
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**Всероссийская
научно-техническая конференция
«Современные достижения и тенденции развития
в области теплозащитных, керамических и
металлических композиционных материалов»**

Материалы конференции

29 ноября 2019 г.

Электронное издание

Москва

2019

УДК 666.3

ББК 35.41 + 30.36

C56

Редакционная коллегия:

А.А. Шавнев, к.т.н., начальник НИО; В.Г. Бабашов, к.т.н., начальник лаборатории; А.В. Истомин, старший научный сотрудник; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

С56 Современные достижения и тенденции развития в области теплозащитных, керамических и металлических композиционных материалов : материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 29 нояб. 2019 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2019. – 239 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-54-8. – 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.

Основные тематические направления конференции:

- теплозащитных и звукоизоляционных материалов и технологий их переработки;
- керамических композиционных материалов и технологий их переработки;
- металлических композиционных материалов и технологий их переработки.

УДК 666.3

ББК 35.41 + 30.36

ISBN 978-5-905217-54-8

© ФГУП «ВИАМ», 2019

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

Д.В. Гращенков – к.т.н., заместитель Генерального директора по неметаллическим материалам.

Заместители председателя:

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

В.Г. Бабашов - к.т.н., начальник лаборатории № 629 «Лаборатория волокон тугоплавких соединений, волокнистых высокотемпературных теплоизоляционных, теплозащитных и керамических композиционных материалов».

Члены организационного комитета:

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

А.А. Каныгин – начальник управления;

А.В. Истомин – старший научный сотрудник;

Л.В. Прохорова – начальник отдела;

Д.С. Трушин – ведущий инженер;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Е.А. Пашкова - специалист по выставочной деятельности;

Е.А. Цилин - ведущий специалист.

СОДЕРЖАНИЕ

Использование технологии высокоомощного импульсного магнетронного распыления для создания керамических и металлических пленочных структур	6
Антощенко Д.Д.; Дохтаренко Д.В.; Карзин В.В.	
Волокна и волокнистые материалы на основе шпинели Spinel Fibers and Materials.....	18
Балинова Ю.А.; Беспалов А.С.; Люлюкина Г.Ю.; Басаргин О.В.; Бабашов В.Г.	
Изучение свойств высокотемпературного теплозащитного материала на основе оксидалюминиевых волокон	33
Беспалов А.С.; Балинова Ю.А.; Люлюкина Г.Ю.; Бабашов В.Г.	
Материалы на основе карбида кремния с легкоплавкими оксидными добавками	48
Богданова А.Д.; Перевислов С.Н.	
Исследование тепловых процессов на подложке при магнетронном распылении металлической мишени в среде инертного газа на постоянном токе и в высокоомощном импульсном режиме.....	60
Борзыкин Т.С.; Карапец К.И.; Карзин В.В.; Смирнов В.В.	
Гибкие теплозащитные материалы современных летательных аппаратов	71
Бучилин Н.В.; Варрик Н.М.; Никитина В.Ю.; Бабашов В.Г.	
Особенности взаимодействия расплава $Mo_3Si + Mo$ с высокотемпературной керамикой на основе TiC.....	85
Гнесин И.Б.; Гнесин Б.А.	
Отходы производства высокотемпературного теплозащитного материала – мусор или источник сырья	100
Истомин А.В.; Кольшев С.Г.	
Особенности получения многокомпонентной керамики на основе карбида кремния методом искрового плазменного спекания	109
Кардашова Г.Д.; Сафаралиев Г.К.	
Влияние материала контртела на триботехнические характеристики муллита	120
Бабашов В.Г.; Максимов В.Г.	

Оценка термостойкости жаростойких реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов..... 132

Малинина Г.А.; Денисова В.С.; Лонский С.Л.; Куршев Е.В.; Власова О.В.

Исследование влияния содержания нитрида кремния на свойства нитридной композиции $AlN - Si_3N_4$ 141

Орехов А.С.; Дитц А.А.; Погребенков В.М.

Синтез порошков диборида циркония методом борокарботермии 154

Соколов П.С.; Комиссаренко Д.А.; Волков П.А.; Досовицкий А.Е.

Прозрачный керамический материал в системе $MgAl_2O_4 - Ga_2O_3$ 161

Ульянова А.В.; Сенина М.О.; Лемешев Д.О.

