотемпературного пиролиза поликарбосилана, выше, чем КЛТР углеродного волокна вдоль его направления. Температурное расширение как карбонитрида кремния, так и нитрида кремния, уменьшает разницу КЛТР защитной керамической матрицы и углеродного волокна, что позволяет использовать в составе интерфазного покрытия соединения азота для уменьшения возникновения напряжений и растрескиваний на границе волокно-интерфаза при термоциклировании СККМ. Таким образом, одними из перспективных материалов для применения в разработке керамических матриц на основе ПКС являются олиговинилсилазаны, содержащие как двойные С=C связи, так и азот, а также производные метакрилатов (Роливсаны), содержащих двойные С=C связи.

Для выбора температурно-временного режима формирования интерфазного покрытия в качестве критерия оптимизации может быть выбрано равномерное протекание реакций отверждения и пиролиза, т.е. постоянная скорость превращения керамообразующей полимерной матрицы в керамическую. Данный подход позволяет равномерно проводить такие процессы, сопровождающие отверждение и пиролиз, как выделение тепла и низкомолекулярных продуктов, что, возможно, позволит получать равномерное интерфазное покрытие после нескольких последовательных циклов отверждения и пиролиза. Режим равномерного изменения степени превращения может быть получен на основании термокинетических исследований [9, 10] отверждаемых и пиролизуемых матриц, которые могут быть использованы для описания кинетики различных химических процессов, даже без информации об их механизмах.

В работе комплексом физико-химических методов исследованы процессы формирования на углеродном волокне керамического

(интерфазного) покрытия, получаемого из керамообразующих композиций на основе поликарбосилана, олигосилазана и Роливсана.

### **Материалы и методы**

В качестве исходных реагентов использовали поликарбосилан ПКС-М производства ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Роливсан марки МВ-1 и олиговинилсилазан ПОЛИСИЛ-04М.

Образцы керамообразующих композиций готовили путем растворения исходных компонентов в толуоле (гексане для составов содержащих ПОЛИСИЛ-04М) марки «ХЧ» при комнатной температуре с последующим удалением растворителя вакуумированием образцов до постоянной массы при остаточном давлении 1 мм рт.ст. при температуре 40°C.

Были приготовлены композиции на основе ПКС-М, Полисил-04М и Роливсан МВ-1 с различными массовыми соотношениями компонентов. Наличие компонентов в составе обозначали аббревиатурой ПКС (поликарбосилан), З (олиговинилсилазан) и Р (Роливсан), например, композиции ПКСЗР имеет в своём составе поликарбосилан, олиговинилсилазан и Роливсан, тогда как состав ЗР – олиговинилсилазан и Роливсан.

Растворы прекурсоров наносились на углеродную ткань с предварительно удалённым аппретом методом пропитки и сушились до постоянной массы.

Термоаналитические исследования реакций проводили на приборе синхронного термического анализа СТА Netzsch 449 F3 Jupiter при скоростях нагревания 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин в динамической атмосфере аргона (70 мл/мин). Кинетические расчёты проводили с использованием специализированного программного пакета Netzsch Thermokinetics.

ИК-спектроскопию образцов проводили на спектрометре Bruker Tensor 27 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 1 см<sup>-1</sup>. Для

этого навеску анализируемого вещества (~1–2 мг) тщательно перемешивали с отожжённым КВг (~200 мг) в шаровой мельнице и прессовали в таблетки.

Измерение краевого угла смачивания на границе «воздух-исследуемый раствор прекурсора интерфазного покрытия-пиролитический графит» проводили с использованием в качестве подложки пиролитического полированного графита производства ЗАО НПП МЕДИНЖ (г. Пенза).

Для исследования структуры интерфазного покрытия и определения элементного состава структурных составляющих были изготовлены поперечные шлифы жгутов углеродных волокон с покрытием. На исследуемую поверхность шлифов наносили токопроводящий слой (слой платины толщиной 10–15 нм) на установке для ионного напыления JFC-1600. Определение локального элементного состава образцов проводили в соответствии с ГОСТ 22309-2015 методом качественного микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (Carl Zeiss, Великобритания), оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max» (Oxford Instruments, Великобритания) с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер  $Z=4$ ) до U ( $Z=92$ ). Локальность анализа – 1 мкм<sup>2</sup>. Глубина анализа – 1 мкм. Получение микрофотографий проводили в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 25 кВ и увеличениях от  $\times 1000$  до  $\times 10000$ . Контраст изображения структуры в отражённых электронах определяется средним атомным номером фазы: чем выше атомный номер, тем светлее данный участок.

Для оценки качества нанесения интерфазного покрытия провели исследование морфологии поверхности обработанного углеродного волокна на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка от 600 до 800 пА. Были получены



изображения поверхности углеродных волокон в режиме вторичных электронов при увеличениях  $\times 5000$  и  $\times 15000$ .

### Результаты

На начальном этапе были измерены краевые углы смачивания приготовленных 10-масс.% растворов прекурсоров керамического (интерфазного) покрытия различного состава и в двух растворителях толуоле и гексане на пиролитическом графите, который имитировал поверхностные свойства матрицы-наполнителя (углеродного волокна). Полученные результаты представлены на рис.1.

Как видно из рис.1 краевые углы смачивания растворов уменьшаются, что связано с испарением растворителя, причём значения углов меньше  $20^\circ$ , что, возможно, говорит о хорошем смачивании углеродного волокна исследуемыми растворами прекурсоров интерфазного покрытия.

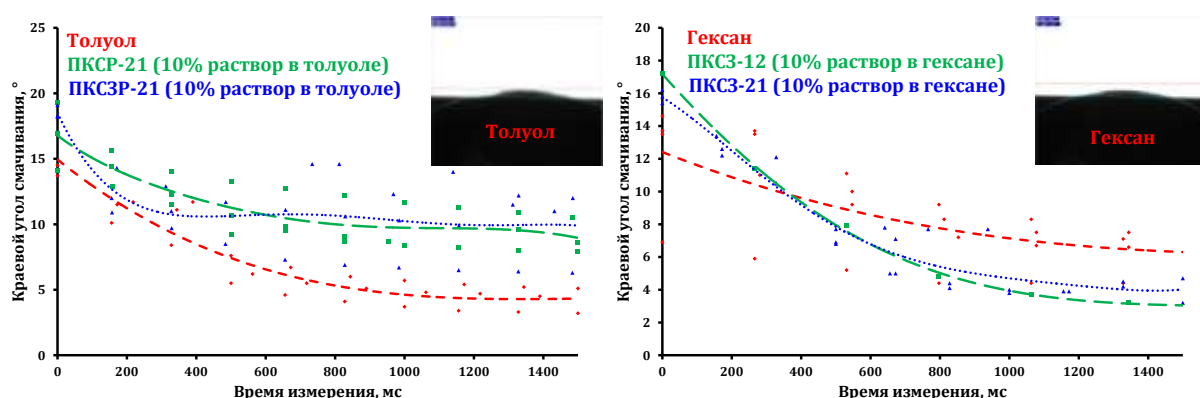


Рис.1 – Динамика изменения краевого угла смачивания на границе «исследуемой раствор-пиролитический графит-воздух»

Далее были изучены термические и термокаталитические свойства исследуемых прекурсоров керамического (интерфазного) покрытия. Кривые ДСК и ТГ типичной керамообразующей композиции на основе ПКС и Роливсана, снятые при различных скоростях нагревания представлены на рис.2-а.

Данные ИК-спектроскопии использовали для исследования механизмов отверждения керамообразующих композиций. Предполагается, что в интервале температур от 100 до 250°C протекают реакции полимеризации двойных С-С связей Роливсана. В области температур от 250 до 350°C, как предполагается, протекают реакции гидросилилирования оставшихся двойных связей в Роливсанах и двойных винильных связей в олигосилазанах, а также восстановление карбоксильной группы фрагментов метакриловой кислоты Роливсана «активным» водородом Si-H поликарбосилана. В области температур от 350 до 500°C «активный» водород поликарбосилана Si-H и олигосилазана N-H взаимодействуют с продуктами низкотемпературного (<350°C) отверждения.

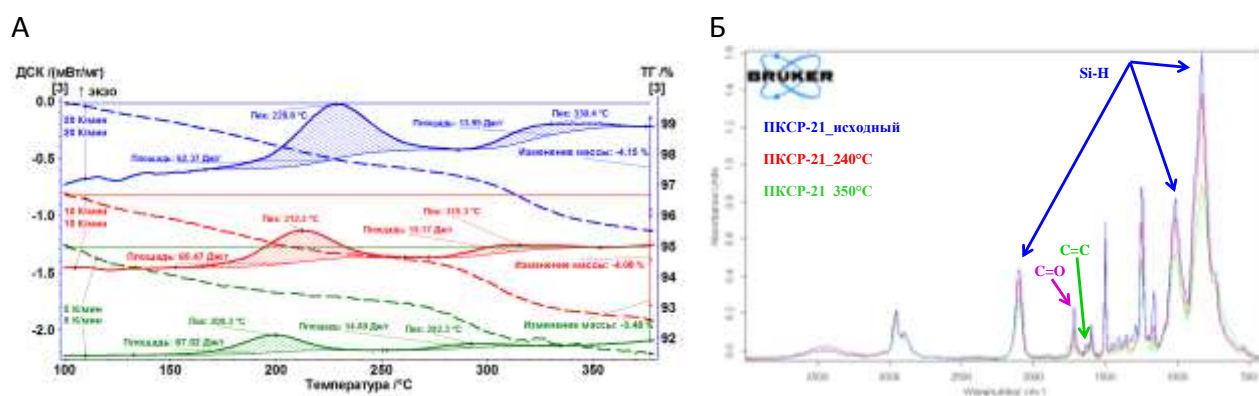


Рис.2 – Кривые ТГ и ДСК для образцов ПКСП-1, снятые при различных скоростях (А) и ИК-спектры (Б) образцов ПКСП-1, обработанных при различных температурах (указаны на графике)

Данные термического анализа использовали для кинетических расчётов [11]. Примеры кинетических расчётов для составов ПКСЗ-1 и ПКСЗР-1 представлены на рис. 3.

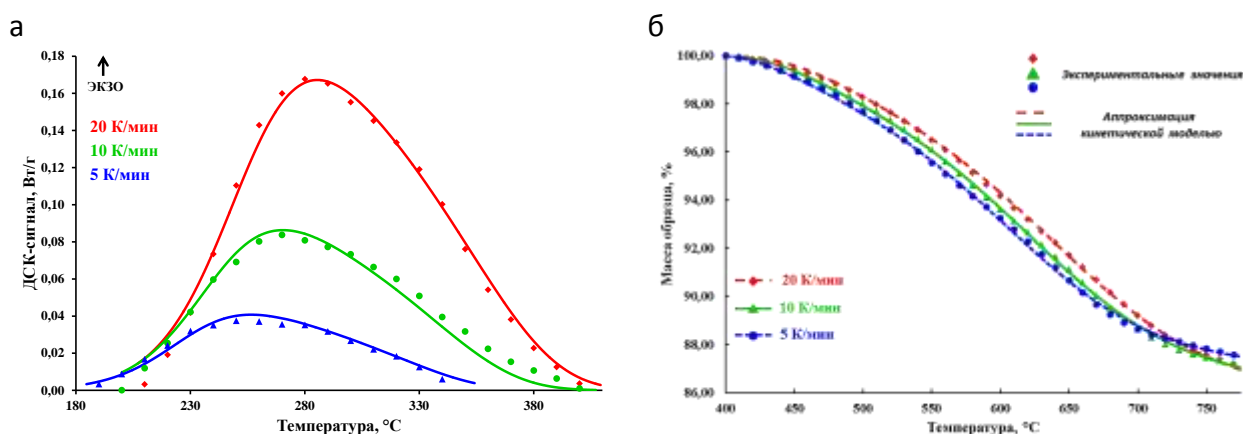


Рис.3 – Кривые ДСК (а) и ТГ (б) отверждения (а) и пиролиза (б) для образцов ПКСЗ-1 (а) и ПКСЗР-21 (б), аппроксимированные кинетической моделью двух параллельных реакций

На основании рассчитанных кинетических моделей были подобраны режимы отверждения и пиролиза, где в качестве параметров оптимизации были использованы равномерное тепловыделение и равномерная потеря массы.

Перед нанесением интерфазного покрытия с углеродного волокна методом термоокислительной деструкции удалялся аппрет. Предложенный способ удаления аппрета не только не приводит к ухудшению физико-механических свойств исходного волокна [12], но и вызывает активацию поверхности, о чём свидетельствует увеличение сорбционного объема и величины удельной поверхности наполнителя.

Были подобраны условия инфильтрации керамообразующими композициями углеродных волокон. Было показано, что при использовании концентрации керамообразующих композиций выше 3 мас.% на волокнах образуются тяжи, что приводит к слипанию волокон и неравномерному распределению керамического слоя на волокнах (рис.4а). В случае попадания при отверждении и пиролизе в инертную атмосферу кислорода воздуха наблюдается отшелушивание покрытия (рис.4б) [13].

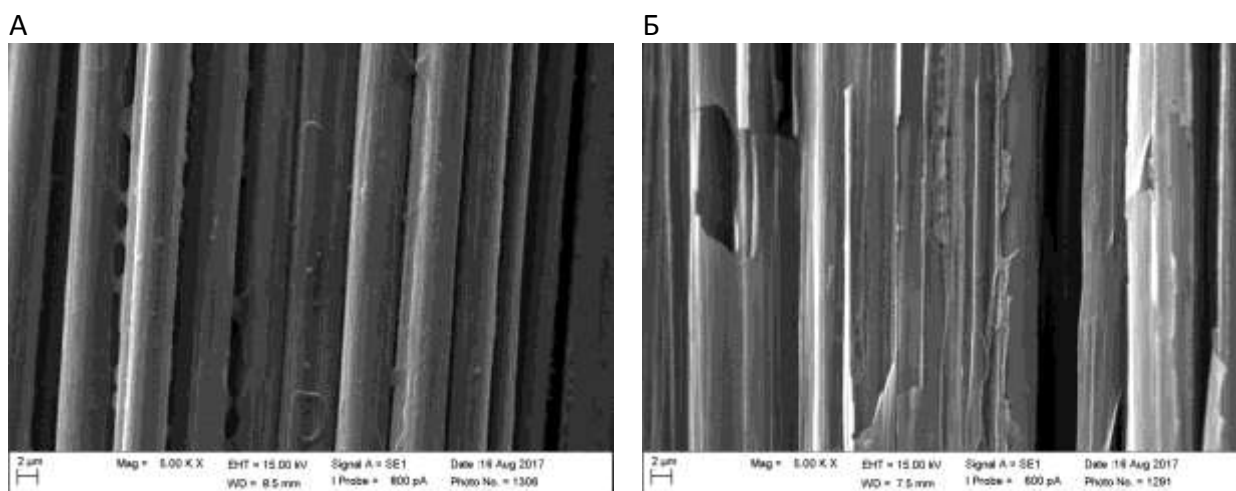


Рис. 4 – Микрофотографии керамического покрытия при использовании концентрации керамообразующей композиции выше 3 мас. % (А) и в присутствии следовых количеств кислорода при отверждении и пиролизе (Б)

При использовании концентрации ниже 3 мас.%, отверждении и пиролизе в инертной атмосфере без следовых количеств кислорода по температурно-временному режиму, подобранному на основании термокинетических исследований, из различных исследуемых керамообразующих композиций было получено равномерное керамическое (интерфазное) покрытие (Рис. 5) [13].

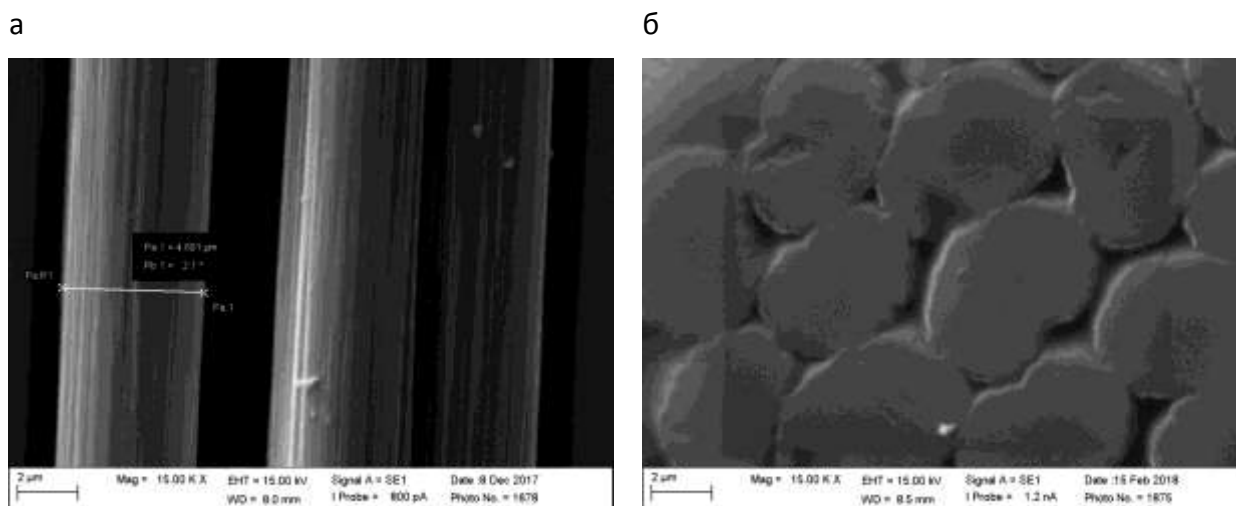


Рис. 5 – Микрофотографии керамического (интерфазного) покрытия ПКСЗ-1 при использовании концентрации керамообразующей композиции ниже 3 мас. % и при отверждении и пиролизе в отсутствие следовых количеств кислорода по рассчитанному температурно-временному режиму

Получаемое керамическое (интерфазное) покрытие приводит к повышению термоокислительной устойчивости исходного углеродного

волокон, как в изотермических (Рис.6а), так и в квазидинамических (Рис.6б) условиях.

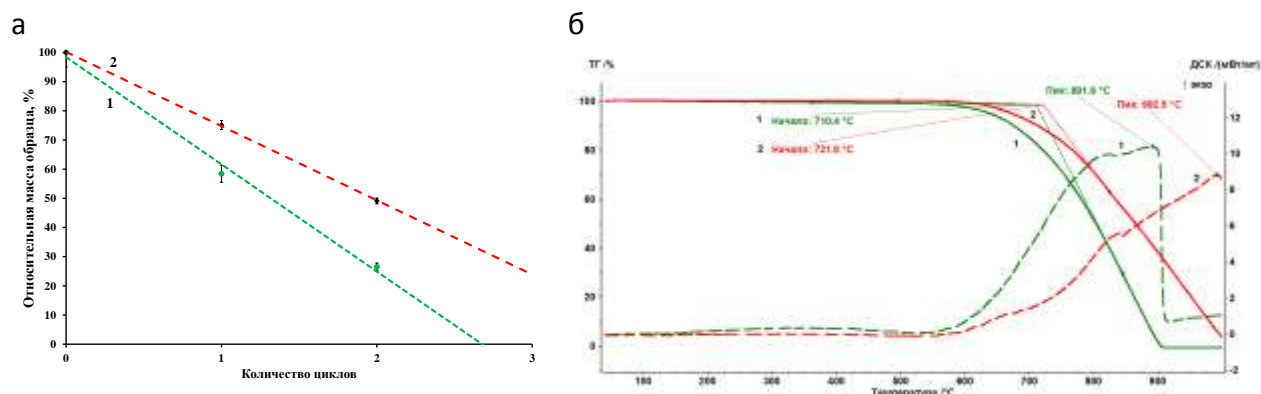


Рис.6 – Изменение массы углеродных волокон исходного (1) и с керамическим покрытием (2) в изотермических (а) и квазидинамических (б) условиях

Продуктами сгорания углеродных волокон с керамическим покрытием являются полые структуры (Рис.7а), которые, согласно ИК-спектроскопии (Рис.7б), состоят из оксида кремния  $\text{SiO}_2$ .

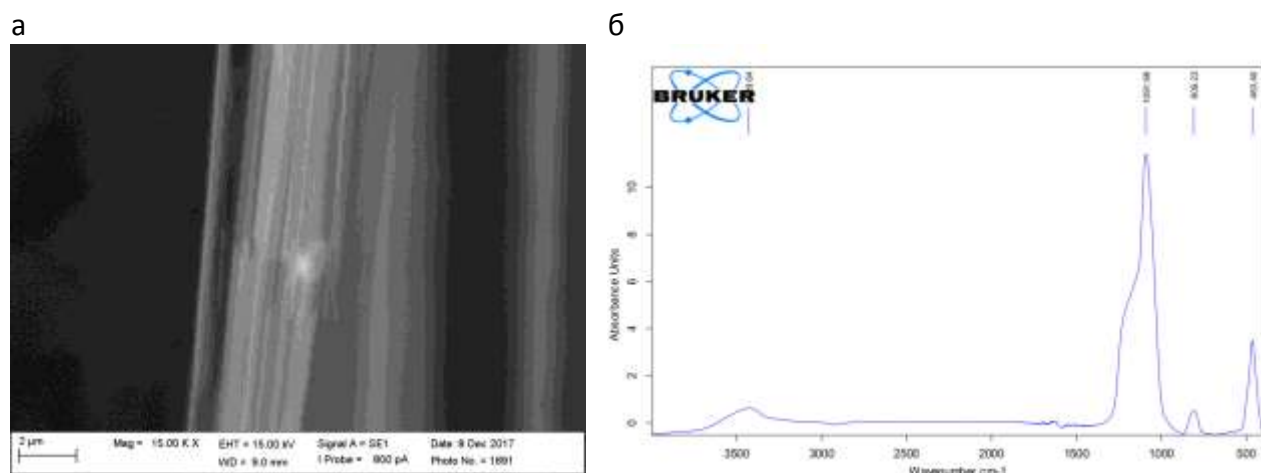


Рис. 7 – Микрофотографии продуктов сгорания углеродных волокон с керамическим (интерфазным) покрытием (а) и их ИК-спектр (б)

## Выводы

В работе изучены процессы формирования керамического покрытия на углеродном волокне с использованием поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана. Проведены измерения динамического краевого угла смачивания на поверхности «растворы керамообразующих композиций - пиролитический графит – воздух». Показано, что исследуемые растворы хорошо смачивают углеродные волокна в степени, необходимой

для дальнейшего получения равномерного керамического покрытия. На основании данных ИК-спектроскопии предположено, что в интервале температур от 100 до 250°C протекают реакции полимеризации двойных С=C связей Роливсана. В области температур от 250 до 350°C, как предположено, протекают реакции гидросилилирования оставшихся двойных связей в Роливсане и двойных винильных связей в олигосилазане, а также восстановление карбоксильной группы фрагментов метакриловой кислоты Роливсана «активным» водородом Si-H поликарбосилана. В области температур от 350 до 500°C «активный» водород поликарбосилана Si-H и олигосилазана N-H взаимодействуют с продуктами низкотемпературного (<350°C) отверждения. Показано, что при использовании концентраций керамообразующих композиций выше 3 мас.% на волокнах образуются тяжёлые и неравномерное распределение конечной керамики. Присутствие кислорода приводит к отшелушиванию керамического (интерфазного) покрытия в процессе отверждения и пиролиза. Одностадийный процесс отверждения и пиролиза в инертной атмосфере по предварительно рассчитанному температурно-временному режиму позволяет получать равномерные керамические покрытия, увеличивающие термоокислительную устойчивость углеродного волокна. Продуктами сгорания углеродного волокна с нанесённым керамическим покрытием являются полые SiO<sub>2</sub> структуры с нанометровой толщиной стенок.

### **Благодарности**

Авторы выражают благодарности Сибилевой С.Ю. за предоставление оборудования для измерения динамического краевого угла смачивания, а также Головиной Е.Ю. и Прокоповой Л.А. за определение бромного числа исследуемых прекурсоров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 17-03-01163.*

## Литература

1. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // *Electrochemical Society Interface*, 2007, v.16, №4, p.30–36.
2. Department of defense handbook composite materials handbook. Volume 5. Ceramic matrix composites. 2002. 246 p.
3. Бакланова Н.И. Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей // Докторская диссертация. 2010. Новосибирск. Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН. 380 с.
4. Colombow P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // *Journal of American Ceramic Society*. 2010. V.93. №7. P.1805–1837.
5. Shestakov A.M., Shvets N.I., Khaskov M.A., Ponomarenko S.A., Minakov V.T. Compounds based on polycarbosilane and bismaleimide as precursors of ceramic-matrix composites // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, V.88, № 9, pp 1481–1488.
6. Shestakov A.M., Minakov V.T., Shvets N.I., Ponomarenko S.A., Khaskov M.A., Mekhanik E.A. Preceramic polymeric compounds based on polycarbosilane and diallylbisphenol A // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, V.87, № 11, p. 1665–1673.
7. Bright V.M., Raj R., Dunn M.L., Daily J.W. Injectable ceramic microcast silicon carbonitride (SiCN) microelectromechanical system (MEMS) for extreme temperature environments with extension: micro-packages for nano-devices // Air Force Research Laboratory, 2004, Final Technical Report, AFRL-IF-RS-TR-2004-2, 134 p.
8. Praderea C., Sauderb C. Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300–2500 K) // *Carbon*, 2008, v.46, p.1874–1884.

9. Khaskov M.A. The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets //Polymer Science, Series B. 2017. V. 59, № 1. P. 51–61

10. Хасков М.А. Построение диаграмм изотермического превращения терморезактивных матриц на основании различных кинетических моделей //Клеи. Герметики. Технологии, 2017, № 5, С. 20–27

11. Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю. Термокинетические исследования в системе поликарбосилан-олигосилазан-Роливсан //Журнал прикладной химии. 2018. Принята к печати.

12. Валужева М.И., Зеленина И.В., Хасков М.А., Гуляев А.И. Подготовка углеродного волокна к нанесению интерфазного покрытия для композиционных материалов с керамической матрицей //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2017. №10. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения 09.11.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-9-9.

13. Хасков М.А., Зеленина И.В., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И. Керамическое интерфазное покрытие на углеродных волокнах на основе поликарбосилана и олиговинилсилазана //Физика и Химия Стекла. 2018. Принята к печати.



УДК 666.3/.7

**Закономерности фазообразования и разрушения при высокотемпературном окислении диффузионных и диффузионно-шликерных покрытий систем С-Ti-Si и С-Ti-Mo-Si на углеродных материалах**

Касаткин А.В.<sup>1</sup>; Андриюшин С.Г.<sup>1</sup>; Матвеев И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

***Аннотация:***

*Обсуждается процесс высокотемпературного окисления диффузионных и диффузионно-шликерных покрытий.*

***Ключевые слова:***

*высокотемпературное окисление*

Исследованы покрытия систем С-Ti-Si и С-Ti-Mo-Si на углеродных материалах при высокотемпературном окислении на воздухе в области температур 1200–1800°С [1].

Композиция С-Ti-Si проявляет наиболее высокую жаростойкость в интервале температур 1350-1550° С. Защита покрытия от окисления и разрушения обеспечивается образованием на поверхности самозалечивающей оксидной плёнки, состоящей, в основном, из SiO<sub>2</sub>, легированной оксидами титана. Формирующаяся при этом зонная структура покрытия обеспечивает торможение потока атомов углерода к окисляющейся поверхности. Увеличение температуры окисления выше 1600°С приводит к существенному обогащению плёнки двуокисью титана ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>) и снижает ее защитные свойства. Обнаружено, что исследованные покрытия обладают

высокой жаростойкостью и невысокой термостойкостью, а их разрушение происходит по неоднородностям или микродефектам, образующимся в  $\approx 70\%$  случаев при резком охлаждении – в случае равномерного нагрева, либо в холодной зоне в случае градиентного нагрева. Избежать последнего можно легированием покрытия элементами, снижающими температуру плавления (или аморфизации) образующейся оксидной плёнки, например бором [2]. При этом необходимо использовать комбинированные технологии нанесения.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что для разработанных жаростойких покрытий системы С – Ti – Mo – Si наличие диффузионного барьерного слоя на границе графит/покрытие существенно (в 2–5 раз) повышает их защитный ресурс при ВТ окислении. Это происходит за счет снижения диффузионного потока атомов углерода в покровные слои покрытия и стабилизации образующегося при его эксплуатации оксидного слоя. Обнаружено, что эффективность использования в качестве барьеров диффузионных слоев TiC-TiV<sub>2</sub> в два раза выше, чем слоев TiC.

Показано, так же, что в пределах одной защитной системы возможна оптимизация параметров ее жаростойкости под требуемые условия эксплуатации путем варьирования соотношения фазовых компонентов основного защитного слоя.

Для успешной защиты углеродных материалов от высокотемпературного окисления, помимо общепринятых принципов формирования жаростойких покрытий, важнейшую роль играет правильная организация защитных систем. В нашей концепции – как минимум трёхуровневая защита с чётким функциональным разделением и соответствующими требованиями к каждому слою (зоне) покрытия.

### Литература

1. Андрюшин С.Г., Касаткин А.В. / Высокотемпературное окисление многослойных защитных покрытий на углеродных материалах (часть I) // Коррозия: материалы и защита, 2011, №9, С.43–46.
2. Strife J.R. / Development of protective coatings for high temperature composites // Mater. Speaking of Mater. Technol. Center., South. Illinois University at Carbondale, 1990, V.7, No.1, p.2–6.

УДК 539.67

**Локальные дефекты модуля и интенсивность диссипативных процессов в полидисперсной керамике на основе муллита**

Ломовской В.А.<sup>1</sup>; Ломовская Н.Ю.<sup>1</sup>; Бабашов В.Г.<sup>2</sup>; Балинова Ю.А.<sup>2</sup>;  
Ивахненко Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*Обсуждаются локальные дефекты в полидисперсной керамике на основе муллита*

***Ключевые слова:***

*полидисперсная керамика*

Экспериментальные высокотемпературные квазистатические исследования (1200°C–1300°C) ползучести керамики муллит-диоксид циркония, частично стабилизированной оксидом иттрия (ЧСДЦ) и керамического композиционного материала на основе оксида алюминия, армированного керамическими волокнами близкими по составу к муллиту показало, что данный процесс является сложным процессом неупругости, включающем в себя как минимум два последовательно идущих структурных механизма. Низкотемпературный процесс ползучести ( $\approx 1200^\circ\text{C}$ ) характеризуется линейной зависимостью, а высокотемпературный ( $\approx 1300^\circ\text{C}$ ) – нелинейной зависимостью. Общая скорость деформации при  $T \approx 1300^\circ\text{C}$

примерно в три раза выше, чем при  $T \approx 1200^\circ\text{C}$ . Для теоретического анализа, разработки феноменологической модели и определения возможных структурных механизмов поведения ЧСДЦ и композиционной керамики были проведены исследования в квазистатическом режиме в интервале температур от  $-150^\circ\text{C}$  до  $+1500^\circ\text{C}$  и методом внутреннего трения в режиме вынужденных изгибных и свободных крутильных колебаний в интервале температур от  $-150^\circ\text{C}$  до  $+400^\circ\text{C}$ .

Данные исследования показали, что на спектре внутреннего трения обнаруживается два интенсивных диссипативных процесса, расположенных в различных температурных интервалах. Интенсивность этих процессов различна и определяется подвижностью структурных элементов различных подсистем. Соответственно этим диссипативным процессам в спектрах внутреннего трения  $\lambda = f T$  на частотно-температурной зависимости  $\nu = f T$  наблюдается аномальное изменение частоты сводных затухающих колебаний, возбуждаемых в исследуемом образце керамики и выводящих все структурно-кинетические подсистемы из состояния термодинамического и механического равновесия.

УДК 666.762; 621.762

## **Синтез карбосилицида титана методом SPS и его окислительная стойкость**

Севостьянов Н.В.<sup>1</sup>; Ефимочкин И.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

### **Аннотация:**

*Рассмотрены состав и структура материалов, содержащих МАХ-фаз, а также основные способы их получения. Методом искрового плазменного спекания синтезирован композиционный материал на основе карбосилицида титана. Проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов. Проведены высокотемпературные испытания материалов содержащих МАХ-фазы карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$ . Установлены закономерности высокотемпературного окисления. Показано, что наличие МАХ-фазы карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  в составе увеличивает жаростойкость материала, препятствуя дальнейшему окислению. Рассмотрены общие реакции окисления с образованием оксида титана и летучего монооксида кремния.*

### **Ключевые слова:**

*МАХ-фаза, карбосилицид титана, синтез, искровое плазменное спекание, структура, жаростойкость*

## Введение

Карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  относится к материалам функциональной керамики. Такие свойства, как электропроводность, высокая теплопроводность, низкий коэффициент теплового линейного расширения, механическая обрабатываемость [1, 2], стойкость к тепловым ударам, высокий модуль упругости, стойкость к повреждениям [3–5], позволят найти широкий спектр применения. Основными областями применения рассматриваются триботехнические материалы, защитные покрытия от окисления, функциональные элементы конструкции применяемые в системах энергетики [6].

Карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  относится к материалам классифицируемые, как МАХ-фазы. МАХ-фазы представляют собой семейство тройных соединений с формальной стехиометрией  $M_nAX_n$  ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ), где М — переходный d-металл; А — р-элемент (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.); X — углерод или азот (рис. 1) [7].

The diagram shows a portion of the periodic table. Arrows labeled M, A, and X point to specific groups of elements. M points to transition metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg). A points to p-block elements (Al, Si, Ge, As, Sb, Bi, Sn, Pb, Sn, Pb, Bi, Po, At). X points to carbon (C) and nitrogen (N), which are highlighted with a black border in the original image.

Be											B	C	N	O	F
Mg											Al	Si	P	S	Cl
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Ge	As	Se	Br
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At

Рис. 1 – Элементы, образующие МАХ-фазы

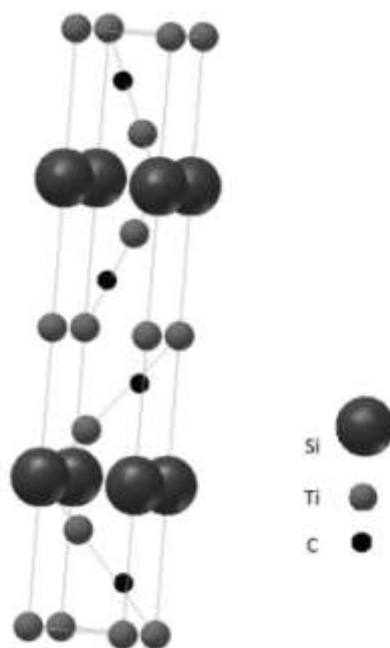
Уникальность  $Ti_3SiC_2$  заключается в сочетании свойств металлических так и керамических материалов. Из металлических свойств следует отметить хорошую электропроводность, механическую обрабатываемость, стойкость к тепловым ударам. Керамические свойства проявляются в высоком модуле упругости, низком коэффициенте теплового расширения. Ниже приведены свойства  $Ti_3SiC_2$ .

Физико-химические свойства  $Ti_3SiC_2$  [8]

Параметр	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,4— 4,5
Предел прочности при сжатии, МПа	900 (25 °С), 300 (1300 °С)
Модуль сдвига G, Гпа	139—142
Модуль Юнга Y, Гпа	333—339
Предел прочности при изгибе, МПа	260±20
Предел прочности при растяжении, МПа	200 (25 °С), 12 (1300 °С)
Трещиностойкость, МПа·м <sup>1/2</sup>	7
Отношение Пуассона	0,20
Микротвердость HV, Га	4,0
Теплопроводность, Вт/(м·К)	37
КТЛР, К <sup>-1</sup>	$9,2 \cdot 10^{-6}$
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	110
Электропроводность, Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	$9,6 \cdot 10^6$

$Ti_3SiC_2$  имеет слоистую кристаллическую структуру (рис. 2) [9 – 11]. Подобную слоистую структуру имеет графит, нитрид бора гексагональный. Структура  $Ti_3SiC_2$  может быть описана, как слой из двух октаэдров  $Ti_6C_4$  с общими гранями заключенных между двумя слоями Si. Такое строение дает возможность локально в зоне концентрации механических напряжений деформировать зерна без макроскопического разрушения материала, в результате, такие процессы, как расслоение, отклонение трещин, перемещение и поворот отдельных зерен выступают в роли механизмов поглощения энергии при деформации. Это обеспечивает материалам на основе  $Ti_3SiC_2$  высокие прочностные характеристики, трещиностойкость и нечувствительность к термоудару в сочетании с хорошей механической обрабатываемостью и химической стойкостью.



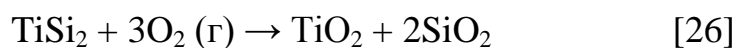
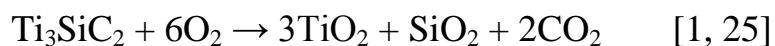
Рис. 2 – Кристаллическая структура  $Ti_3SiC_2$ 

На основе МАХ-фаз разрабатываются защитные противоокислительные покрытия лопаток турбин [12—15]. Активно ведутся работы по созданию материалов антифрикционного и триботехнического назначения [16–18].

В настоящее время разработано большое количество разнообразных методов получения карбосилицида титана: горячее изостатическое прессование [19], вакуумное напыление (physical vapour deposition PVD) [20], химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition CVD) [21], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [22]. Наиболее прогрессивным методом получения материалов на основе МАХ-фаз является метод искрового плазменного спекания (spark plasma synthesis SPS) [23 - 24].

Так же имеется значительное количество работ по установлению окислительной стойкости карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  [6–8]. В этих работах, в основном, рассматриваются вопросы, как предельная рабочая температура, влияние допирующих элементов и пассивирующих добавок на скорость окисления.

В опубликованных работах предложены химические реакции процесса окисления на основании продуктов реакции окисления:



Приведенные химические уравнения обобщают процессы высокотемпературного окисления карбосилицида титана.

### **Материалы и методы их изготовления**

В качестве исходных компонентов для синтеза  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  использовали порошок титана ПТМ-1, графит синтетический марки о.с.ч., молотый кремний кристаллический. Подготовку шихты осуществляли в V-образном смесителе в сухом состоянии.

Синтез производили на установке гибридного электроплазменного спекания КСЕ<sup>®</sup>FCSTH-NPD 25. Заготовленная шихта помещалась в графитовую прессформу и устанавливалась в вакуумную камеру пресса. Через пуансоны прессформы пропускаться электрический ток, разогревающий заготовку и прикладывалось давление. В процессе синтеза контролировались параметры температуры и линейного перемещения пуансонов.

Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-3 с медным катодом в диапазоне углов 30–70 градусов с шагом 0,05 градусов и выдержкой 2 с. Структуру полученных материалов контролировали на электронном растровом микроскопе HitachiSU 8010, оснащенный приставкой микроанализа Oxford Instruments X-MaxN.

### **Синтез карбосилицида титана**

Шихту для синтеза  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  рассчитывали из стехиометрического молярного соотношения 3:1:2 (Ti:Si:C). Синтез материала осуществлялся при температурах 1300, 1500 и 1600°C.