Формирование интерфазы и матричного материала для получения композита класса $C_f/(Zr-Si-C)$ методом реактивной инфильтрации расплава 175

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

Применение спектральной пирометрии для определения температуры поверхности нагреваемого высокотемпературным потоком воздуха металлического композиционного материала в условиях сильного излучения потока и пограничного слоя 186

Гордеев А.Н.; Чаплыгин А.В.; Березовский В.В.; Шавнев А.А.

Окисление алюминия жидкой водой как способ создания сырьевой базы для алюмосодержащих керамики и керамометаллических материалов..... 197

Шайтура Н.С.; Ларичев М.Н.; Ларичева О.О.

Исследование межфазных связей в «непрерывной композиции» $Nb-\alpha-Al_2O_3$ 209

Щетанов Б.В.; Бурковская Н.П.; Дмитриева В. В.; Дворецков Р.М.; Заяц В.В.; Щербаков Е.М.

Возможности индукционных плазмотронов ИПМех РАН при исследованиях образцов высокотемпературных материалов в форме пластин 229

Гордеев А.Н.; Чаплыгин А.В.; Бабашов В.Г.; Беспалов А.С.

УДК 621.793.18

Использование технологии высокоомощного импульсного магнетронного распыления для создания керамических и металлических пленочных структур

Антощенко Д.Д.¹; Дохтаренко Д.В.¹; Карзин В.В.¹

ddokhtarenko@mail.ru

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

Аннотация:

В работе рассматриваются основные перспективные направления применения технологии HiPIMS для осаждения функциональных покрытий различного типа. Рассмотрены теплозащитные, радиопоглощающие, упрочняющие, трибологические, а также используемые в smart windows («умные» окна), тонкопленочные покрытия, описаны их свойства, сферы деятельности, где они применяются. Основное внимание уделено особенностям HiPIMS-технологии, которая дает преимущества перед альтернативными способами получения пленочных структур.

Ключевые слова:

тонкопленочные покрытия, магнетронное распыление, DCMS, HiPIMS

1. Введение

Стремительное развитие технологий создает основу для качественного изменения всех сфер мира науки и техники. Особо чувствительным к этим изменениям становятся такие направления как оборонное производство, медицина и машиностроение. Улучшение эксплуатационных и функциональных характеристик материалов одна из приоритетных задач современных исследований. Простая замена одних материалов на другие может решить конкретную проблему, но при этом породить ряд новых. Поэтому важно без замены материала объекта добиться изменения его свойств. Достичь этого можно путем нанесения на его поверхность тонких слоев вещества, что является частой практикой в современном производстве. Поэтому пленочные покрытия имеют широкую область применения на современном технико-технологическом пространстве. Тонкие пленки (по отношению к размерам подложки, на которую они наносятся) могут решать такие проблемы как экранирование нежелательных излучений, сохранение и улучшение физических качеств покрываемых ими материалов. Для решения каждой из задач используется свой вид покрытий, обладающих конкретными физическими свойствами. В этой работе рассматриваются следующие покрытия: теплозащитные – для регулирования уровня пропускаемого инфракрасного излучения; радиопоглощающие – для поглощения и подавления падающих радиосигналов; упрочняющие – для улучшения механических и коррозионных свойств материалов; трибологические – для снижения негативных эффектов при трении различных поверхностей; smart windows – окна, покрытые тонкими пленками для придания им оптически полезных свойств.

Важную роль в описании тонкопленочных покрытий играет способ их изготовления. Метод высокоомощного импульсного распыления HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) позволяет эффективно наносить

вышеперечисленные покрытия. Ниже будут представлены наиболее перспективные направления применения NiPIMS-технологии.

2. Теплозащитные тонкопленочные покрытия

Одним из основных способов передачи тепла между объектами является инфракрасное (ИК) излучение. Это электромагнитное излучение, спектральная область которого находится между красной границей видимого и микроволнового излучений.