По результатам рентгенофазового анализа в процессе синтеза образуется несколько соединений. При температуре синтеза в диапазоне 1300–1500°C образуется карбосилицид титана —  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  в качестве

основного компонента. Кроме того синтезируются промежуточные и побочные соединения: карбид титана —  $TiC$  и низший силицид титана —  $Ti_5Si_3$  (рис. 3).

Как можно видеть из рентгенограмм, с увеличением температуры синтеза от 1300 до 1500°C увеличивается доля основного продукта  $Ti_3SiC_2$ , что отражается в усилении рефлексов карбосилицида титана (рис. 3).

При температуре синтеза 1600°C силициды титана и карбосилицид титана оказываются нестойкие и распадаются на карбид титана и кремния (рис. 3).

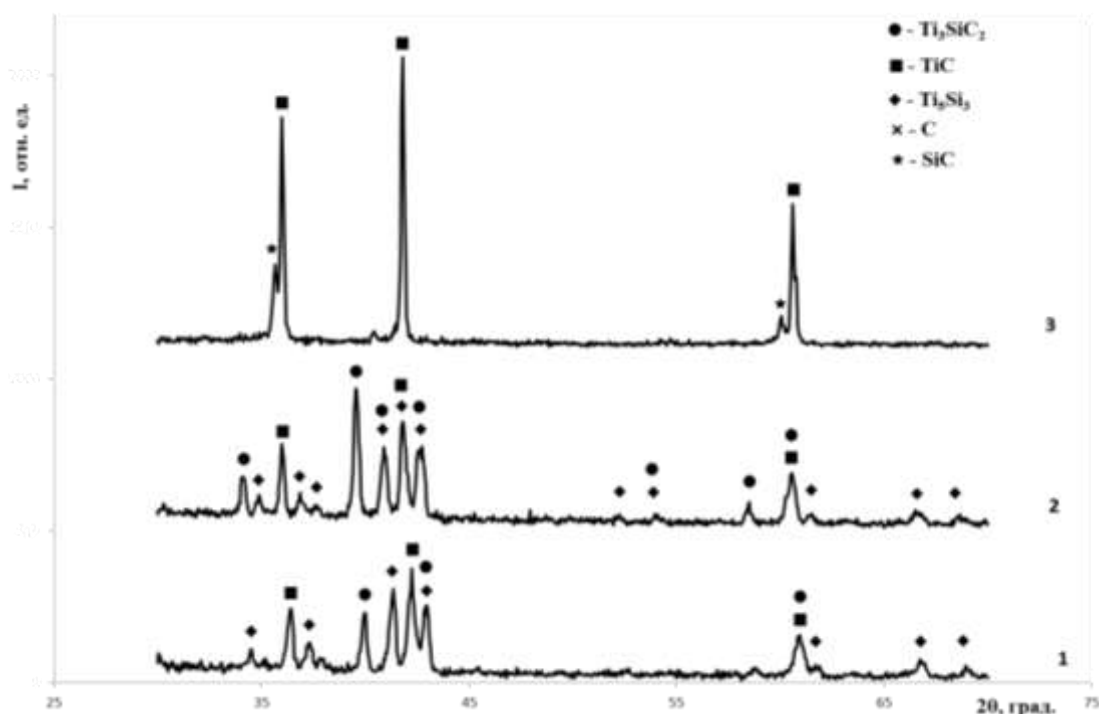


Рис. 3 – Рентгенограммы материалов системы Ti-Si-C, синтезированных методом SPS при 1 – 1300; 2 – 1500; 3 – 1600°C

На фрактографическом изломе хорошо видна слоистая структура карбосилицида титана (рис. 4). В синтезированных материалах не наблюдается преимущественной направленной ориентации слоев  $Ti_3SiC_2$ . Кристаллы карбосилицида имеют разный размер и неопределенную форму.

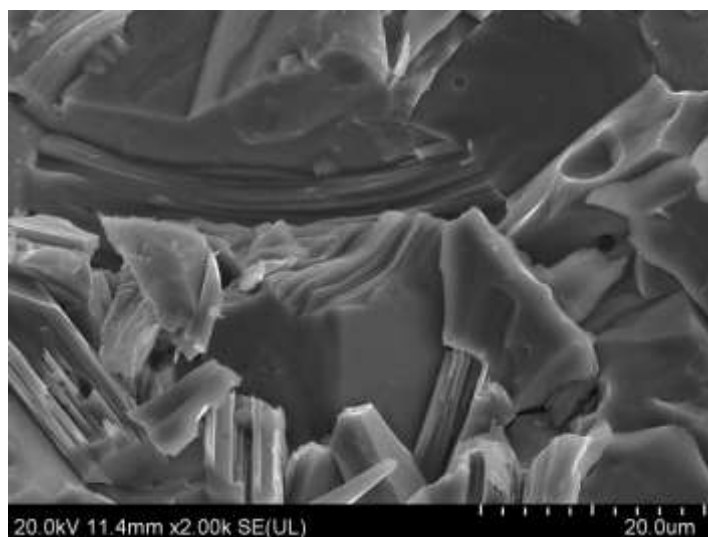


Рис. 4 – Микроструктура фрактографического излома

Синтезированные материалы имеют многофазную структуру (рис. 5). Имеется существенное отличие в долевом соотношении фаз и их составе.

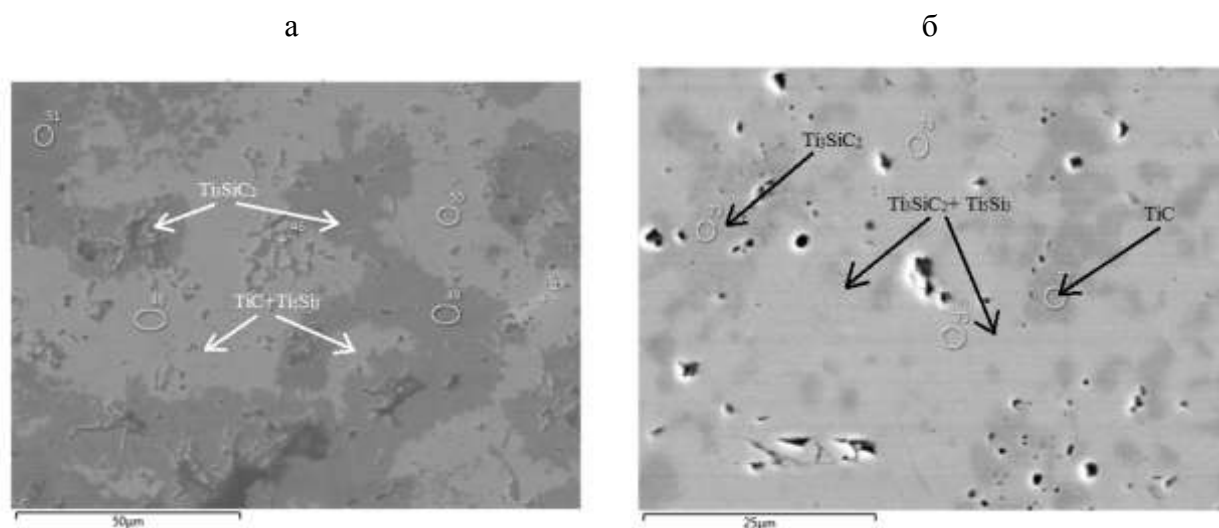


Рис. 5. Микроструктура синтезированных образцов системы Ti-Si-C при температурах 1300°C (а) и 1500°C (б)

Образец, синтезированный при 1300°C, представляет собой композиционный материал, состоящий из двух фаз  $Ti_3SiC_2$  и  $TiC+Ti_5Si_3$ . Фаза  $TiC$  содержит промежуточный продукт синтеза – низший силицид титана  $Ti_5Si_3$ . Поскольку в процессе синтеза температура нагрева была далека от температуры плавления, пористость образца значительна, а его плотность составила  $4,56 \text{ г/см}^3$ . Фазы  $Ti_3SiC_2$  и  $TiC+Ti_5Si_3$  в образце имеют примерно равное долевое соотношение.

Образец, синтезированный при температуре 1500°C, имеет более равномерную структуру. Материал представляет основу из  $Ti_3SiC_2$ , содержащую промежуточный продукт синтеза  $Ti_5Si_3$  с включениями карбида титана  $TiC$ . Пористость остается значительной, что видно из микроструктуры (см. рис. 4), однако размер пор гораздо меньше и они имеют форму сфер. Плотность материала составила 4,59 г/см<sup>3</sup>. Незначительное увеличение плотности по сравнению с образцом, синтезированным при 1300°C, объясняется уменьшением пористости.

### **Окислительная стойкость карбосилицида титана**

Образцы материалов синтезированных при температурах 1300 и 1500°C показали хорошую стойкость к окислению при температуре 1000°C (рис. 6а), после выдержки в течение 20 часов. Образец, синтезированный при 1600°C, окислялся с образованием рыхлой окалины, не сцепленной с основой.

С увеличением температуры испытания до 1100°C (рис. 6б) скорость окисления для образцов, синтезированных при температуре 1300 и 1500°C, увеличивается в несколько раз (рис. 6г).

Образец, синтезированный при температуре 1600°C, во время испытаний на жаростойкость в условиях температуры 1100°C имел склонность к образованию рыхлой пленки продуктов окисления плохо защищающей от дальнейшего окисления.

Как показали испытания на жаростойкость при температурах 1000 и 1100°C для образцов содержащих МАХ-фазу  $Ti_3SiC_2$  карбосилицид титана и без нее имеется явная разница в зависимостях окисления. Наличие фазы карбосилицида титана в составе значительно улучшает жаростойкость материала. Что свидетельствует о различных стадиях и механизмах окисления.

Испытания на высокотемпературную окислительную стойкость образцов синтезированных при разных температурах в условиях

температуры испытаний  $1200^{\circ}\text{C}$ , показали приблизительно одинаковую окислению стойкость (рис. 6в). Как показано на (рис. 6г) при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  скорость окисления увеличивается на порядок по сравнению с температурой  $1100^{\circ}\text{C}$ .

В условиях температуры испытания  $1200^{\circ}\text{C}$  все образцы в не зависимости от температуры синтеза образовали плотные окисные пленки с высокой адгезией к основе.

Факт примерно одинаковой скорости окисления и значительное ее увеличение говорит о независимости фазового состава материала при окислении в условиях температуры  $1200^{\circ}\text{C}$ .

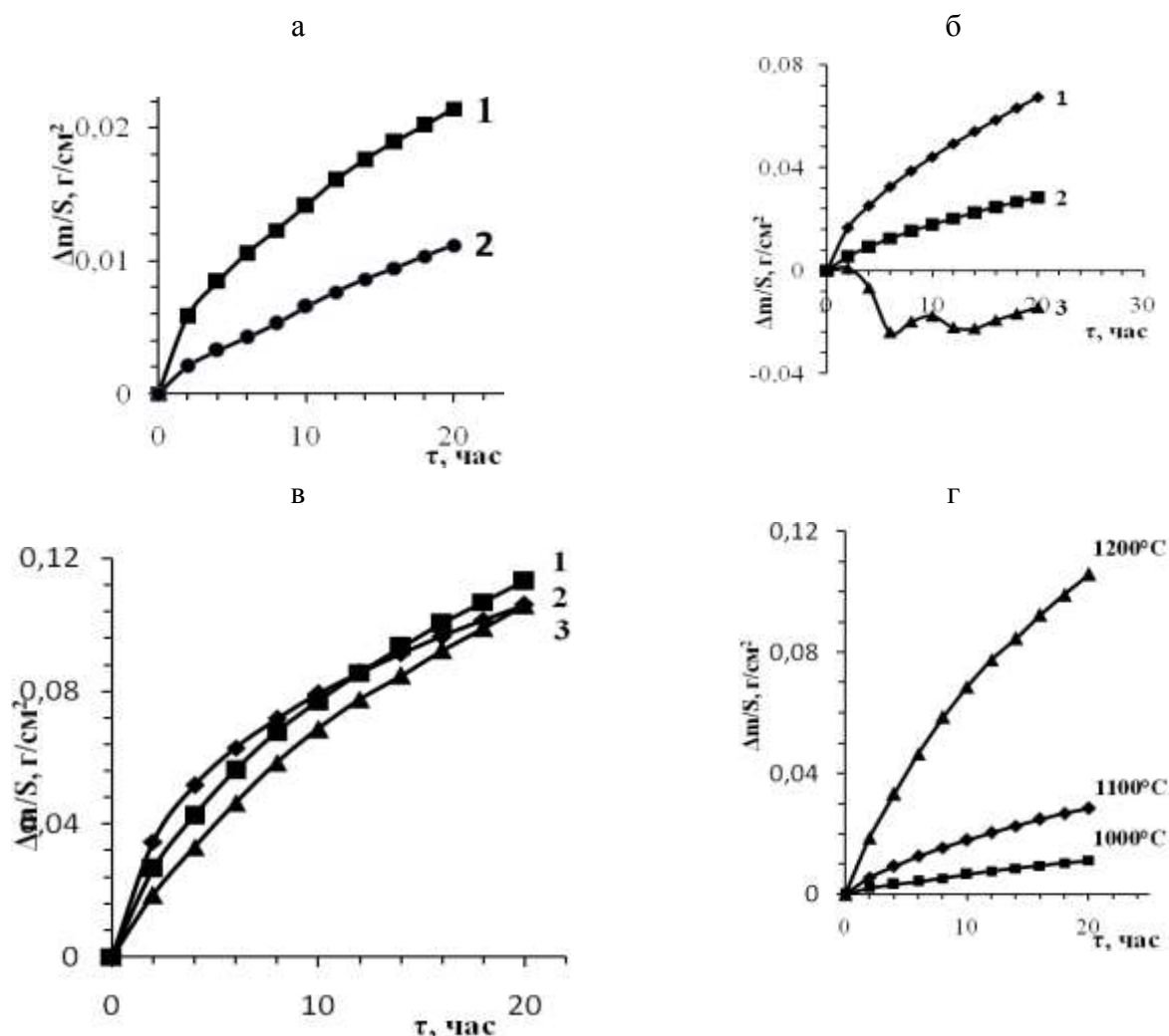


Рис. 6 –Изменение массы образцов во время испытаний на жаростойкость. а – испытания при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$ ; б - испытания при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$ ; в - испытания при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$ ; г – испытание образца синтезированного при температуре  $1500^{\circ}\text{C}$ ; 1 – температура синтеза  $1300^{\circ}\text{C}$ ; 2 – температура синтеза  $1500^{\circ}\text{C}$ ; 3 – температура синтеза  $1600^{\circ}\text{C}$ .

Рентгенофазовый анализ с поверхности окисленного образца показал наличие только одной фазы Рутила  $\text{TiO}_2$  (рис. 7). Микрорентгеноспектральный анализ так же показал, что окисная пленка содержит только титан и кислород. Исходя из вышеуказанных общих реакций окисления, помимо оксида титана образуется оксид кремния [1, 25].

При высокотемпературном окислении силицидов в восстановительных условиях образуется летучее соединение монооксид кремния  $\text{SiO}$  (низший оксид) [26]. Так же диоксид кремния в восстановительных условиях может восстанавливаться до монооксида. Наличие титана и углерода (сильнейшие восстановители) в составе карбосилицида, обеспечивают высоко восстановительную среду.

С учетом изложенных фактов общую реакцию окисления можно представить следующим образом:

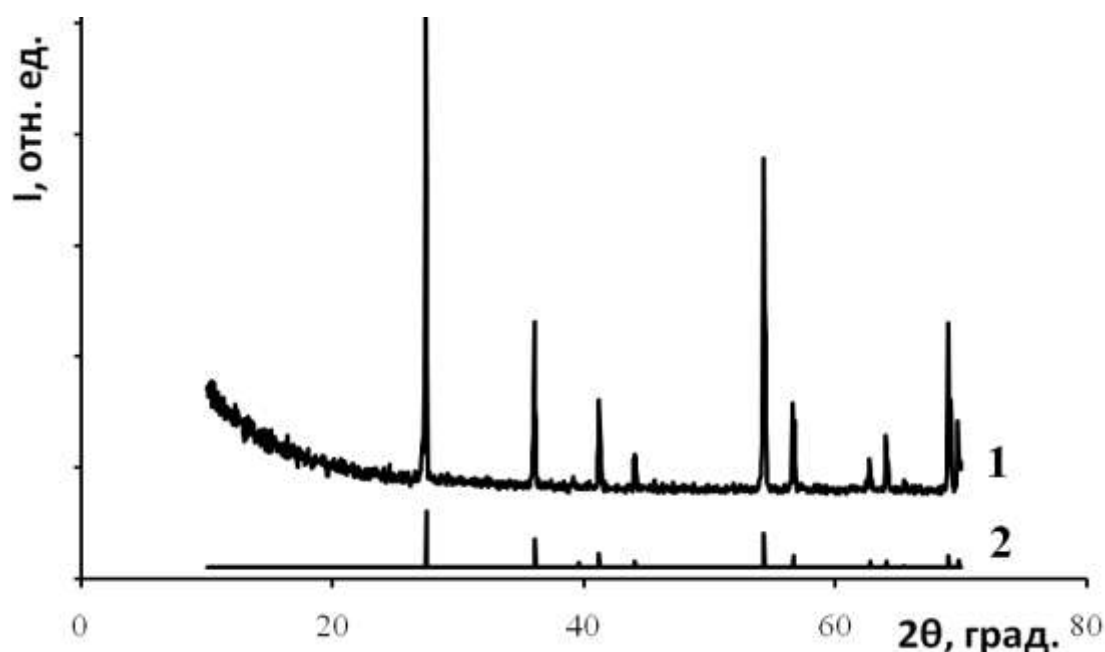
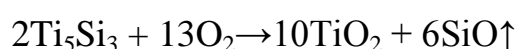


Рис. 7 – Рентгенограмма окисленного слоя материала на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . 1 – рентгенограмма образца материала; 2 – штрих-рентгенограмма Рутила ( $\text{TiO}_2$ ) [26]

На рисунке 4 представлены изображения профилей окисленных слоев материалов состава TiSiC синтезированных при 1300 и 1600°C, демонстрирующих различные механизмы окисления в зависимости от фазового состава. При одинаковом масштабе выделяется значительная разница в толщине окисного слоя. Материал, синтезированный при температуре 1600°C, имеет в несколько раз толще окисный слой. Так же заметна разница в строении оксидной пленки.

У материала, синтезированного при 1300°C, оксидная пленка покрывает поверхность тонким слоем, но имеются участки с глубокими проростками вглубь (рис. 8а). По результатам микрорентгеноспектрального анализа установлено, что на границе раздела материала и оксидной пленки концентрируется МАХ-фаза  $Ti_3SiC_2$  карбосилицида титана, предотвращающая дальнейшее окисление. Остальные фазы, имеющиеся в структуре материала ( $TiC$ ,  $Ti_5Si_3$ ) подвергаются окислению, в результате чего наблюдается прораствание оксида титана в глубь материала.

Материал синтезированный при температуре 1600°C имеет окисный слой сравнительно толще и равномерный по толщине (рис. 8б). В материале отсутствует карбосилицид титана. Имеющиеся фазы  $TiC$  и  $SiC$  не предотвращают высокотемпературного окисления. Поверхность окисного слоя состоит из оксида титана. В глубине окисного слоя присутствует карбид кремния не предотвращающий дальнейшего окисления. В процессе окисления карбид кремния в присутствии сильнейшего восстановителя титана окисляется до летучего монооксида кремния  $SiO$  и  $CO_2$ .



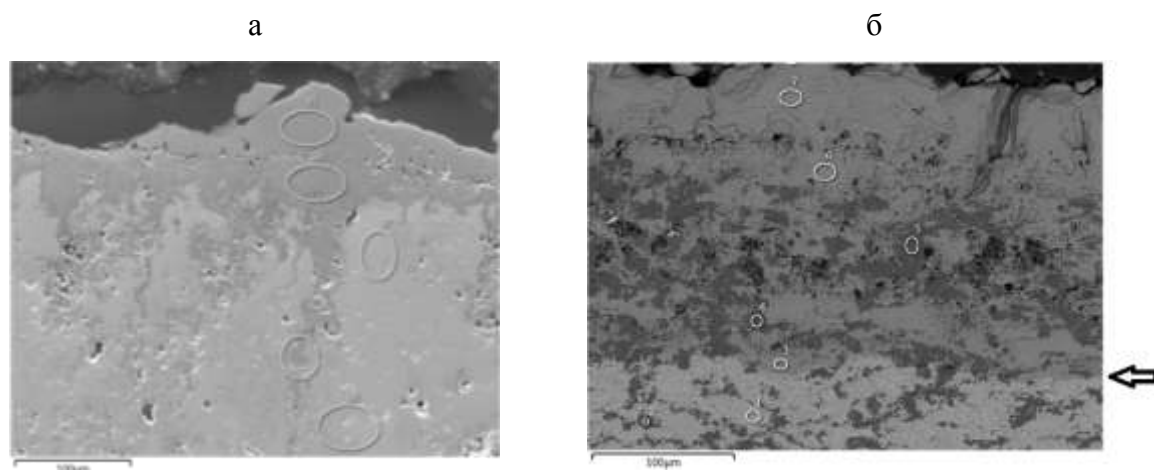


Рис. 8 – Изображение электронной сканирующей микроскопии профиля окисного слоя. а – образца синтезированный при температуре 1300°C; б – образца синтезированный при температуре 1600°C, стрелкой показана граница раздела начала окисления материала

### Выводы

1. Методом искрового плазменного синтеза получены композиционные материалы, содержащие МАХ-фазу  $Ti_3SiC_2$ . Показано влияние температурного режима на состав и структуру получаемых материалов.

Наличие МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  в составе материала улучшает жаростойкость до температуры 1200°C.

Карбосилицид титана так же выступает модификатором роста окисной плени оксида титана, формируя плотную, хорошо сцепленную с основой окалину.

В материалах состава  $TiSiC$ , в условиях высокотемпературного окисления, в присутствия сильных восстановителей (Ti, C), кремний образует летучий субоксид SiO. В результате чего на поверхности таких материалов образуется слой из оксида титана.

## Литература

1. Barsoum M.W. The  $M(N+1)AX(N)$  phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid. State Chem.*, 2000, 28, 201–281
2. Barsoum M.W. and El-Raghy T., Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, 1953–1956.
3. Zhou Y.C. and Sun Z.M. Microstructure and mechanism of damage tolerance for  $Ti_3SiC_2$  bulk ceramics. *Mater. Res. Innov.*, 1999, 2, 360–363.
4. Low I.M., Lee S.K. and Lawn B.R., Contact damage accumulation in  $Ti_3SiC_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81, 225–228.
5. Bao Y.W., Zhou Y.C. and Zhang H.B., Investigation on reliability of nanolayer-grained  $Ti_3SiC_2$  via Weibull statistics. *J. Mater. Sci.*, 2007, 42, 4470–4475.
6. H.B. Zhang, X. Wang, C. Berthold, K.G. Nickel, Y.C. Zhou. Effect of Al dopant on the hydrothermal oxidation behavior of  $Ti_3SiC_2$  powders / *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 29. 2009. P. 2097–2103.
7. Сметкин А.А., Майорова Ю.К. Свойства материалов на основе МАХ-фаз (Обзор) // *Вестник ПНИПУ Машиностроение, материаловедение*. 2015. Т. 17, № 4. С. 120-138.
8. H.B. Zhang, Y.W. Bao and Y.C. Zhou. Current Status in Layered Ternary Carbide  $Ti_3SiC_2$ , a Review // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2009. Vol.25 №.1. P 1 – 38 с.
9. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Влияние стехиометрии карбидов титана на формирование фазы  $Ti_3SiC_2$  в системе  $TiC-SiO$  // *Известия Коми научного центра УрО РАН*. Выпуск 4(8). Сыктывкар, 2011. С. 24–28.
10. Nidul Chandra Ghosh. Synthesis and tribological characterization of in-situ spark plasma sintered  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3SiC_2-TiC$  composites: Degree of MASTER OF SCIENCE, Dhaka, Bangladesh. October 2009. P. 105.

11. Радишевский В.Л., ЛепакOVA О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства МАХ-фаз  $Ti_3SiC_2$  и  $Nb_2AlC$  //Вестник Томского государственного университета. Химия. 2015. № 1. С. 33—38.

12. Галышев С.Н. Структурообразование и формуемость материалов на основе мах-фаз системы  $Ti-Al-C$ , полученных в режиме горения и высокотемпературного деформирования: Автореферат дис. кандидата технических наук, УГАТУ, Черноголовка, 2015. — 24 с.

13. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 17—20.

14. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Смирнов А.А. Получение керамических теплозащитных покрытий для рабочих лопаток турбин авиационных ГТД магнетронным методом //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 3—8.

15. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Металлы. 2012. № 1. С. 5—13.

16. Zhimei SUN, Yanchun ZHOU. Tribological Behavior of  $Ti_3SiC_2$ -based Material //J. Mater. Sci. Technol., Vol. 18 № 2, 2002. P. 142-145.

17. A. Soucheta, J. Fontainea, M. Belina, T. Le Mognea, J.-L. Loubeta and M. W. Barsoumb. Tribological duality of  $Ti_3SiC_2$  //Tribology Letters, Vol. 18, No. 3, March 2005. P. 341-352.

18. Yuanyuan Zhu, Aiguo Zhou, Yiqiu Ji, Jin Jia, Libo Wang, Bin Wu, Qingfeng Zan. Tribological properties of  $Ti_3SiC_2$  coupled with different counterfaces //Ceramics International 41(2015). P. 6950-6955.

19. T. El-Raghy, M.W. Barsoum. Processing and Mechanical Properties of  $Ti_3SiC_2$ . Reaction Path and Microstructure Evolution //J. Am. Ceram. Soc. - 1999. - V. 82. - P. 2849-2053.

20. Лучанинов А.А., Стрельницкий В.Е. Покрытия системы Ti-Al-N, нанесенные PVD методами //ФИП. 2012. Т. 10. № 1. С. 5–24.
21. Истомина Е.И. Силицирование карбидов титана и оксикарбидов титана газообразным монооксидом кремния: Автореферат дис. кандидата химических наук. Институт химии Коми научного центра УрО РАН. Сыктывкар. 2013. 20 с.
22. A. Hendaoui, M. Andasmas, A. Amara, A. Benaldjia, P. Langlois, D. Vrel. SHS of High-Purity MAX Compounds in the Ti-Al-C System // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008. V. 17. № 2. P. 129-134.
23. Гращенко Д.В., Севостьянов Н.В., Ефимочкин И.Ю., Бурковская Н.П. Синтез карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  методом искрового плазменного спекания // Конструкции из композиционных материалов, 2016. № 4. С. 23 – 26.
24. Ghosh N. Ch. Synthesis and Tribological Characterization of in-situ Spark Plasma Sintered  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3SiC_2$ -TiC Composites: Degree of Master of Science. — Dhaka, Bangladesh, 2009. P. 105.
25. KM. Stumpf, T. Fey, P. Greil. Thermochemical Calculations of the Stability of  $Ti_2AlC$  in Various Atmospheres / J. Ceram. Sci. Tech., V. 03. № 07. 2016. P 223-228.
26. CardInformation: PDFNumber: 21-1276.

УДК 546.261:28+ 546.832:27

**Изготовление с использованием золь-гель технологии  
ультравысокотемпературных керамических материалов состава  $\text{HfB}_2$ -  
30 об. %  $\text{SiC}$  и изучение их поведения в дозвуковом потоке  
диссоциированного воздуха**

Симоненко Е.П.<sup>1</sup>, к.х.н.; Симоненко Н.П.<sup>1</sup>, к.х.н.; Гордеев А.Н.<sup>2</sup>, к.ф.-м.н.;  
Колесников А.Ф.<sup>2</sup>, д.ф.-м.н.; Севастьянов В.Г.<sup>1</sup>, чл.-кор. РАН;  
Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>, академик РАН

[ep\\_simonenko@mail.ru](mailto:ep_simonenko@mail.ru), [n\\_simonenko@mail.ru](mailto:n_simonenko@mail.ru), [a\\_gord@mail.ru](mailto:a_gord@mail.ru),  
[v\\_sevastyanov@mail.ru](mailto:v_sevastyanov@mail.ru), [ntkuz@igic.ras.ru](mailto:ntkuz@igic.ras.ru)

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

<sup>2</sup>*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН*

***Аннотация:***

*Разработан энергоэффективный метод получения  
ультравысокотемпературных керамических материалов состава  $\text{HfB}_2$ - $\text{SiC}$ .  
Изучено поведение образца  $\text{HfB}_2$ -30 об. %  $\text{SiC}$  под воздействием дозвукового  
потока диссоциированного воздуха.*

***Ключевые слова:***

*Ультравысокотемпературная керамика, золь-гель технология, горячее  
прессование, диборид гафния, карбид кремния, высокочастотный  
плазмотрон*

## Введение

В настоящее время большой научный и практический интерес [1-14] вызывают керамические материалы на основе диборидов циркония или гафния, модифицированные карбидом кремния, благодаря комплексу уникальных свойств. Прежде всего это высокие температуры плавления компонентов и теплопроводность, что позволяет осуществлять отвод тепла от перегретых участков в случае, например, аэродинамического нагрева острых кромок и носовых частей высокоскоростных летательных аппаратов [1, 2, 7]. Преимущественно для изготовления такого рода материалов используются методики горячего прессования или искрового плазменного спекания порошков  $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)$  и  $\text{SiC}$  [2, 4, 6-14], повышенная тугоплавкость которых требует применения температура  $>1900^\circ\text{C}$  [7, 9, 11] или введения спекающих добавок [13].

Нами предложен новый метод получения ультравысокотемпературных керамических материалов состава  $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)\text{-SiC}$  [15,16], заключающийся в реакционном спекании непосредственно в ходе горячего прессования или искрового плазменного спекания химически активных композиционных порошков  $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$ , полученных золь-гель методом. В результате при компактировании происходит одновременно и карботермический синтез  $\text{SiC}$ , размер кристаллитов в случае использования температуры  $1700^\circ\text{C}$  (время выдержки 15 мин) находится в интервале от 36-38 (20-30 об. %  $\text{SiC}$ ) до 60 нм (65 об. %  $\text{SiC}$ ).

В рамках этих работ показано, что окислительная стойкость полученных УНТС состава  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  в условиях ДСК/ТГА-эксперимента в токе воздуха в интервале температур  $20\text{-}1400^\circ\text{C}$  существенно превышала таковую по сравнению с образцами аналогичного состава, полученными методом искрового плазменного спекания (SPS) с использованием коммерчески доступных крупнодисперсных порошков  $\text{HfB}_2$  и  $\text{SiC}$ .

Известно, что изучение поведения изготовленных по предложенной методике керамических материалов под воздействием высокоэнтальпийного потока воздуха [2, 4, 6, 8, 10, 12] значительно более корректно моделирует влияние на материал разрушающих факторов, свойственных предполагаемым условиям эксплуатации, по сравнению с прокаливанием в печи.

Поэтому целью настоящей работы является изучение поведения ультравысокотемпературного керамического композита состава  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  (30 об. % SiC), полученного путем горячего прессования композиционного порошка  $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$ , под воздействием дозвукового потока диссоциированного воздуха с использованием высокочастотного индукционного плазмотрона.

### **Экспериментальная часть**

Использованные реактивы: тетраэтоксисилан  $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$  ос.ч. 14-5; лак бакелитовый марки ЛБС-1; муравьиная кислота  $\text{CH}_2\text{O}_2$  ч.д.а.; ацетон  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  ч.д.а., диборид гафния (ч, размер частиц 2-3 мкм, агрегатов ~20-60 мкм).

Синтез исходного порошка состава  $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$  проводился путем химического модифицирования поверхности порошка  $\text{HfB}_2$  в результате контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода [18-19] с гелеобразованием и последующими сушкой и термической обработкой ксерогелей при температуре 400°C (2 ч) в условиях динамического вакуума (остаточное давление ~ 1÷10 Па).

Изготовление ультравысокотемпературных керамических материалов  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  осуществлялось с применением пресса горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20). Полученные порошки  $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$  загружались в графитовые пресс-формы, уплотнялись, вакуумировались, камера заполнялась аргоном, после чего давление доводилось до целевого значения 30 МПа и начинался нагрев со скоростью

10°/мин до достижения температуры 1700°C (время выдержки 15 мин). В качестве смазки пресс-форм использовалось небольшое количество нитрида бора.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в диапазоне  $2\Theta$  5-80° (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , разрешение 0.02°, время накопления сигнала в точке 0.3 с).

ИК-спектры отражения образцов записывались на ИК Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» записывались с использованием приставки диффузного отражения EasiDiff (Pike Technologies Inc.) в диапазоне волновых чисел 350-4000  $\text{cm}^{-1}$  (время накопления сигнала 60 с).

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) выполнена на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss; элементный состав микрообластей определялся с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets.

Эксперименты по воздействию дозвуковой струи диссоциированного воздуха на поверхность образца выполнены на 100-киловаттном высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4 [2, 4, 6, 8, 10, 12] в ИПМех РАН при мощности анодного питания плазмотрона (N) от 20 до 70 кВт и давлении в камере 100 гПа; расход газа составлял 2.4 г/с. Измерение температуры поверхности образца производилось с помощью пирометра Mikron M-770S в режиме пирометра спектрального отношения (температурный интервал 1000–3000°C, диаметр области визирования ~5 мм). Для регистрации распределения температуры по поверхности образца использовался термовизор "Тандем VS-415U": измерения проводились при установленном значении спектрального коэффициента излучения  $\epsilon$  на длине волны 0.9 мкм в начале эксперимента равном 0.7, на 10-й минуте это значение снижалось до 0.65, а на 15-й мин – до 0.6. Значение  $\epsilon$  подобрано в сравнительных экспериментах по одновременному определению температуры поверхности аналогичных образцов с применением



термовизора "Тандем VS-415U" и пирометра спектрального отношения Mikron M-770S таким образом, чтобы обеспечивалось равенство показаний обоих приборов.

### **Результаты и их обсуждение**

Для полученного в результате экспериментов материала определена плотность, которая составила  $7.6 \text{ г/см}^3$  (86,5 % от расчетного значения). Данные РФА свидетельствуют о том, что выбранные условия термической обработки позволили в ходе горячего прессования композиционного порошка  $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$  получить ультравысокотемпературные керамические материалы, содержащие нанокристаллический карбид кремния. Средний размер кристаллитов синтезированного SiC, оцененный по формуле Шеррера, составляет  $37 \pm 2$  нм. ИК-спектроскопия диффузионного отражения с поверхности полученных компонентов также подтверждает осуществление полной диоксида кремния в SiC. Данные растровой электронной микроскопии свидетельствуют о том, что распределение компонентов –  $\text{HfB}_2$  и SiC – достаточно равномерное; размер зерна  $\text{HfB}_2$  составляет  $\sim 2$  мкм.

Для исследования поведения полученных керамических композиционных материалов состава  $\text{HfB}_2\text{-30 об. \% SiC}$  в условиях нагрева под воздействием дозвукового потока диссоциированного воздуха с помощью индукционного плазмотрона ВГУ-4 образцы помещали в составную медную модель, состоящую из оправки, в которую вставляется непосредственно образец, и водоохлаждаемой державки, в которую оправка вдвигается по скользящей посадке. Тепловой контакт на торцевой поверхности гарантируется подпружиниванием стяжной шпильки; контактные поверхности смазываются термопастой, что приводит к существенному улучшению теплоотдачи от оправки к водоохлаждаемой державке. Образцы устанавливались в модели заподлицо с помощью трёх жгутиков из ваты на основе нитевидных кристаллов SiC, что устраняло возможность касания образца и модели. Использовалось коническое сопло с

диаметром выходного сечения 30 мм, расстояние от которого до образца также составляло 30 мм.

После установки керамического образца в державку осуществлялся ввод модели в струю диссоциированного воздуха при мощности анодного питания плазмотрона 20 кВт и давлении 100 гПа. Далее мощность анодного питания ступенчато повышалась с 20 до 70 кВт с шагом 10 кВт; при этом величина теплового потока, воздействующего на образец, увеличивалась со 163 до 575 Вт/см<sup>2</sup>. Тепловые потоки измерялись высококаталитическим медным водоохлаждаемым калориметром. Длительность выдержки на первых пяти ступенях составляла 5 мин, суммарное время воздействия – 40 мин.

Измерение средней температуры поверхности с применением пирометра спектрального отношения показало, что через 25 мин после начала воздействия на последней ступени нагрева (N=70 кВт) произошло ее резкое увеличение, а через 30–35 мин средняя температура поверхности стабилизировалась при значении 2550–2570°C.

Данные термовизора показали (рис. 1), что на начальных этапах воздействия оно равномерно, а на 25-й минуте эксперимента при наибольшей мощности анодного питания плазмотрона (температура поверхности составляла 1620–1650°C) на поверхности образца начали образовываться небольшие (диаметром ~0.4–0.5 мм) участки с повышенной температурой, которые буквально за 2–3 минуты кардинально увеличили свое количество; при их объединении сформировались области поверхности с температурой 2650–2750°C.

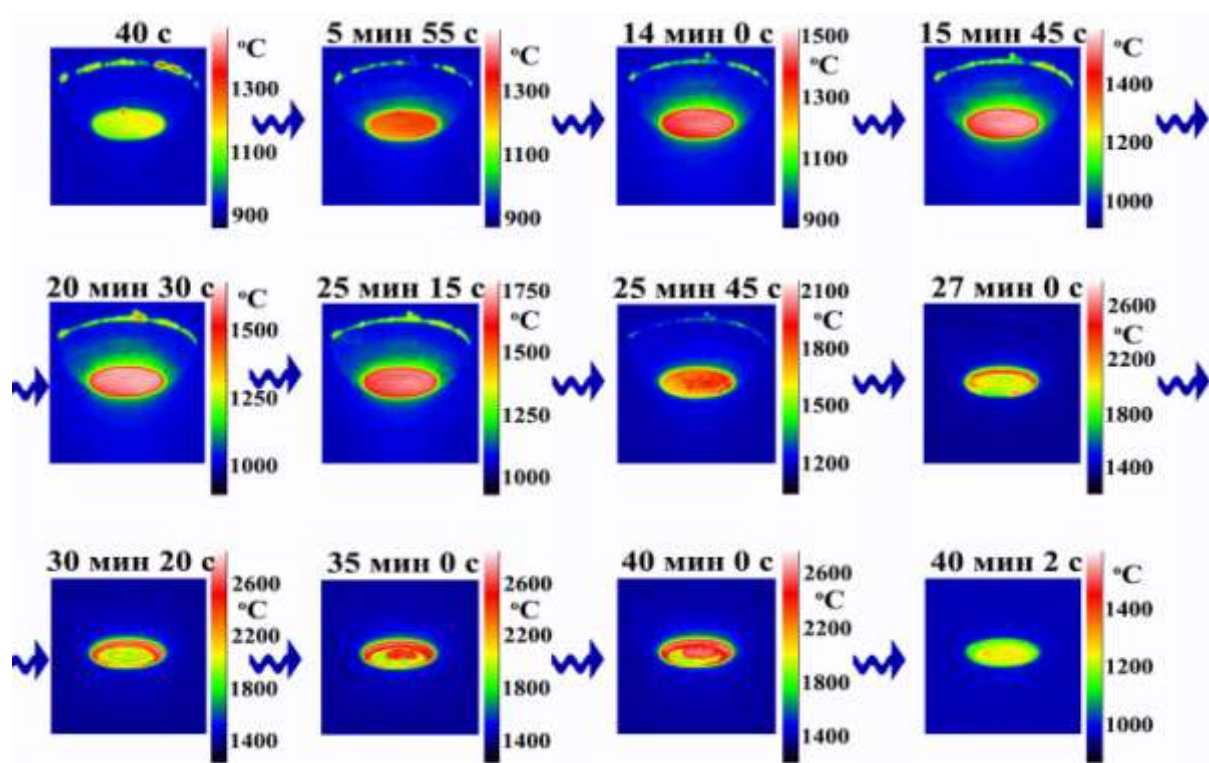


Рис. 1 – Тепловые изображения поверхности образца состава  $\text{HfB}_2$ -30 об. % SiC в различные моменты воздействия на нее дозвукового потока диссоциированного воздуха

На финальных стадиях воздействия площадь областей с повышенной температурой постепенно возростала, но на всю поверхности эти участки так и не распространились. Распределение температур по поверхности образца после выключения нагрева свидетельствует о том, что теплопроводность для относительно высоко- и низкотемпературных участков значительно различается, вероятно, из-за различий в составе и толщине окисленной области.