В жизни люди сталкиваются с ситуациями, когда необходимо сохранить тепло, или же наоборот оградиться от теплового излучения. Основная задача тонкопленочных теплозащитных покрытий, состоит в том, чтобы отражать ИК излучение и, при необходимости, пропускать видимый диапазон излучения. Такие теплозащитные пленки находят применение в быту, когда пленку наносят на стекло, при этом значительно уменьшается нагрев помещения от солнечных лучей [1]. В военной промышленности часто практикуется нанесение пленочных покрытий на ткань, при этом ИК-излучение от тела человека не имеет возможности выйти наружу, тем самым обеспечивая скрытность от ИК-камер [2]. Также данные технологии применяются в космической промышленности, когда решается проблема перегрева космического аппарата. В зависимости от орбиты полета, поверхность аппарата может периодически подвергаться длительному освещению и чрезмерному нагреву от солнечных лучей. Наносимые теплозащитные пленки помогают обеспечить протекцию от избыточных тепловых потоков для космического аппарата [3]. Рисунок 1 демонстрирует один из вариантов применения теплозащитного покрытия. Эмиссионная поверхность испускает ИК-излучение, а теплозащитное покрытие на основе слоистой структуры $TiO_2/Cu/TiO_2$ отражает данное ИК излучение, не пропуская его наружу. В результате ИК-излучение не фиксируется инфракрасной камерой.

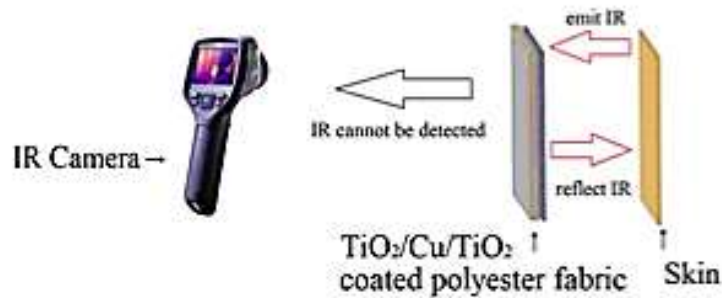


Рис. 1 – Структура покрытия полиэфирной ткани системой TiO₂/Cu/TiO₂ для ИК-экранирования [2]

Добиться данных свойства помогает создание гладкого тонкого слоя толщиной от единиц до сотен нанометров различных металлов, сплавов и оксидов. Наиболее распространенными из них для изготовления теплозащитных пленок являются: серебро (Ag), золото (Au), сплав хрома и никеля, слоистая структура оксида титана (TiO₂) и меди (Cu), алюминий (Al), легированный оксидом цинка (AZO) и другие [1–5].

Существует множество различных технологий изготовления пленочных структур, но основным способом их получения является физическое распыление металлической мишени в среде инертного и/или реактивного газа. Современной науке известно несколько методов осаждения покрытий, основанных на физическом распылении. Метод HiPIMS имеет высокий промышленный потенциал. Основу метода составляет использование в качестве источника питания магнетрона высокоомощных импульсов тока с коэффициентом скважности около ~5% [6]. В результате вблизи мишени получается плазма высокой концентрации носителей заряда порядка 10^{13} – 10^{14} см⁻³ [7–8]. Из-за высокой степени ионизации плазмы атомы металла, распыляемые с мишени, так же имеют возможность ионизироваться. Создаваемые при таком распылении условия позволяют получать более качественные пленочные покрытия, уменьшая количество пор и повышая ее адгезию к подложке [9–10].

3. Радиопоглощающие тонкопленочные покрытия

СВЧ и другие диапазоны радиоизлучения применяются во многих сферах деятельности и являются неотъемлемой частью жизни современного человека. С их помощью мы общаемся, передаем информацию, определяем локацию и разогреваем пищу. Кроме полезных применений иногда приходится сталкиваться с негативными свойствами данного электромагнитного излучения, например, такими как: облучение биологических объектов; влияние электромагнитного поля одного устройства на работу соседних к нему других устройств; возможность быть обнаруженным с помощью радиолокационного оборудования противника.

Для компенсации многих нежелательных явлений распространено использование радиопоглощающих покрытий. Зачастую такими структурами являются массивные композитные плиты. Но это не практично: снижается мобильность защищаемых объектов, особенно в военной отрасли, где идет борьба за полезную нагрузку передвижных устройств на уровне единиц килограмм. Со временем все большую популярность набирают радиопоглощающие покрытия на основе пленок гидрогенизированного углерода с ферромагнитными наночастицами [11]. Нанесение таких пленок поможет избавить электронные устройства от СВЧ и радиопомех, покрытие ткани ослабит облучение организма, и совместное использование с другими радиопоглощающими материалами существенно улучшит радиоскрытность объектов [12].