Снижение массы образца в результате термохимического воздействия в течение 40 мин составило менее 1 %.

После выключения нагрева и резкого охлаждения образца (скорость снижения температуры поверхности в относительно «горячих» областях составила  $\sim 390$  °/с, а «холодных» -  $\sim 220$ °/с) его разрушения не произошло, не наблюдаются значительные трещины и сколы.

Рентгенограммы поверхности образца после воздействия записаны для наиболее и наименее разогретых в ходе термохимического воздействия

участков поверхности. Показано, что несмотря на различие температур на поверхности соотношение кристаллических продуктов окисления практически одинаковое: количество моноклинного оксида гафния  $\text{HfO}_2$  составляло ~96-97 %, тетрагонального силиката гафния  $\text{HfSiO}_4$  – ~3-4 %. Вероятно, благодаря большой длительности эксперимента даже в относительно низкотемпературных областях происходит значительное испарение компонентов боросиликатного стекла с поверхности.

Данные растровой электронной микроскопии подтвердили, что морфология поверхности образца после воздействия на него дозвукового потока диссоциированного воздуха значительно различается в областях, температура которых в ходе эксперимента составляла 2600-2700°C и 1850–1950°C (рис. 2).

Так, в «горячей» области сформировался пористый керамический слой на основе  $\text{HfO}_2$ , для которого характерно бимодальное распределение пор – присутствуют одновременно и крупные поры диаметром 40-90 мкм, и относительно мелкие поры размером 1-10 мкм, которые образовались при испарении компонентов слоя боросиликатного стекла при температуре поверхности >1750–1800°C.

Более сложную микроструктуру имеет участок, температура которого в рамках термохимического воздействия составляла 1850–1950°C (рис. 2). Поскольку температура являлась пограничной для полного испарения компонентов боросиликатного стекла, на микрофотографиях зафиксировано формирование системы пор с остатками стекла на поверхности частиц каркаса  $\text{HfO}_2$ . При этом, объем боросиликатного стекла являлся недостаточным для формирования отдельных гладких участков, в результате на поверхности частиц диоксида гафния наблюдается регулярное бимодальное распределение застывших капель стекла со средними размерами 100 и 200 нм.

По данным EDX-анализа для «горячих» участков поверхности образца соотношение составляет  $n(\text{Hf}):n(\text{Si}) = 35.6$ , а для относительно «холодных» областей характерно существенно (на порядок) меньшее значение 2.1.

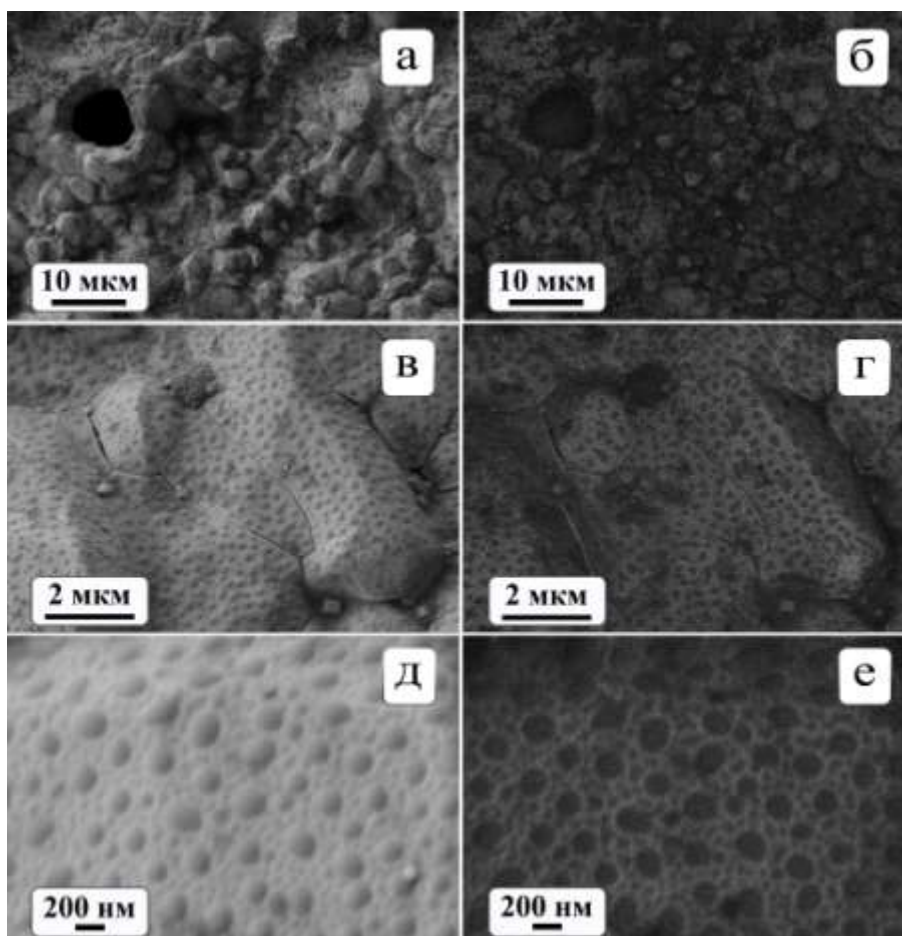


Рис. 2 – Микроструктура относительно «холодной» области поверхности образца  $\text{HfB}_2$ -30 об. %  $\text{SiC}$ , подвергнутого воздействию дозвукового потока диссоциированного воздуха (температура 1850-1950°C): (а, в, д) – по данным детектора вторичных электронов, (б, г, у) – в режиме контраста по среднему атомному номеру

Оптическая микроскопия показала, что толщина окисленного под воздействием дозвукового высокоэнтальпийного потока воздуха слоя материала значительно различается. Так, толщина верхнего окисленного слоя, в состав которого входят преимущественно оксид гафния и боросиликатное стекло, для участков поверхности, температура которых составляла 1850–1950°C, не превышает 70-110 мкм, а толщина нижележащего слоя, обедненного карбидом кремния, – 190–230 мкм. При этом, глубина окисления для участков поверхности образца, температура

которых составляла 2600–2700°C в течение >10 мин гораздо выше – до 250–300 мкм для оксидного слоя и до 570–660 мкм для расположенного ниже слоя материала, обедненного SiC.

Как это было показано в литературе ранее (в том числе в наших исследованиях о поведении образцов, полученных искровым плазменным спеканием крупнокристаллических порошков  $\text{HfB}_2$  и SiC), структура и состав внешнего окисленного слоя на основе оксидов гафния, кремния и бора, изменяются по глубине.

В слоях, наиболее близких к поверхности, наблюдается формирование вытянутых пор, перпендикулярных к ней диаметром 10–20 мкм. Однако имеются и гораздо более крупные поры, которые в более глубоких областях преобразуются в крупные полости: на глубине ~100 и ~200 мкм можно отметить образование пористых слоев толщиной 40–50 мкм.

Непосредственно на поверхности преобладает оксид гафния с некоторой примесью боросиликатного стекла (вероятно с внутренней поверхности пор). По мере удаления от поверхности материала наблюдается увеличение содержания кремния – в области локализации горизонтальной трещины оно максимально, вероятно, на глубине 100–250 мкм сформирован защитный слой боросиликатного стекла. Начиная с глубины ~600 мкм соотношение  $n(\text{Hf}):n(\text{Si})$  вновь начинает расти, что свидетельствует об образовании области, обедненной карбидом кремния вследствие его активного окисления, которая и переходит в неокисленный материал на глубине ~850–950 мкм (для наиболее глубоко окисленного участка).

### **Заключение**

Методами физико-химического анализа доказано, что температура горячего прессования 1700°C (время выдержки 15 мин) является достаточной для осуществления полной конверсии диоксида кремния в составе композиционного порошка  $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$  в карбид кремния. При этом

формируется относительно плотный ( $\rho_{\text{отн}}$  86-87 %) керамический материал HfB<sub>2</sub>-SiC.

Несмотря на то, что размер кристаллитов SiC составлял ~37 нм (что предполагает его высокую реакционную способность, в том числе при реакциях с кислородом), при вводе образца в дозвуковой поток диссоциированного воздуха, для которого характерна полная диссоциация молекул кислорода и частичная – молекул азота, не происходит быстрая и катастрофическая деградация материала. При этом температура поверхности образца достигала 2600–2700°C в течение длительного времени (> 10 мин). Потеря массы в результате 40-минутного воздействия не превысила 1 %.

*Работы выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20181).*

#### Литература

1. E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 14. P. 1669-1693. DOI: 10.1134/S0036023613140039.
2. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.N. Gordeev, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, A.F. Kolesnikov, V.A. Avramenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. Study of the thermal behavior of wedge-shaped samples of HfB<sub>2</sub>-45 vol % SiC ultra-high-temperature composite in a high-enthalpy air flow // Russ. J. Inorg. Chem., 2018, Vol. 63, No. 4, pp. 421–432. Doi: 10.1134/S0036023618040186.
3. K.S. Cissel, E. Opila. Oxygen diffusion mechanisms during high-temperature oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 4. P. 1765–1779. DOI:10.1111/jace.15298.
4. E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, S.A. Vasilevskii, A.F. Kolesnikov, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.A. Avramenko, V.G. Sevastyanov,

N.T. Kuznetsov. Behavior of  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  (10, 15, and 20 vol %) ceramic materials in high-enthalpy air flows // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1203–1218. DOI: 10.1134/S003602361610017X.

5. L. Silvestroni, H.-J. Kleebe, W.G. Fahrenholtz, J. Watts. Super-strong materials for temperatures exceeding 2000 °C // Sci. Rep. 2017. V. 7. Article № 40730. DOI: 10.1038/srep40730.

6. V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.A. Avramenko, N.T. Kuznetsov. Production of ultrahigh temperature composite materials  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  and the study of their behavior under the action of a dissociated air flow // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. P. 1269–1276. DOI: 10.1134/S003602361311017X.

7. F. Monteverde, A. Cecere, R. Savino. Thermo-chemical surface instabilities of  $\text{SiC-ZrB}_2$  ceramics in high enthalpy dissociated supersonic airflows // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 6. P. 2325-2341. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.018

8. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.A. Avramenko, N.T. Kuznetsov,  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  (10–20 vol %) ceramic materials: manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air streams // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1361–1382, DOI: 10.1134/S0036023614120250.

9. D.V. Grashchenkov, O.Yu. Sorokin, Yu.E. Lebedeva, M.L. Vaganova. Specific features of sintering of  $\text{HfB}_2$ -based refractory ceramic by hybrid spark plasma sintering// Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 3. P. 386-393. DOI: 10.1134/S1070427215030040.

10. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.A. Avramenko, N.T. Kuznetsov.  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  (45 vol %) ceramic material: manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1298-1311. DOI: 10.1134/S0036023614110217.



11. Yu.B. Lyamin, V.Z. Poilov, E.N. Pryamilova, A.A. Efimov, V.I. Mali, A.G. Anisimov. Synthesis of ceramics based on zirconium and hafnium borides by spark plasma sintering and study of its thermal oxidative stability // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 149–155. DOI: 10.1134/S0036023616020133.

12. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, A.N. Gordeev, N.P. Simonenko, A.F. Kolesnikov, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, V.A. Avramenko, N.T. Kuznetsov. Behavior of a sample of the ceramic material  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  (45 vol %) in the flow of dissociated air and the analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 1360-1373. DOI: 10.1134/S0036023615110133.

13. P.S. Sokolov, A.V. Arakcheev, I.L. Mikhal'chik, L.A. Plyasunkova, A.V. Tkachev, S.A. Anuchin, M.N. Kordo, A.V. Lanin, A.O. Zabezhailov, I.Yu. Kelina, M.Yu. Rusin, Ultrahigh-temperature ceramic based on  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ : preparation and main properties // Refract. Industr. Ceram. 2017. V. 58. № 1. P. 46-52. Doi 10.1007/s11148-017-0052-9.

14. M. Shahedi Asl, I. Farahbakhsh, B. Nayebi. Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ceramic composite prepared by hot pressing // Ceram. Int. 2016. V. 42. 1\_Part\_B. P. 1950-1958. DOI:10.1016/j.ceramint.2015.09.165.

15. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, E.K. Papynov, E.A. Gridasova, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Production of  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  (10–65 vol % SiC) ultra-high-temperature ceramics by hot pressing of  $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$  composite powder synthesized by the sol–gel method // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1–15. DOI: 10.1134/S0036023618010187.

16. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко // Патент RU 2618567 от 04.05.2017.

17. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, G.P. Kopitsa, V.Pipich, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. How xerogel carbonization conditions affect the reactivity of highly disperse  $\text{SiO}_2\text{-C}$  composites in the sol–gel synthesis of

nanocrystalline silicon carbide // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1347–1360. doi 10.1134/S0036023616110206.

18. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, A.V. Derbenev, V.A. Nikolaev, D.V. Grashchenkov, V.G. Sevastyanov, E.N. Kablov, N.T. Kuznetsov. Synthesis of nanocrystalline silicon carbide using the sol–gel technique // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 10. P. 1143–1151. doi 10.1134/S0036023613100215.

19. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. Preparation of HfB<sub>2</sub>/SiC composite powders by sol–gel technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P. 1483–1498. doi 10.1134/S0036023616120172.

УДК 669.018.95

## **Особенности оценки твердофазных реакций на границе раздела Ti-SiC в волокнистых композиционных материалах**

Сидоров Д.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Серпова В.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*В настоящем докладе представлен литературный обзор химического взаимодействия на границе раздела между титаном и карбидом кремния и особенности его оценки в волокнистых КМ на границе раздела волокно/матрица.*

### ***Ключевые слова:***

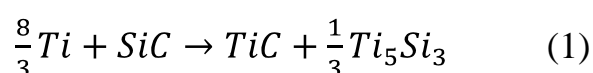
*химическое взаимодействие, волокнистый композиционный материал, карбид кремния, титан*

Большое внимание при реализации новых проектов в различных отраслях промышленности уделяется композиционным материалам (КМ) [1,2], обладающих высокими прочностью и модулем упругости, легкостью, повышенной сопротивляемостью распространению трещин при статических и циклических нагрузках, высоким сопротивлением ползучести. Известно, что эксплуатационные свойства КМ ухудшаются при высоких температурах из-за: окисления матричного материала, фазовых превращений, взаимодействия волокна и матрицы, деградации наполнителя. Благодаря высокой температуре эксплуатации, коррозионной и эрозионной стойкости

достойное место среди конструкционных материалов занимают КМ на основе титановых сплавов, армированных волокнистым наполнителем SiC [2]. В связи с этим представляет интерес выявить особенности оценки твердофазных реакций на границе раздела Ti-SiC в волокнистых КМ при повышенных температурах.

Твердофазные химические реакции непосредственно связаны с взаимодействием титановых сплавов и волокон карбида кремния в композиционных материалах и зависят от состава исходного матричного сплава, волокон карбида кремния и времени их контактирования при высокой температуре. В большинстве случаев при оценке взаимодействия в системе Ti-SiC рассматривают диаграммы состояния Ti-Si-C [4,5], представленные на рисунке 1.

Основная твердофазная реакция в системе Ti-SiC для титановой матрицы и карбида кремния для волокон без внешнего межфазного покрытия протекает по схеме:



Считается возможным образование других силицидов, таких как TiSi<sub>2</sub>, TiSi, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>Si. Низкая вероятность обнаружения Ti<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> связана, скорее всего, с очень коротким временем ее существования.

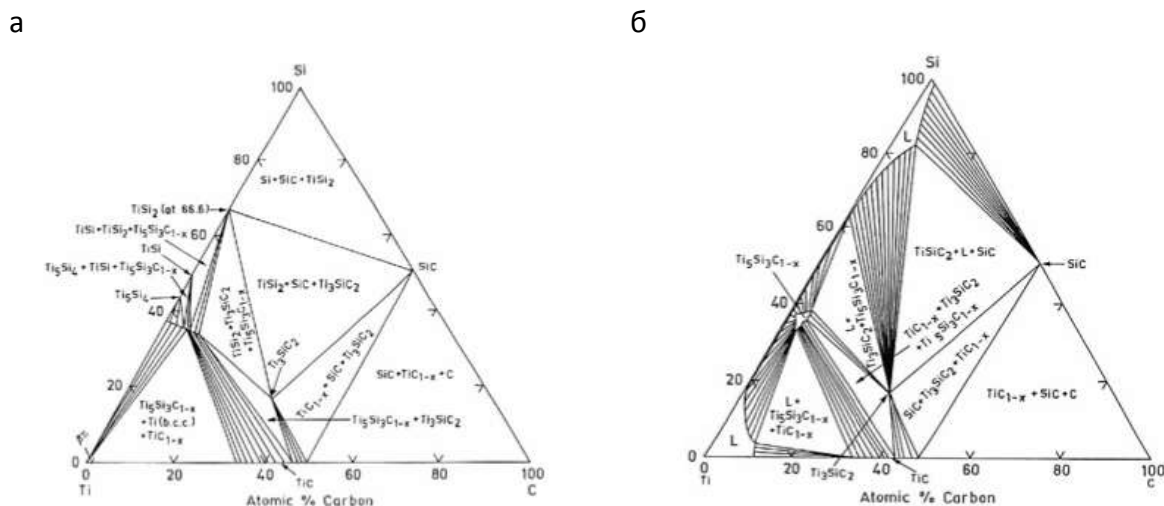
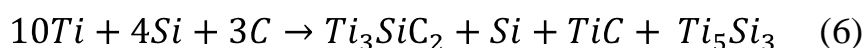
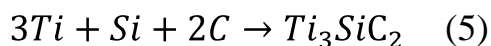
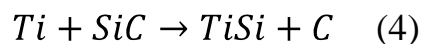
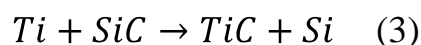
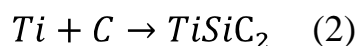
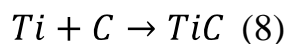


Рис. 1 – Диаграмма состояния системы Ti-Si-C при 1250°C (а) и при 2222°C (б) [4]

Вероятно, что сначала образуется троичная система  $Ti_3SiC_2$ , которая затем преобразуется в две бинарные фазы:  $TiC$  и  $Ti_5Si_3$ . Также возможно протекание и других твердофазных реакций в системе Ti-SiC:



Для волокон SiC с внешним межфазным покрытием из углерода реакция с титаном матричного сплава протекает по схеме:



В данном случае очевидно, что C-слой на волокне реагирует с образованием  $TiC$  до трех пор, пока полностью не израсходуется в ходе реакции. После чего  $Ti$  диффундирует через реакционный слой  $TiC$  и реагирует с  $SiC$  по аналогии с волокном без покрытия. Со стороны волокна результатом взаимодействия является – слой  $Ti_5Si_3$  на  $SiC$  подслое, а со стороны матрицы – слой  $TiC$  кристаллов, образованных в начальный момент

времени. Для углеродного покрытия на SiC волокне с определенным количеством Si (или SiC) химическое взаимодействие носит смешанный характер, приводящее к образованию  $Ti_5Si_3$  около волокна и обогащенного слоя TiC около матрицы.

Авторы [6] исследовали в МКМ взаимодействие волокна SiC марки 1140+ и металлической матрицы из сплава Ti-6-4. При изготовлении такого композиционного материала горячим прессованием химическая реакция протекает с образованием реакционных слоев тонкой структуры (размер менее 50 нм) состава  $TiC_x$  ( $x \leq 1$ ), прилегающей к волокну, и грубой структуры  $TiC_x$  (размер в интервале 300–500 нм), прилегающей к титановой матрице. Отмечается, что при изготовлении по методу фольга/волокно/фольга наблюдается схожая морфология и продукты реакции. На рисунке 2 представлена микрофотография моноленты МКМ системы Ti-SiC полученной прессованием под вакуумом и выдержанной при 870 °C в течение 50 часов в вакууме. Установлено, что реакционный слой между волокнами карбида кремния марки 1140+ и титановым сплавом Ti-6-4 после обработки при 870°C в течение 50 часов намного меньше, чем в случае волокон карбида кремния марки SCS-6 с аналогичным сплавом и условиями обработки.

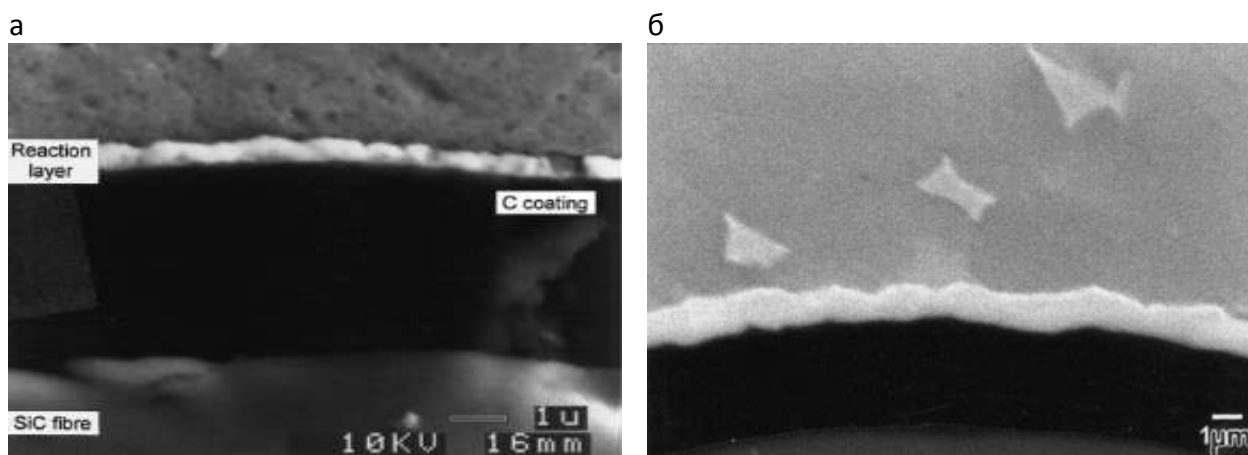
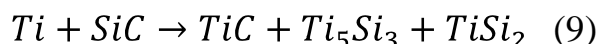


Рис. 2 – Микрофотография СЭМ торца МКМ системы Ti-SiC [6]

Также возможно образование микропустот с размерами 8-60 нм в реакционной зоне между волокном и матрицей при горячем изостатическом прессовании (температура 870°C, давление 280 МПа, выдержка 4 часа). При большей выдержке - в течение 16 часов при 975 °С микропустоты становятся еще больше. Такое поведение связывают с объемным сжатием в результате химической реакции:



Объемное сжатие при этом составляет около 10% или выше при условии превращения внешнего аморфного слоя SiC на волокнах SCS-6 в плотную кристаллическую форму при длительной выдержке при высокой температуре.

Авторы [6] изучали интерфейсное взаимодействие в системе SCS-6/супер  $\alpha_2$  (Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo). Изготовленные образцы таких МКМ обрабатывали в вакууме при 700 - 800 °С с выдержкой до 2000 часов и при 900 °С с выдержкой до 500 часов. На рисунке 3 представлены микрофотографии СЭМ этих образцов с видимым интерфейсным взаимодействием.

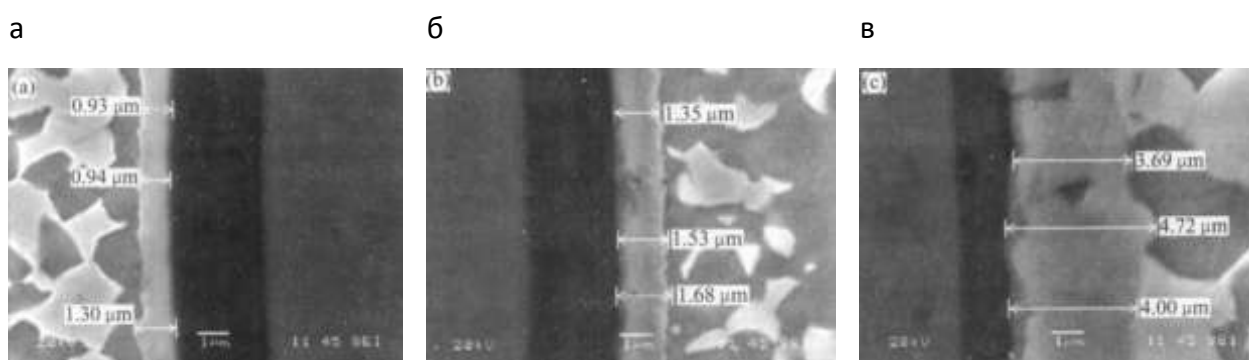


Рис. 3 – Микрофотография СЭМ образцов системы супер  $\alpha_2$ /SCS-6. а – без обработки, б – 700°C с выдержкой 2000 часов, в – 800°C с выдержкой 2000 часов.

Из рисунка видна морфология реакционной зоны, которая увеличивается по мере возрастания температуры и выдержки, при этом С-слой постепенно уменьшается. Характерно, что для системы SCS-

$\text{Ti}_2\text{AlNb}$ , межфазное взаимодействие и толщина реакционной зоны меньше при аналогичных условиях.

Из представленных литературных данных видно, что несмотря на кажущуюся простоту системы  $\text{Ti-SiC}$ , присутствует широкое разнообразие твердофазных химических реакций, протекающих как непосредственно на границе раздела фаз при первичном взаимодействии соединений, так и впоследствии после образования реакционного слоя, состоящего из продуктов реакций. Для полной оценки этих взаимодействий следует одновременно учитывать диффузию элементов в направлении градиента концентрации и скорости протекающих реакций, механизм химических реакций. На наш взгляд, для этого требуется:

- рассчитать скорость диффузии элементов и изменение концентрации элементов в зависимости от температуры и времени;
- определить наиболее вероятные химические реакции и образование продуктов реакций путем термодинамического расчета;
- определить порядок реакций и рассчитать скорость их протекания;
- оценить вероятность дальнейшего взаимодействия продуктов реакции с диффундирующими элементами через реакционный слой.

Трудности оценки всех твердофазных реакций привели к отождествлению суммы скоростей этих реакций диффузионно зависимым ростом реакционного слоя. Например, продукты реакции состава  $\text{TiC}_x$  образуются при непосредственном контакте титанового сплава и углерода, нанесённого на волокна карбида кремния, после чего возникают две границы раздела  $\text{C/TiC}$  и  $\text{TiC/Ti}$ . Дальнейший рост реакционного слоя возможен при диффузии  $\text{C}$  со стороны волокна и  $\text{TiC}$  со стороны матричного сплава. Учитывая, что скорость диффузии  $\text{C}$  намного выше скорости диффузии титана в  $\text{TiC}$  (коэффициенты диффузии  $3,2 \cdot 10^{-8}$  и  $1,1 \cdot 10^{-27}$   $\text{см}^2/\text{с}$  соответственно при  $950^\circ\text{C}$ ) можно сделать вывод о том, что образование реакционного слоя со стороны волокна будет преобладать.



Прирост реакционного слоя, состоящего из многочисленных продуктов реакций, и во многих случаях выражают через диффузионное уравнение [7]:

$$x = k \cdot \bar{t}, \quad (10)$$

где  $x$  – толщина слоя,  $t$  – время,  $k$  – зависит от температуры и определяется по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}, \text{ или } (11)$$

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{Ea}{2RT}} (12)$$

В литературе встречается использование в уравнении  $2RT$  вместо  $RT$ . Авторы объясняют это наличием 2-х взаимодействии между волокном и матрицей, в частности матрица из титанового сплава/реакционный слой и реакционный слой/волокно. Однако эта поправка, на наш взгляд, вносит разночтения при оценке энергии активации и предэкспоненциального коэффициента в уравнении Аррениуса и не учитывает значительную разницу в диффузии элементов.

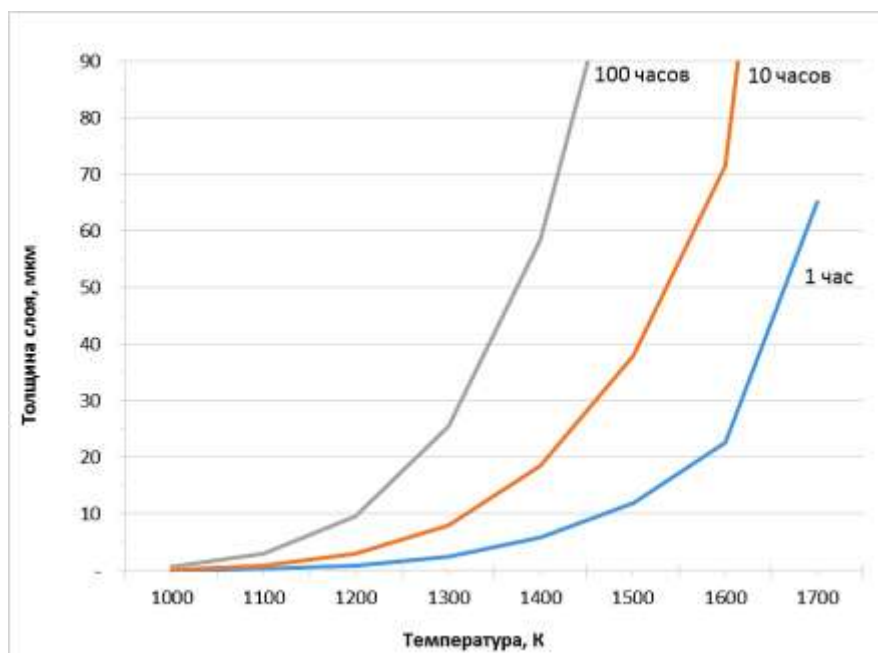


Рис. 4 – Рост реакционного слоя в системе Ti-SiC при разных температурах

На рисунке 4 представлена рассчитанная зависимость роста реакционного слоя системы Ti-SiC при высоких температурах на примере наиболее распространенного сплава Ti-6-4 и волокон SCS-6 [7]. Из данных на

рисунке 4 видно, что рассчитанное значение толщины реакционного слоя в зависимости от времени и температуры при высоких значениях достигает значений свыше 90 мкм. Однако это значение не является корректным, так как диаметр волокна составляет 140 мкм, а толщина образовавшегося реакционного в результате протекания химических реакций не может превышать 70 мкм. В противном случае имеет место полное превращение карбида кремния в системе Ti-SiC. Таким образом, упрощение при оценке химического взаимодействия в системе Ti-SiC в композиционном материале приводит к некорректным данным о взаимодействии в рассматриваемой системе при высоких температурах и длительном взаимодействии.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12 Металломатричные и полиматричные композиционные материалы («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

#### Литература

1) Сидоров Д.В., Щербакова Г.И. Высокотехнологичные компоненты композиционных материалов и специальные волокна для широкого спектра применения //Химическая технология. 2016. Т.17. №4. С. 183–192.

2) Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3) Сидоров Д.В., Серпова В.М., Шавнев А.А. Способы изготовления и области применения высокопрочных волокнистых композиционных материалов, армированных керновым волокном карбида кремния // Все материалы. 2018. №3. С. 15–23

4) Bandyopadhyay D. The Ti-Si-C system // Journal of phase equilibria and diffusion. 2004. V.25. P.415–420

5) Wakelkamp W., van Loo F., Metselaar R. Phase relation in the Ti-Si-C system // J. Euro. Ceram. Soc. 1991. V.8. P.135-139.

6) Lu X., Yang Y., Ma Z. Kinetics and mechanism of interfacial reaction in SCS-6 SiC continuous fiber reinforced Ti-Al intermetallic matrix composites // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2006. V. 16. P.77-83.

7) Сидоров Д.В., Серпова В.М. Шавнев А.А. Взаимодействие титановых сплавов и волокон карбида кремния в металлических композиционных материалах системы Ti-SiC<sub>f</sub> // Химическая технология. (в печати).

УДК 666.3/.7

## **Структура и свойства порошковых сплавов на основе молибдена, полученных электроимпульсным плазменным спеканием**

Батиенков Р.В.<sup>1</sup>; Ефимочкин И.Ю.<sup>1</sup>;

Большакова А.Н.<sup>1</sup>; Худнев А.А.<sup>1</sup>

[batiенkov\\_roman@mail.ru](mailto:batiенkov_roman@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*В работе был определён оптимальный режим приготовления порошковой смеси, опробованы различные технологические режимы получения сплавов на основе молибдена электроимпульсным плазменным спеканием. Проведён анализ влияния режимов получения заготовок на плотность, уровень прочностных и пластических характеристик молибденовольфрамовых сплавов. Исследована микроструктура полученных материалов. Определены пути дальнейшей оптимизации режимов получения заготовок с повышенным уровнем физико-механических свойств.*

### ***Ключевые слова:***

*молибден, вольфрам, порошковый сплав, разрушение, электроимпульсное плазменное спекание*

## **Введение**

Значение тугоплавких металлов и сплавов в научно-техническом прогрессе постоянно возрастает [1], чему способствует интенсивное развитие соответствующего раздела металлостроения, как в России, так и за рубежом [2]. Тугоплавкими принято считать – ванадий, ниобий, молибден, вольфрам и рений. Наибольшей рабочей температурой обладает вольфрам, однако он не достаточно пластичен, поэтому при изготовлении изделий предпочтение отдают молибдену, если это возможно.

Молибден и вольфрам очень схожи между собой, обладают интересными для техники свойствами: высокая температура плавления, модуль упругости, малый температурный коэффициент линейного расширения, высокие электро- и теплопроводность и др. [2]. Однако тугоплавкие металлы и сплавы это малопластичные материалы, обладающие повышенным сопротивлением деформации, имеющие опасность разрушения и другие особенности, которые существенно усложняют технологический процесс производства полуфабрикатов и изделий [3]. Заготовки и полуфабрикаты из вольфрама и молибдена получают путём вакуумного переплава или с помощью технологий порошковой металлургии. По мнению ряда исследователей [4] основное различие между лучшими порошковыми (спечёнными) сплавами на основе молибдена и аналогичными сплавами вакуумного переплава заключается в том, что порошковые значительно легче поддаются горячей обработке давлением. Что обусловлено тем, что спечённым сплавам присуща меньшая исходная величина зерна. Вредное влияние примесей в этих сплавах нейтрализуется за счёт их распределения по гораздо большей площади поверхностей зёрен. С учётом вышеизложенного представляет интерес получение сплавов на основе тугоплавких металлов по технологии электроимпульсного плазменного спекания. Метод электроимпульсного плазменного спекания относится к высокоэффективным способам консолидации порошковых материалов и интенсивно развивается в

настоящее время во многих научных центрах [5, 6]. Суть метода заключается в одноосном сжатии с одновременным нагревом за счёт пропуска импульсного электрического тока для обеспечения высокой скорости консолидации порошка [5]. При искровом плазменном спекании энерговыделение идёт не только по всему объёму порошковой заготовки, а рассеивается в точках контакта частиц порошка между собой [5]. Что наряду с непродолжительным временем спекания позволяет уменьшить рост зёрен и предотвратить фазовые превращения.

### Методики

Для приготовления сплава были использованы порошки вольфрама ТУ 14-22-143-2000 и молибдена ТУ 14-22-160-2002. Смешивание порошков проводили в смесителе по типу пьяная бочка в течение 4-х часов. Состав порошковых шихт приведён в табл.1. Качество смешивания контролировали методом квартования, а затем проводили химический анализ. Было установлено, что при увеличении продолжительности работы смесителя более 4 часов, однородность порошковой смеси возрастает незначительно.

Таблица 1

Составы порошковых шихт.

Номер шихты	W	Mo
1	10	90
2	20	80
3	30	70

Получение порошковых материалов проводили с помощью СПС. Режимы получения образцов содержат секреты производства.

Полученные компактные заготовки были исследованы. Плотность материалов определяли по ГОСТ 2160-92. Прочность материалов определяли по ГОСТ 1409-2003. Испытания на ударную вязкость проводили по ГОСТ9454-78. Определение твёрдости по ГОСТ 9013-59 (ИСО 6508-86).

Исследования микроструктуры проводили с помощью оптического и электронного микроскопа.

### Результаты и обсуждение

Результаты определения плотности прессовки представлены в таблице 2. Которые согласуются табл. 1. Видно, что увеличение времени выдержки и температуры спекания приводит к увеличению плотности образцов. При температуре 1800°C и 3 мин. выдержке (режим 1) остаточная пористость образцов составляет  $\approx 1\%$ . При спекании молибдена при температуре 1800°C по стандартной технологии в материале остаётся  $\approx 15\%$  пор, при этом время процесса несоизмеримо больше. [6].

Таблица 2

Результаты определения плотности и пористости образцов

Свойства прессовки							
№	Марка	№ режим спекания	$\rho_{\text{теор}}$ , г/см <sup>2</sup>	$\rho$ , г/см <sup>2</sup>	Пористость, %	d прессовки, мм	h прессовки, мм
1	МВ-10	1	10,723	10,6	1,147	60	9,800
2	МВ-10	2	10,723		100,000	40	6,2
3	МВ-10	3	10,723	9,33	12,991	40	5,420
4	МВ-10	4	10,723	7,3	31,922	40	7,9
5	МВ-10	5	10,723	10,38	3,199	50	5,600
6	МВ-20	5	11,278	10,92	3,175	50	5,6
7	МВ-30	5	11,894	11,46	3,647	50	5,6

На рис.1. Показаны микроструктуры полученных сплавов. Структура однородная двухфазная, видны поры рис.1.а. Местами прослеживаются включения третьей тёмной фазы (рис.1. а, правый нижний угол). Результаты энергодисперсионного анализа рис. 2. и 3 показали, что светлая фаза – вольфрам, тёмная молибдена, а чёрная это оксиды молибдена.