Одним из актуальных способов получения радиопоглощающих тонкопленочных покрытий является метод высокоомощного импульсного магнетронного распыления. Для получения необходимого гидрогенизированного углерода с ферромагнитными наночастицами распыляют одновременно две мишени: графитовую и металлическую. В зависимости от необходимой толщины время роста пленки может достигать нескольких часов. Использование же высокоомощных импульсов тока при

распылении (метод HiPIMS) позволяет значительно ускорить этот процесс без потери каких-либо физических свойств пленки. Более того применение HiPIMS улучшит адгезию, плотность наносимой пленки, что без сомнения продлит срок ее эксплуатации.

4. Упрочняющие тонкопленочные покрытия

Различные материалы и детали из них со временем подвергаются неизбежным процессам старения, деградации и коррозии. Любые коррозионные процессы приводят к частичному или полному разрушению металлических деталей. Локализованные формы коррозии уменьшают эффективное поперечное сечение металлических деталей, связывающих любую сборку или конструкцию. В итоге этот процесс приводит к полному разрушению конструкции, что может создавать угрозу для жизни людей. Чтобы предотвратить все эти явления, металлические поверхности должны быть изолированы от окружающей среды с помощью специальных покрытий. Эффективная защита от коррозии достижима только при нанесении плотных, однородных и адгезивных слоев. Упрочняющие тонкопленочные покрытия должны служить эффективными барьерами против проникновения агрессивных веществ в защищаемое металлическое изделие. Также они должны обладать механической прочностью для сопротивления истиранию твердыми частицами, такими как пыль или грязь, если говорить об использовании покрытий в авиационной промышленности, то эти частицы бомбардируют металлическую поверхность фюзеляжа с той же скоростью, что и при полете (т. е. до 850–900 км/ч) [13].

Диоксиды церия (CeO_2) и титана (TiO_2) обладают значительной механической и термической прочностью и могут быть успешно использованы в качестве упрочняющих покрытий. Различные нитридные (TiN , ZrN , AlN) и углеродные алмазоподобные пленки обладают высокой химической стойкостью, твердостью [14]. Это позволяет использовать их в качестве покрытий инструментов, деталей механизмов, внешних корпусов

машин и изделий. Часто для нанесения таких покрытий используют распыление дуговым разрядом, таким способом можно достаточно быстро покрыть большие поверхности, но в структуре нанесенных таким образом пленок присутствует капельная фаза, что нарушает однородность покрытия и снижает антикоррозионные свойства. Метод HiPIMS полностью удовлетворяет требованиям по качеству осаждаемых покрытий, и позволяет получать оксидные и нитридные соединения путем введения при распылении реактивных газов, таких как кислород (O_2) и азот (N_2).

5. Трибологические тонкопленочные покрытия

Обеспечение минимального трения на границе раздела материалов является актуальной проблемой машиностроения, которая активно изучается исследователями. Целостность поверхности в граничном слое раздела материалов играет ключевую роль в трибологических и коррозионных свойствах объекта в экстремальных условиях. Данные свойства наиболее востребованы в движущихся частях: например, шасси, элевоны, элероны и в других механических узлах авиатехники, так как эти элементы все время подвержены механическим нагрузкам и трению.

Для решения этой проблемы используют покрытия из CrN и TiN нанесенные магнетронным напылением с импульсным источником тока [15]. Пленки из чистого титана получили свое широкое применение благодаря хорошим структурным свойствам, но из-за относительно низких коррозионных и трибологических свойств ограничены в некоторых областях использования. Поэтому были разработаны различные методы модификации покрытий, такие как процесс поверхностного азотирования, в том числе плазменное и лазерное азотирование, которое широко применяется для повышения износостойкости поверхностей [16]. Керамические материалы такие как Cr_2O_3 и Al_2O_3 вследствие их химической стабильности и высокой твердости так же используются для структурных применений. Перечисленные покрытия так же можно эффективно получить, используя

высокомощное импульсное магнетронное распыление. Использование HiPIMS технологий для изготовления данных покрытий позволяет достичь хорошей адгезии к поверхности и обеспечивает высокую плотность осаждаемых покрытий. Такие свойства достигаются путем подбора оптимальных параметров частоты и длительности импульсов. При слишком частых импульсах структура становится пористой, при дальнейшем увеличении частоты напыляемые покрытия будут отслаиваться [16]. Для получения высоких результатов требуется тщательный подбор технологических параметров.

6. Smart window

Смарт окна («умные» окна с англ.) – стекла, меняющие свои оптические свойства при изменении температуры, освещенности объекта или при подаче напряжения.

Одним из актуальных направлений развития таких окон являются стекла с покрытием на основе вольфрам легированного диоксида ванадия ($W-VO_2$). Данный материал может автоматически модулировать плотность потока солнечного света в помещение при относительно высокой или низкой температуре наружного воздуха [17]. Например, когда температура наружного воздуха превышает температуру отклика смарт окна, окно уменьшит количество солнечного излучения, поступающего в помещение в инфракрасном диапазоне (780–2500 нм), таким образом, сохраняя в помещении прохладу, но при этом сохраняя высокий коэффициент пропускания излучения видимого диапазона. Когда внешняя температура низкая, это «умное» окно может увеличить количество солнечного света, проникающее через стекло в полном диапазоне видимого и инфракрасного спектра (380–2500 нм). Что примечательно, данный процесс происходит полностью автоматически и не требует какого-либо источника питания, таким образом, имеется возможность уменьшения потребления энергии для контроля температуры в помещении. Секрет заключается в фазовом

переходе, происходящем в диоксиде ванадия (переход происходит при ~ 68 градусах Цельсия). Легирование диоксида ванадия вольфрамом позволяет изменять температуру фазового перехода. Данную технологию перспективно применять в авиастроении, так как это дает возможность регулировать количество инфракрасного излучения поступающего в салон самолета в абсолютно автоматизированном режиме, а также без источника энергии.

Пленки из диоксида ванадия (VO_2) можно получить множеством способов (химический синтез и физическое реактивное распыление). Но как показывает практика пленки с нужной стехиометрией и плотностью можно получить только с помощью высокомоощного импульсного магнетронного распыления. Широкое количество технологических параметров (длительность, частота и амплитуда импульсов тока) позволяют подбирать оптимальные условия для создания качественных «умных» стекол.

7. Заключение

Функциональные тонкопленочные покрытия являются важной частью современных технологий. Благодаря нанесению пленок и их структур на поверхность меняются ее физические свойства, которые используются в широком диапазоне прикладных применений. Основной проблемой, стоящей перед инженерами, является получение покрытий с заданными свойствами. Наиболее перспективным и развивающимся методом нанесения данных покрытий является метод высокомоощного импульсного магнетронного распыления. Использование этого режима распыления обеспечивает:

- 1) высокую адгезию распыляемых атомов к подложке;
- 2) высокий коэффициент распыления за счет эффекта «самораспыления»;
- 3) более точную регулировку толщины пленки;
- 4) позволяет напылять более широкий спектр соединений металлов при распылении в реактивной среде;

5) имеет расширенный набор технологических параметров, что позволяет в большей степени влиять на свойства осаждаемых покрытий.

Несмотря на то, что эта технология появилась относительно недавно, она уже показывает хорошие практические результаты. Дальнейшее изучение физических особенностей газового разряда при высокомоощном импульсном магнетронном распылении позволит существенно расширить сферы ее применения в современном производстве.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 18-32-01063).

Литература

1. Huan J., Li J., Xu J., Wang Z., Sheng W., Li H., Yang Y., Song W. Simultaneous achievement of high visible transmission and near-infrared T heat shielding in flexible liquid crystal-based smart windows via electrode design. *Solar Energy*. 2019, vol. 188, pp. 857–864.
2. Peng L., Jiang S., Guo R., Xu J., Li X., Miao D., Wang Y., Shang S. IR protection property and color performance of TiO₂/Cu/TiO₂ coated polyester fabrics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018, vol. 29, pp. 16188–16198.
3. Shirshneva-Vaschenko E.V., Shirshnev P.S., Snezhnaia Zh.G., Sokura L.A., Bougrov V.E., Romanov A.E. Zinc oxide aluminum doped slabs for heat-eliminating coatings of spacecrafts. *Acta Astronautica*. 2019, vol. 163, pp. 107–111.
4. Miao D.G., Jiang S.X., Shang S.M., Chen Z.M., Liu J. Infrared reflective property of AZO films prepared by RF magnetron sputtering. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*. 2014, vol. 29, pp. 321–325.
5. Wang W., Liang Y., Yang Z., Zhang W., Wang S. Construction of ultraviolet protection, thermal insulation, superhydrophobic and aromatic textile

with Al-doped ZnO-embedded lemon microcapsule coatings. *Textile Research Journal*. 2019, vol. 89, pp. 761–770.

6. Tiron V., Velicu I.-L., Mihăilă I., Popa G. Deposition rate enhancement in HiPIMS through the control of magnetic field and pulse configuration. *Surface and Coatings Technology*. 2018, vol. 337, pp. 484–491.

7. Zheng B., Wu Z., Cui S., Xiao S., Liu L., Lin H., Chu P.K. Discharge and Deposition Characteristics of High-Power Impulse Magnetron Sputtering Using Various Target Materials. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2019, vol. 47, no. 1, pp. 193–198.

8. Zuo X., Chen R., Ke P., Wang A. Gas Breakdown and Discharge Formation in High-Power Impulse Magnetron Sputtering. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2019, vol. 47, no. 2, pp. 1215–1222.

9. Audronis M., Hinder S.J., Mack P., Bellido-Gonzalez B., Bussey D., Matthews A., Baker M.A. A comparison of reactive plasma pre-treatments on PET substrates by Cu and Ti pulsed-DC and HIPIMS discharges. *Thin Solid Films*. 2011, vol. 520, no. 5, pp. 1564–1570.

10. Greczynski G., Patscheider J., Lu J., Alling B., Ektarawong A., Jensen J., Hultman L. Control of $Ti_1-Si_xN_x$ nanostructure via tunable metal-ion momentum transfer during HIPIMS/DCMS co-deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2015, vol. 280, pp. 174–184.

11. Николайчук Г., Иванов В., Яковлев С. Радиопоглощающие материалы на основе наноструктур. *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*. 2010, т. 1, с. 92–95.

12. Antipov V.B., Potekaev V.B., Vorozhtsov A.B., Melentyev S.V., Tsyganok Yu.I. Radio-Absorbing Nanocoatings on Corrugated Surfaces. *Russian Physics Journal*. 2016, vol. 59, No. 8, pp. 1225–1230.

13. Kozhukharov S.V. Advanced Multifunctional Corrosion Protective Coating Systems for Light-Weight Aircraft Alloys—Actual Trends and

Challenges. Thin Film Processes - Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets. 2017, vol. 1, pp. 179–210.

14. Сушенцов Н.И., Борисов С.В. Упрочняющие тонкопленочные покрытия на основе нитридов и углеродных материалов. Приволжский научный вестник. 2014, т. 1, С. 31–40.

15. Zhang Z.L., Bell T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. Surf. Eng. 2018, vol. 1, pp. 131–136.

16. Wang He.Q., Zhou Y.Y., He M., Xu R., Hu S., Wang R. PAM-PNIPAM/W-doped VO₂ thermochromic hydrogel film with high solar modulation capability for smart windows deployment. Optical Materials. 2019, vol. 97, pp. 1548–1555.

17. Ou Y.X., Wang H.Q., Liao B., Lei N.K., Ouyang X.P. Tribological behaviors in air and seawater of CrN/TiN superlattice coatings irradiated by high-intensity pulsed ion beam. Ceramics International. vol. 45, pp. 24405–24412.

УДК 666.7

Волокна и волокнистые материалы на основе шпинели **Spinel Fibers and Materials**

Балинова Ю.А.¹, к.т.н.; Беспалов А.С.¹; Люлюкина Г.Ю.¹;
Басаргин О.В.¹; Бабашов В.Г.¹, к.т.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Реферат:

Доклад посвящен структуре и свойствам дискретных волокон и жестких волокнистых материалов на основе шпинели. Показана принципиальная возможность получения дискретных волокон стехиометрической шпинели методом аэродинамического распыления. Подробно рассмотрен способ получения пористого волокнистого материала на основе шпинели твердофазным высокотемпературным синтезом с применением пористого связующего.

Ключевые слова:

шпинель, дискретные волокна, аэродинамическое распыление, золь-гель процесс, прекурсор, материал, связующее

Введение

Легковесные огнеупоры с рабочими температурами выше 1700°C , устойчивые к воздействию агрессивных сред, в том числе металлургических шлаков, выдерживающей значительный перепад температур и при этом обладающей сравнительно невысокой стоимостью имеют коммерческий потенциал [1]. Создание новых функциональных огнеупорных материалов из недорогого доступного сырья является ключевым направлением для технологического прорыва в электроэнергетике, металлургии, судостроении и других отраслях промышленности [2].

В рамках научного направления «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» разработан ассортимент теплозащитных материалов с рабочей температурой до 1700°C на основе сравнительно недорогих муллит-корундовых и кварцевых волокон [3, 5, 6]. Дальнейшее повышение температуры эксплуатации огнеупоров направлено на создание материалов на основе более высокотемпературных оксидов алюминия и магния, одним из которых является шпинель.

Точка конгруэнтного плавления шпинели составляет 2135°C , что выше температуры плавления муллита и корунда – традиционных составов теплозащитных футеровочных материалов [8, 9]. В отличие от высокотемпературных неоксидных материалов [10], шпинель не подвержена окислению и способна работать долгое время в контакте с кислородом при высоких температурах, вплоть до плавления, сохраняя диэлектрические свойства. В химическом отношении шпинель устойчива к минеральным кислотам, углероду, ко многим металлам и ряду оксидов. По отношению ко многим шлакам, в частности содержащим закись железа, шпинель более устойчива, чем корунд при сопоставимой твердости и прочности [8] и идеально подходит для применения в металлургии, например для футеровки разливочных ковшей и других элементов технологического оборудования при производстве стали [11]. Шпинель является прекрасным материалом для

жаростойких покрытий металлических поверхностей. Волокна шпинели, так же как другие волокна на основе оксида алюминия, могут использоваться для изготовления теплоизоляционных материалов и сердечников уплотнительных шнуров, работающих в экстремальных условиях воздействия температуры и химических веществ [6].

По сравнению с огнеупорами на основе Y_2O_3 и ZrO_2 материалы на основе шпинели обладают, значительно меньшей стоимостью, обусловленной распространенностью земной коре, а также меньшей удельной массой. Так для сравнения теоритическая плотность тетрагонального оксида циркония составляет $\sim 6,0$ г/см³, в то время как плотность шпинели всего $\sim 3,6$ г/см³, следовательно, огнеупоры на основе шпинели будут иметь на 40% меньшую удельную массу при сопоставимой пористости.

Магнезиальная шпинель образуется при взаимодействии MgO и Al_2O_3 , содержит 71,7% Al_2O_3 и 28,3% MgO , имеет кубическую пространственную кристаллическую решетку с гранецентрированной упаковкой кислородных ионов [8]. Такое состояние кристаллической решетки является энергетически очень выгодным. По этой причине шпинель распространена в природе в виде минерала.

Шпинель можно получить двумя путями. Первый традиционный способ, основанный на спекании частиц корунда и оксида магния при температурах до 1700°C, второй способ золь-гель синтез позволяет формировать требуемый фазовый состав и структуру материала при значительно низких температурах (до 1000°C) и, соответственно, значительно меньших затратах энергии [11]. Настоящая публикация посвящена двум процессам применительно к волокнистым структурам.

Методология проведения исследований

Золь-гель процесс получения волокон шпинели заключался в синтезе волокнообразующего раствора из коммерчески доступных солей металлов в

стехиометрическом соотношении для образования шпинели. Формование волокон осуществляли методом аэродинамического (форсуночного) распыления с последующей термообработкой гель-волокон до перехода структуры в поликристаллическую форму.

Исследование морфологии поверхности волокон и материалов проводили методом сканирующей электронной микроскопии при ускоряющем напряжении 25 кВ. Для исследования тонкой структуры волокон применяли метод просвечивающей электронной микроскопии при ускоряющем напряжении 200 кВ. Идентификацию фазового состава волокон осуществляли методом рентгеновской дифракции, регистрация дифрактограмм проводили на монохроматизированном $\text{Cu K}\alpha$ излучении в интервале углов 2θ от 20° до 80° . Для расшифровки дифрактограмм использовали базу данных PDF-2, при этом сравнение интенсивности рефлексов производили за вычетом фона, расчет процентного отношения фаз проводили методом внешнего эталона.

Результаты исследований и обсуждение

1. Волокна шпинели

В результате изучения золь-гель процесса получения поликристаллических волокон шпинели показано, что при температурах ниже 1000°C гель-волокна, полученные из золь-гель прекурсора, преобразуются в волокна стехиометрической шпинели (рисунок 1).