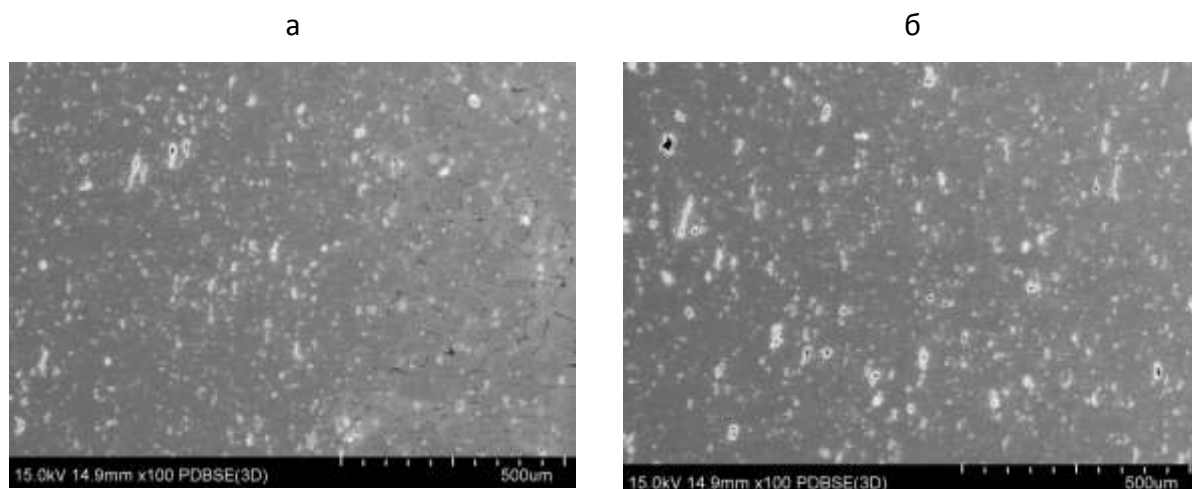


Рис.1 – Характерная структура сплава Mo-W

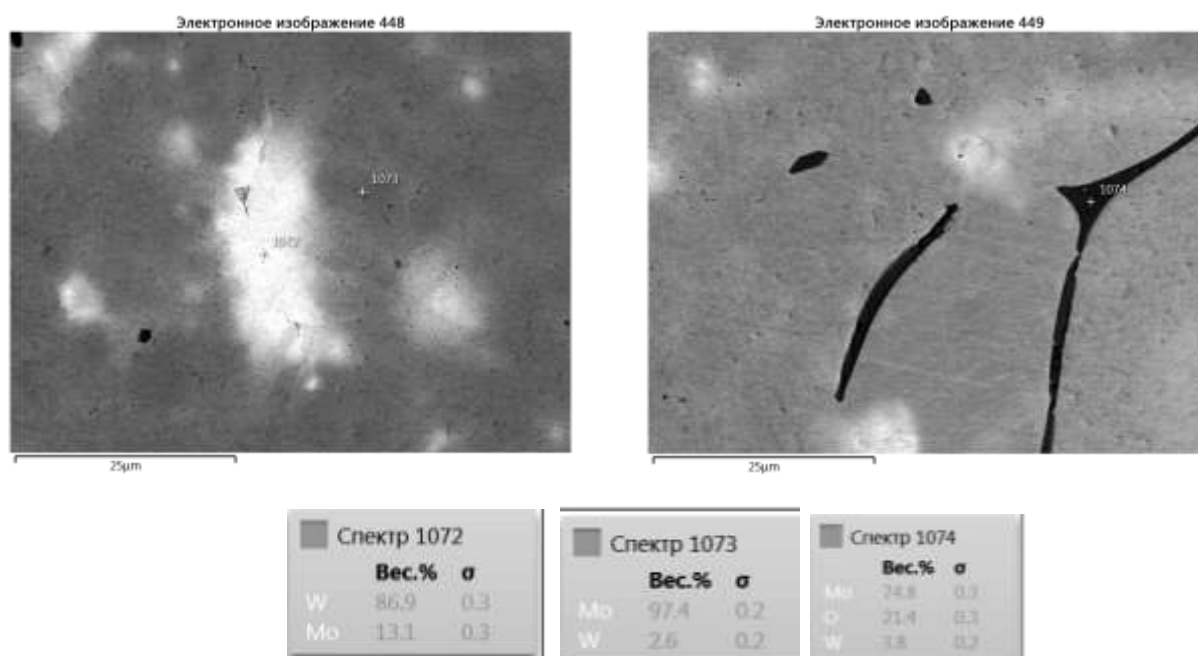


Рис. 2 – Результаты энергодисперсионного микроанализа

Результаты определения механических свойств показаны в таблице 3. Из представленных данных видно, что с увеличением содержания вольфрама прочность материалов возрастает. В сплавах 1-5 с одинаковым содержанием вольфрама, различные значения прочности, обусловлены различными режимами спс. Результаты механических испытаний хорошо согласуются с результатами микроструктурного рис. 1, энергодисперсионного рис.2 и фрактографического анализов рис. 3.



Таблица 3

Механические характеристики полученных материалов

Материал	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	КС, кДж/м <sup>2</sup>
1	417	1,1	15
2	423	1,1	16
3	400	1,0	15,5
4	290	0,4	10
5	430	1,2	16
6	440	1,5	14,2
7	460	1,8	14,1

Видно, что образцы разрушаются хрупко, характер излома интеркристаллитный. По границам зёрен располагаются включения второй фазы, по всей вероятности оксидов.

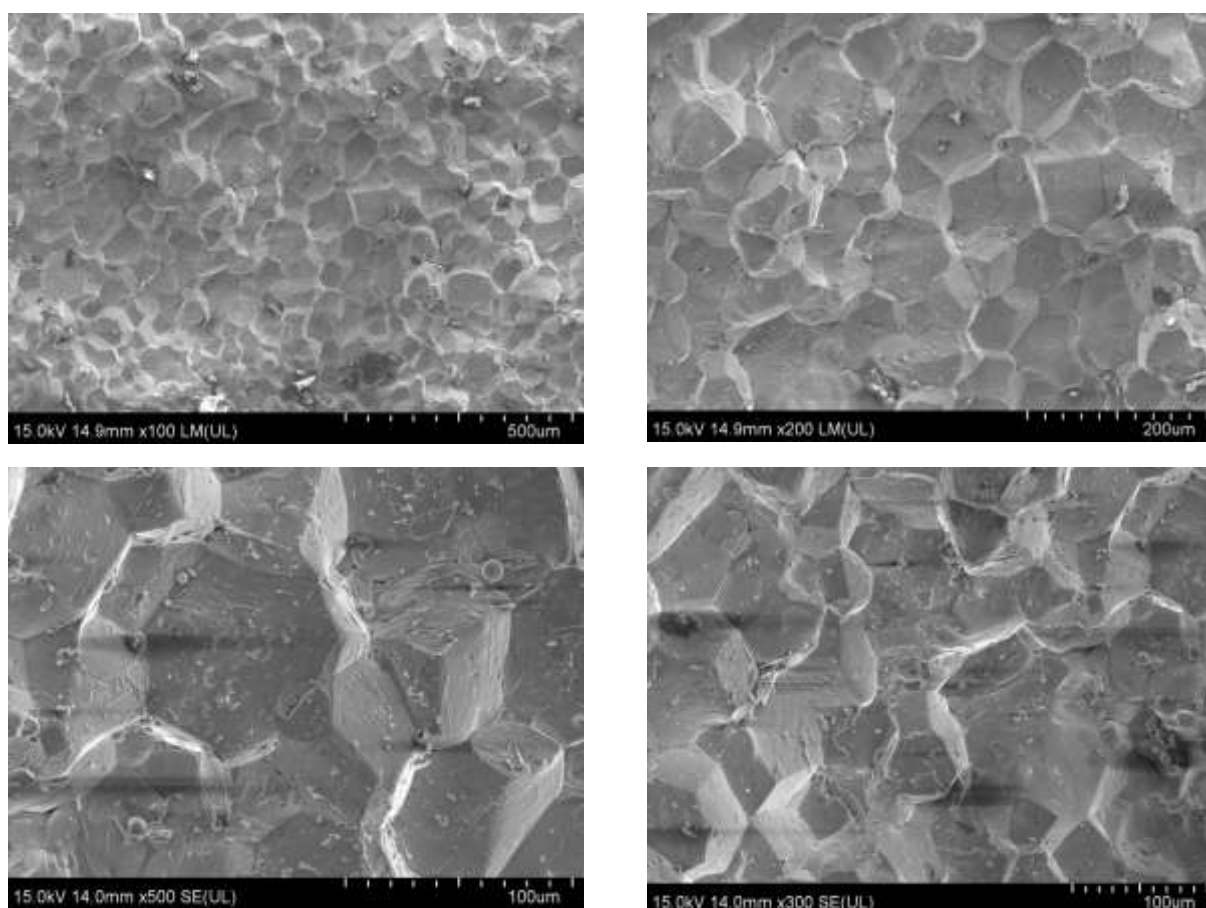


Рис. 3 – Поверхность разрушения молибдено-вольфрамового сплава, полученного спс

## Выводы

В ходе проведённых исследований были получены порошковые сплавы на основе молибдена методом искрового плазменного спекания. Определены оптимальные режимы процесса для получения беспористого ( $\approx 1\%$  пор) материала. Для сплава Mo-10W это режим 1: температура нагрева  $1800^\circ\text{C}$ , выдержка 3 мин., усилие прессования 99кН. Однако режимы процесса требуют дальнейшей оптимизации, так как полного растворения вольфрама не произошло, и он встречается в виде отдельных частиц. Для снижения хрупкости необходимо использование более чистых исходных порошков либо включение в технологическую цепочку получения материала операций, которые будут благоприятны для рафинирования поверхностей частиц, зёрен.

## Литература

1. Сваицкий Е.М., Бурханов Г.С. и др. Тугоплавкие металлы и сплавы. М.: Металлургия, 1986.352с.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии, 2012. № 5. С. 7–17.
3. Барков Л.А., Выдрин В.Н., Пастухов В.В., Чернышев В.Н. Прокатка малопластичных металлов с многосторонним обжатием. Учебное пособие для вузов. Челябинск, Металлургия, Челябинское отделение, 1988. 304 с.
4. Под ред. А.К. Натансона. Молибден. Сборник статей, Издательство иностранной литературы, Москва 1962, 395 с.
5. Торресильяс Сан Миллан Р., Солис Пинарготе Н.В., Окунькова А.А., Перетягин П.Ю. Под научной ред. Новикова С.В., Журавлёва М.В./ Монография. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. – М.: «Техносфера», 2014. – 96с.:ил. ISBN 978-5-94836-399-8.

6. Ершова И.О., О.Б. Федотенкова. Порошковые композиционные материалы на основе молибдена/ Проблемы чёрной металлургии и материаловедения 2015 №1. С. 93-98.

7. Болдин М.С. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 59 с.

УДК 666.3/.7:666.3-135

## **Термостойкий керамический композиционный материал на основе нитрида бора**

Качаев А.А.<sup>1</sup>; Ваганова М.Л.<sup>1</sup>, к.х.н.; Прокофьев В.А.<sup>1</sup>; Головкин Г.Н.<sup>1</sup>

[lab13@viam.ru](mailto:lab13@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### **Аннотация:**

*Проведён анализ научно-технической литературы и выбраны направления исследований в области создания керамических композиционных материалов (ККМ) для изготовления сопел, используемых для распыления расплавов металлов. Были выбраны оптимальные гранулометрический и фазовый составы ККМ. Был выбран оптимальный режим горячего прессования позволяющий получать ККМ с высокими теплофизическими и механическими характеристиками. Разработан новый ККМ для изготовления для изготовления сопел, используемых для распыления расплавов металлов. Проведено исследование его свойств.*

### **Ключевые слова:**

*керамический композиционный материал, сопло, нитрид бора, распыление расплавленных металлов, атомизация.*

## **Введение**

В настоящее время одними из наиболее перспективных производственных процессов в авиационном машиностроении являются аддитивные технологии, позволяющие создавать сложнопрофильные детали и облегченные конструкции, в том числе из металлов. Основные преимущества аддитивного производства перед традиционными технологиями заключаются в снижении времени производственного цикла, а также возможность изготовления деталей с бионическим дизайном, производство которых с использованием традиционных технологических методов очень трудоемко и иногда просто невозможно. Широкое внедрение аддитивных технологий в отечественной промышленности сдерживается отсутствием оборудования российского производства и высокой стоимостью качественных зарубежных порошков металлов. Общим требованием к порошкам для аддитивных технологий, кроме чистоты, является сферическая форма частиц. Это связано, во-первых, с тем, что такие частицы более компактно укладываются в определенный объем. И, во-вторых, обеспечивает необходимую текучесть порошковой композиции с минимальным сопротивлением в системах подачи материала. Наиболее дешевым способом получения металлических порошков с требуемыми для аддитивных технологий характеристиками (морфология, фазовый и гранулометрический составы) является газовая атомизация (распыление расплавленного металла) [1-4]. При атомизации расплавленных металлов используются сопла из высокотемпературных материалов, к которым предъявляются высокие требования по инертности к металлам, термостойкости и механическим свойствам. Стабильность фракционного состава порошков получаемых атомизацией зависит не только от поддержания параметров расхода металла и распыляющей среды, но и от стабильности геометрии сопла, поскольку высокие температуры плавления (никелевых, кобальтовых, железных и пр.) сплавов приводят к эрозии сопла, нарушению его геометрии и образованию

дефектных порошков, которые препятствуют их нормальному нанесению при 3D-печати.

В настоящее время для атомизации металлов и сплавов применяются керамические материалы, разработанные для непрерывного литья металлов и сплавов. В отличие от литья при атомизации материал сопла испытывает большие термические напряжения за счёт подачи на его внешнюю сторону холодного распыляющего газа. Поэтому разработка новых материалов для сопел необходима для развития аддитивных технологий. Анализ отечественных и зарубежных разработок показывает, что перспективными материалами в металлургической промышленности считаются композиты на основе нитрида бора (BN) из-за его высокой температуры плавления, химической инертности, высокой термостойкости и низкого смачивания расплавленными металлами. Однако существенный недостаток нитрида бора, такой как низкие механические свойства, является препятствием для его практического применения в качестве сопел. Для устранения этих недостатков применяют различные добавки, повышающие эксплуатационные свойства сопел на основе нитрида бора. Однако следует учитывать, что применение в керамическом композиционном материале большого количества добавок, а также связующих веществ и стабилизаторов повышает вероятность их взаимодействия с распыляемыми материалами [4–8].

На основании обзора публикаций в качестве добавок для изготовления сопел были выбраны  $ZrO_2$ , SiC и  $ZrB_2$ . Введение в состав композита диоксида циркония, имеющего свойство трансформационного упрочнения, обеспечивает повышение механических свойств, а также коррозионной стойкости. Однако чрезмерное его содержание приводит к заметному снижению термостойкости. Добавление карбида кремния и диборида циркония способствует увеличению окислительной стойкости, улучшает механические свойства и уменьшает негативное влияние теплового расширения, что в свою очередь увеличивает срок службы сопла. С целью

повышения стабильности структуры и равномерного распределения компонентов по объёму шихты необходимо использовать порошки с размером частиц менее 3 мкм.

### **Материалы и методы**

В работе использовали порошки гексагонального нитрида бора (ТУ 2155-313-05808008-00), оксида циркония (ГОСТ 21907-76), диборида циркония (ТУ 6-09-03-46-75), карбида кремния марки 64С (ГОСТ 26327).

Исходные компоненты измельчали на планетарной мельнице РМ-400 (Retsch).

Фракционный состав исходных и измельченных порошков оценивали с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 (Fritch), в соответствии с ГОСТ Р 8.777-2011.

Измельченные порошки перемешивали валковой мельнице.

Горячее прессование проводили на прессе Н-НР D 25-SD (FCT).

Плотность спеченных образцов ККМ определяли аналитически, в соответствии с ГОСТ 20018-74.

Рентгенофазовый анализ порошков и ККМ проводили на дифрактометре Empyrean (Panalytical) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Исследование микроструктуры ККМ проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (Zeiss).

Определение прочности ККМ при изгибе проводили с применением испытательной машины Zwick Z010, в соответствии с ГОСТ 24409-80.

Определение прочности ККМ при сжатии проводили на универсальной электромеханической испытательной машине Zwick/Roell Z100 в соответствии с ГОСТ 24409-80.

Измерение теплопроводности ККМ при температуре 25°C проводили на приборе LFA 457 (Netzsch).

Определение термостойкости проводили нагреванием образцов до заданной температуры с последующим резким охлаждением в воде.

## Результаты и обсуждение

Исследование гранулометрического состава исходных компонентов, выбранных для получения керамического композиционного материала для сопел показало, что средний размер частиц порошков BN, ZrO<sub>2</sub>, SiC и ZrB<sub>2</sub> равен 6,0; 24,5; 3,3 и 3,7 мкм, соответственно. С целью повышения стабильности структуры и равномерного распределения компонентов по объёму шихты необходимо использовать порошки с размером частиц менее 3 мкм, поэтому необходимо измельчение всех порошков. Фазовый состав порошков не содержит примесей, недопустимых для изготовления ККМ. В связи с этим порошки могут быть использованы в исходном виде, дополнительных стадий очистки порошков не требуется.

Было изучено влияние гранулометрического и фазового состава на процессы спекания и фазообразования ККМ для изготовления сопел. Для этого исходные и измельченные порошки смешивали в различных пропорциях, затем методом горячего прессования были изготовлены образцы ККМ при различных режимах. Установлено, что измельчение исходных порошков позволяет повысить плотность ККМ. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что в процессе прессования образования вторичных фаз недопустимых при изготовлении ККМ не происходит. Исследование микроструктуры образцов показало, что все образцы представлены частицами белого, серого и черного цвета. По качественной оценке, равномерное распределение фаз наблюдается в образцах составов с измельченными порошками (рисунок 1). В образцах из исходных порошков наряду с равномерным распределением по всему объёму материала, частицы белого и черного цвета представлены агломератами размером около 100 мкм. Также наблюдается рост зерен белого цвета в образцах (оксид циркония).



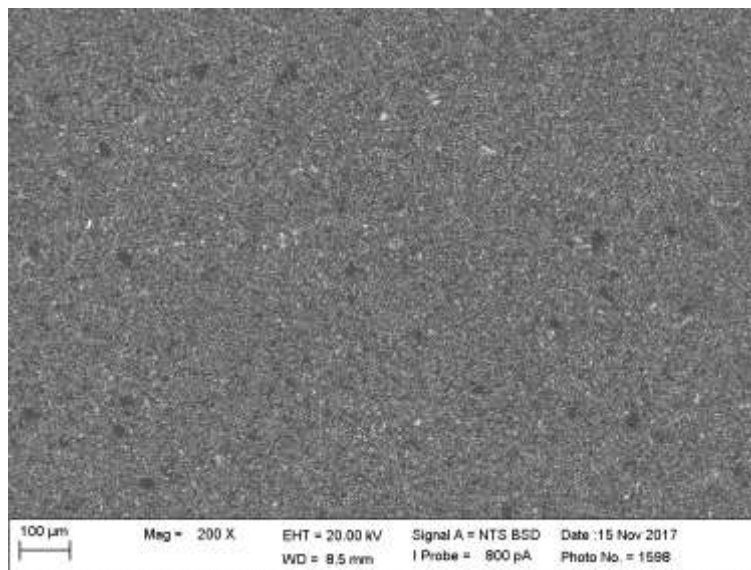


Рис. 1 – Микроструктура образца ККМ

По результатам определения предела прочности при изгибе и предела прочности при сжатии полученных образцов ККМ установлено, что, увеличение содержания диоксида циркония способствует росту прочностных свойств (прочности при изгибе и сжатии). Однако при этом незначительно снижается термостойкость, что соответствует литературным данным. Теплопроводность образцов меняется незначительно и остаётся на уровне мировых аналогов. Также сопоставление полученных данных показало, что использование порошков исходной дисперсности не даёт положительных результатов. Достижению максимальной плотности и значений механических характеристик способствует снижение среднего размера частиц до значения менее 3 мкм.

В результате исследований были выбраны оптимальные гранулометрический и фазовый составы, а также режимы горячего прессования. Исследование их теплофизических и механических свойств образцов ККМ показало следующие результаты: прочность при четырёхточечном изгибе не менее 114 МПа, прочность при сжатии не менее 174 МПа, теплопроводность не менее 42 Вт/м·К, термостойкость при 1600°C не менее 7 циклов.

Сопла изготовленные методом механической обработки из заготовок ККМ были испытаны на газовом атомизаторе типа Hermiga 10/100VI при

распылении сплавов ВПр50, ВЖ177, ЭП648 и на установке JW-150 при распылении сплава ЭП-648. Максимальная рабочая температура распыления составила 1700°C. В процессе распыления сопла из КKM сохраняют исходную геометрию без эрозии и короблений, не загрязняя распыляемый порошок. В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» освоено изготовление наиболее востребованных размеров сопел из ВМК-17 диаметром от 12 до 36 мм и высотой от 16 до 90 мм (рисунок 2).



Рис. 2 – Сопла из КKM

## Заключения

Была разработана технология, позволяющая изготавливать сопла широкого ряда типоразмеров токарной обработкой без применения специального твердосплавного инструмента. Исследовано влияние технологических параметров получения ККМ для изготовления сопел на его свойства (прочность при сжатии, прочность при изгибе, теплопроводность, термостойкость). В результате исследований были выбраны оптимальные гранулометрический и фазовый составы, а также режимы горячего прессования керамического композиционного материала для изготовления сопел, используемых при распылении металлов и сплавов. Исследование их теплофизических и механических свойств образцов ККМ показало следующие результаты: прочность при четырёхточечном изгибе не менее 114 МПа, прочность при сжатии не менее 174 МПа, теплопроводность не менее 42 Вт/м·К, термостойкость при 1600°C не менее 7 циклов.

## Литература

1. U. Scheithauer, E. Schwarzer, H.-J. Richter, T. Moritz Thermoplastic 3D Printing—An Additive Manufacturing Method for Producing Dense Ceramics // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2014 P. 1–6.
2. Коротич В.И., Братчиков С.Г. *Металлургия черных металлов. Учебник для вузов.* – М.: Metallurgy, 1987. – 240 с.
3. G. Kumar, K.N. Prabhu, Review of nonreactive and reactive wetting of liquids on surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 133 (2007) 61–89.
4. K. Landry, C. Rado, N. Eustathopoulos, Influence of interfacial reaction rates on the wetting driving force in metal/ceramic systems, *Metall. Mater. Trans.* 27A(1996) 3181–3186.
5. Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the

spark plasma sintering method // Journal of Materials Science.- 2006.- V.41.- No.3.- P.763-777.

6. L. Chen Y. Wang, M.Yao, J.-H. Ouyang, Y. Zhou, Y. Guo Corrosion kinetics and corrosion mechanisms of BN–ZrO<sub>2</sub>–SiC composites in molten steel // Corrosion Science.- 2014.- V. 89.- P. 93–100.

7. L. Chen Y. Wang, H. Shen, M.Yao, J. Rao, Y. Zhou Effect of SiC content on mechanical properties and thermal shock resistance of BN–ZrO<sub>2</sub>–SiC composites // Materials Science & Engineering.- 2014.- V. A590.- P. 346–351.

8. J. Eichler, Ch. Lesniak Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications // Journal of the European Ceramic Society.- 2008.- V. 28.- P. 1105–1109.

УДК 666.3/.7:629.7.

## **Перспективы применения керамических и стеклокерамических материалов, защитных покрытий в авиационной технике**

Шавнев А.А.

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

Рассмотрены перспективы и преимущества применения высокотемпературных керамических и стеклокерамических материалов и защитных покрытий для изготовления элементов конструкций высокоскоростных летательных аппаратов. Представлены достижения ФГУП «ВИАМ» в области получения керамических материалов их соединения с применением гибридного метода искрового плазменного спекания, горячего прессования, золь-гель метода и термохимического синтеза. Показаны результаты исследований в области разработки антиокислительных покрытий для углерод-керамических материалов, защитных технологических и жаростойких стеклокерамических покрытий для сталей и сплавов.

### ***Ключевые слова:***

керамический композиционный материал (ККМ), метод гибридного искрового плазменного спекания, SPS/FAST, золь-гель синтез, антиокислительное покрытие, защитное технологическое покрытие, жаростойкое стеклокерамическое покрытие

В целях изготовления теплонагруженных элементов корпуса, деталей горячего тракта двигателей, элементов конструкций радиотехнического назначения перспективных изделий авиационной и ракетной техники необходимо создание конструкционных керамических композиционных материалов с высокими значениями прочности, твердости, коррозионной и эрозионной стойкости в совокупности с длительным жизненным циклом в условиях высокотемпературного окисления. Проблему повышения коррозионной стойкости может решить также применение и антиокислительных покрытий для защиты керамических материалов. Такие зарубежные компании и международные корпорации, как General Electric, Safran, NASA в настоящее время внедряют керамические композиционные материалы в конструкции газотурбинных двигателей для изготовления надроторных вставок турбины высокого давления (ТВД), сегментов для внутренней облицовки камеры сгорания двигателей, статорных лопаток соплового аппарата, рабочих лопаток турбины низкого давления (ТНД), стабилизаторов пламени, смесителей, створок и и др. Аналогичные работы ведутся и в России. ФГУП «ВИАМ» активно занимается разработкой высокотемпературных ККМ и защитных покрытий, а также технологий создания (изготовления) элементов конструкций летательных аппаратов из них.

Актуальность применения высокотемпературных керамических, стеклокерамических, металлокерамических композиционных материалов, защитных антиокислительных покрытий для ККМ, защитных технологических и жаростойких стеклокерамических покрытий для сталей и сплавов при создании элементов конструкций продиктована необходимостью разработки нового поколения летательных аппаратов, к которым предъявляются требования по повышению маневренности, снижению веса, повышению топливной эффективности и тяги двигателя. Изделия авиационной техники нового поколения должны работать в

условиях воздействия высоких температур и механических нагрузок в окислительной среде, при этом сохраняя минимальный уровень абляции. Для обеспечения таких требований требуется разработка новых композиционных материалов на основе порошков тугоплавких соединений. Создание элементов конструкций из таких соединений требует новых методов консолидации.

Одним из новых и наиболее перспективных методов консолидации тугоплавких соединений для получения высокотемпературных керамических материалов и покрытий является искровое плазменное спекание (spark plasma sintering (SPS)) [1, 2]. ФГУП «ВИАМ» активно использует инновационную технологию SPS для консолидации порошков для получения широкого спектра материалов – высокотемпературных, композиционных, наноструктурных, градиентных и многих других.

Во ФГУП «ВИАМ» используется установка искрового плазменного спекания с комбинированным нагревом, которая позволяет реализовать метод спекания и формования под давлением, основанный на пропускании килогерцовых импульсов постоянного тока низкого напряжения непосредственно через заготовку с возможностью дополнительного индукционного нагрева. При этом генерируются очень высокие скорости нагрева и охлаждения (до 600 °С/мин.). Данная установка обеспечивает нагрев до 2200 °С и изготовление изделий диаметром до 100 мм. Процесс консолидации происходит при более низких температурах и в течение более короткого цикла спекания, чем в условиях обычного обжига или горячего прессования, что делает SPS экономически выгодной энергоэффективной технологией.

Такой технологический подход позволяет исключить нежелательный рост зерен матрицы и деградацию наполнителя во время спекания, обеспечить равномерный нагрев заготовки по всему объему с разбросом не более  $\pm 20$  °С. Уникальные особенности метода SPS позволяют получать

беспористые материалы с плотностью, близкой к теоретической, обладающие наиболее высоким уровнем физико-механических и термических характеристик.

Применение комбинированного (гибридного) метода нагрева, включающего в себя как метод искрового плазменного спекания FAST/SPS, так и индукционный нагрев за счет дополнительного интегрирования в систему индукционной катушки позволило значительно расширить спектр спекаемых соединений, в т.ч. тугоплавких, среди которых – металлические и керамические порошки, керметы, интерметаллидные соединения и некоторые другие. Во ФГУП «ВИАМ» с применением гибридного метода FAST/SPS разработан ряд керамических композиционных материалов на основе тугоплавких соединений редких и редкоземельных металлов (гафния, тантала и др.) со следующими свойствами: рабочая температура – 1800-2000 °С с кратковременными забросами температуры более 2000 °С; с высокой термостабильностью при рабочих температурах, прочностью при изгибе до 400 МПа.

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» ведутся работы по применению метода SPS для создания:

- высокотемпературного ККМ с рабочими температурами до 2000 °С и выше для изготовления деталей ракетной техники;
- ударопрочной керамики с повышенными механическими характеристиками;
- термостабильных кольцевых магнитов предельно малого размера с радиальной текстурой для гироскопов и акселерометров нового поколения;
- мишеней для магнитронного распыления и катодов для вакуумного дугового испарения;
- термоэмиссионных катодов для электроннолучевой сварки жаропрочных сталей и никелевых и титановых сплавов;



- подшипников скольжения на основе металлокерамических композиций типа ВКНА - TiC.

Применение разработанных материалов и технологий позволит обеспечить работоспособность элементов конструкций перспективных летательных аппаратов в окислительной среде.

Во ФГУП ВИАМ проводятся систематические исследования в области разработки технологий изготовления стеклокерамических композиционных материалов авиационного назначения золь-гель методом.

Проведение систематических исследований дало возможность увеличить температуры эксплуатации данных композитов с 500-700 °С до 1500 °С. Были разработаны композиционные материалы радиотехнического назначения на основе бесщелочной алюмосиликатной стеклокерамики, характеризующиеся уникальным сочетанием диэлектрических и термических свойств. Увеличение трещиностойкости и термостойкости в сочетании со снижением температуры синтеза при сохранении уровня радиотехнических характеристик стеклокерамических композиционных материалов обеспечит превосходство над лучшими отечественными и зарубежными аналогами, повысит конкурентоспособность отечественной продукции на зарубежном и российском рынках.

Руководствуясь необходимостью соблюдения принципа единства «материал-технология-конструкция» были разработаны технологии изготовления изделий сложной формы из данных стеклокерамических композиционных материалов с применением метода горячего прессования. Эти работы будут развиты в дальнейшем с применением технологии горячего шликерного литья.

Метод горячего прессования также широко применяется для получения высокотемпературных керамических и металлокерамических композиционных материалов. В 2017 г. во ФГУП «ВИАМ» разработана технология получения керамического композиционного материала марки

ВМК-17 с повышенной термостойкостью и инертностью к воздействию расплавов металлов. Впервые в России разработана технология изготовления сопел из ККМ марки ВМК-17, используемых при распылении авиационных сплавов для аддитивных технологий. Внедрение разработанных технологий в собственное производство ФГУП «ВИАМ» обеспечило повышение срока службы изготовленных сопел, позволило расширить номенклатуру получаемых порошков за счет возможности повышения температуры их распыления. Получены положительные результаты в ходе проведения испытаний сопел из ВМК-17 на газовом атолизаторе типа Hermiga 10/100VI при распылении припоя ВПр50 (температура распыления 1380°C), сплавов ВЖ177 (1556°C), ЭП648(1600°C). Разработанные технологии способствуют решению проблемы импортозамещения и развития аддитивных технологий в авиационной промышленности России.

Также во ФГУП «ВИАМ» проводятся разработки по получению ККМ для создания сектора ТВД в обеспечение критической технологии по созданию турбины двигателя большой тяги ПД-35, а также по получению МКМ на основе ниобиевых и молибденовых матриц для ракетной техники.

Для углеродсодержащих композиционных материалов, обладающих относительно невысокой окислительной стойкостью (450oC), требуется специальная система защиты от окисления. В ВИАМ разработано высокотемпературное антиокислительное покрытие марки ВПКА-1 для обеспечения работоспособности изделий из углеродсодержащего материала при температурах 1400 - 1600°C в окислительной среде, в т.ч. в условиях воздействия высокоэнтальпийных потоков [3]. Образцы углерод-углеродного материала с покрытием ВПКА-1 термостабильны при рабочих температурах в окислительной среде в течение 100 ч, при незначительном изменении массы. Проведенные совместно с институтом проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (ИПМех РАН) исследования термохимической стойкости образцов углеродсодержащих материалов с антиокислительным

покрытием показали, что покрытие ВПКА-1 обеспечивает защиту подложки в условиях воздействия высокоэнтальпийных воздушных потоков при температурах 1400 - 1600°C.

Следующим шагом в области создания антиокислительных покрытий стала разработка комплексной объемной и локальной системы защиты углеродсодержащих композиционных материалов в условиях воздействия окислительной среды и потоков диссоциированного воздуха при температурах 1800 – 1900°C. Разработана технология, которая обеспечивает возможность получения комплексного многослойного покрытия основе тугоплавких соединений гафния без использования сложного, дорогостоящего оборудования при температурах ниже температуры эксплуатации на 500 – 600°C с использованием метода высокотемпературного химического синтеза. Нанесение и формирование покрытия на материал осуществляется шликерно - обжиговым методом. Данный метод позволяет получать покрытие на крупногабаритных деталях, выполненных из материалов типа C-C, C-SiC, SiC-SiC.

Были проведены испытания образцов углерод-керамического композиционного материала с комплексным антиокислительным покрытием на высокочастотном 100-киловатном плазмотроне ВГУ-4 (ИПМех РАН) в условиях воздействием высокоскоростных потоков диссоциированного воздуха при постоянной температуре 1800 – 1900°C. В ходе проведенных испытаний на поверхности образцов наблюдалось повышение температуры в пределах от 2100 до 2500°C, при этом разрушения образцов не произошло. Испытания образцов проводилось в водоохлаждаемой оснастке, позволяющей проводить испытания при максимальных температурах и в евромодели, обеспечивающей равномерное распределение теплового потока по поверхности образца.

Для жаропрочных никелевых сплавов, жаростойких сталей, титановых сплавов, традиционно применяемых в изделиях авиационной техники,

широко применяются стеклокерамические покрытия. Стеклокерамические покрытия можно разделить на два основных класса – защитно-технологические и жаростойкие покрытия.

Все современные процессы термической обработки сплавов давлением требуют применения специального оборудования или материалов для защиты от окисления, а также для обеспечения теплоизолирующих, смазывающих и других характеристик. В ФГУП «ВИАМ» разработаны и широко внедрены в отечественной промышленности защитные технологические стеклоэмалевые покрытия (ЗТП), применяемые при горячей штамповке, прессовании, ковке, прокатке.

ЗТП уменьшают или полностью исключают охрупчивание из-за окисления поверхности заготовок и деталей из титановых, циркониевых, ниобиевых сплавов, сублимацию оксидов молибдена и вольфрама, обезуглероживание поверхности стали и жаропрочных, в частности, никелевых сплавов. Применение ЗТП обеспечивает возможность получения заготовок в процессе высокотемпературного нагрева в окислительной среде, имеющих поверхность такого же высокого качества, как и после обработки режущим инструментом, в вакууме или аргоне. Важная роль принадлежит защитным технологическим покрытиям в технологических процессах изотермической штамповки. В настоящее время ведутся исследования возможности применения ЗТП при горячей обработке композиционных, порошковых материалов и новых суперсплавов.

В отличие от газотермических, вакуумных, электронно-лучевых жаростойких покрытий, получение которых требует специальных установок, ЗТП за счет способности к направленным реакционно-термическим эффектам получают из шликерного слоя в процессе нагрева заготовок, таким образом формирование ЗТП не требует применения специального оборудования. Малый расход покрытия на единицу площади защищаемого материала, невысокая стоимость, недефицитность сырьевых материалов

способствуют достижению высокой экономической эффективности применения ЗТП.

Также в ФГУП «ВИАМ» разработаны и широко внедрены жаростойкие стеклоэмалевые покрытия, предназначенные для защиты металлов от окисления и высокотемпературной газовой коррозии в конструкции ГТД при температурах до 1100°C. Жаростойкие эмали способствуют повышению сопротивляемости сплавов высокотемпературной газовой коррозии и иным экстремальным факторам.

Жаростойкие эмалевые покрытия имеют ряд преимуществ, которыми обусловлено их широкое внедрение в авиастроении. Эмали отличаются технологичностью, высокой прочностью сцепления с металлами, отсутствием пористости и исключением диффузии компонентов из газовой среды к сплаву и из сплава в покрытие, а также отличаются невысокой стоимостью. Возможен ремонт эмалевых покрытий с помощью эмалей холодного отверждения, разработанных во ФГУП «ВИАМ». В институте также отработана технология получения жаростойких эмалей, позволяющая наносить покрытия на габаритные изделия сложной формы из широкой номенклатуры сплавов.

Разработано перспективное жаростойкое стеклокерамическое покрытие ВЭС-104М на основе тугоплавкой стеклофритты и модифицирующих тугоплавких соединений и технология его получения для защиты от высокотемпературной газовой коррозии высокожаропрочного сплава ВЖ 171. Технология предназначена для защиты жаровых труб современного вертолётного двигателя ВК-2500М. Рабочая температура покрытия составляет 1100°C.

В ФГУП «ВИАМ» в настоящее время решается задача повышения рабочей температуры жаростойких покрытий до 1250°C и повышения эффективности сгорания топлива за счёт повышения температур. Данная задача усложняется тем, что традиционные стеклокерамические покрытия

формируют при температурах на 200-300°C выше рабочей, что приведёт к короблению, разупрочнению и деформации высокоответственных деталей. В связи с этим в ФГУП «ВИАМ» разработаны составы реакционноотверждаемых покрытий на основе тугоплавких стёкол барийалюмосиликатной системы и боридов в качестве модифицирующих компонентов. Главным преимуществом таких покрытий является их работоспособность при температуре 1250°C и возможность их формирования при температурах, близких к рабочим.

Возможно создание эмалевых покрытий со специальными свойствами, реализуемыми за счёт особенностей химической природы стёкол – электроизоляционными, радиационностойкими и др.

Разработанные составы и технологии покрытий внедрены на опытно-производственном участке ФГУП «ВИАМ». Ежегодно для нужд предприятий отрасли выпускается до 30 тонн фритт и сухих шликеров покрытий.

### **Заключение**

Таким образом, во ФГУП «ВИАМ» разработаны конструкционные керамические композиционные материалы и покрытия с применением метода искрового спекания, золь-гель метода и горячего прессования. Материалы не уступают по свойствам лучшим зарубежным аналогам, а по некоторым характеристикам превосходят их. Применение данных материалов в теплонагруженных узлах и деталях перспективных изделий будет содействовать решению проблем повышения весовой эффективности, уровня летно-технических характеристик, проблем, связанных с выбросом вредных веществ, повышению надежности и долговечности летательных аппаратов.

### Литература

1. Spark plasma sintering of TaC–HfC UHTC via disilicides sintering aids / Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H. //Journal of the European Ceramic Society. 2013. V. 33. P. 1479–1484.
2. Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems, and applications /In: Handbook of Advanced Ceramics. Chapter 11.2.3. 2013. P. 1149–1177.
3. Высокотемпературные антиокислительные покрытия для углеродкерамических композиционных материалов // Вопросы материаловедения. 2013. Т. 75. №3. С.76-81.

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

**Использованное программное обеспечение:** Microsoft Office Word 2010

*Статьи представлены в авторской редакции*

За содержание статьи, точность приведенных фактов и цитирование  
несут ответственность авторы публикаций

**Объем издания:** 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»  
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru



МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И МАССОВЫХ  
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
обязательного федерального экземпляра  
электронного издания

**№ 53835**

Электронное издание на 1 CD-R  
«Высокотемпературные керамические композиционные  
материалы и защитные покрытия: материалы  
III Всероссийской научно-технической конференций,  
12 апреля 2018 г.: электронное издание. Москва, 2018.  
ISBN 978-5-905217-25-8» (© 2018 ФГУП "ВИАМ").

Номер государственной регистрации обязательного экземпляра  
электронного издания – 0321801426.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева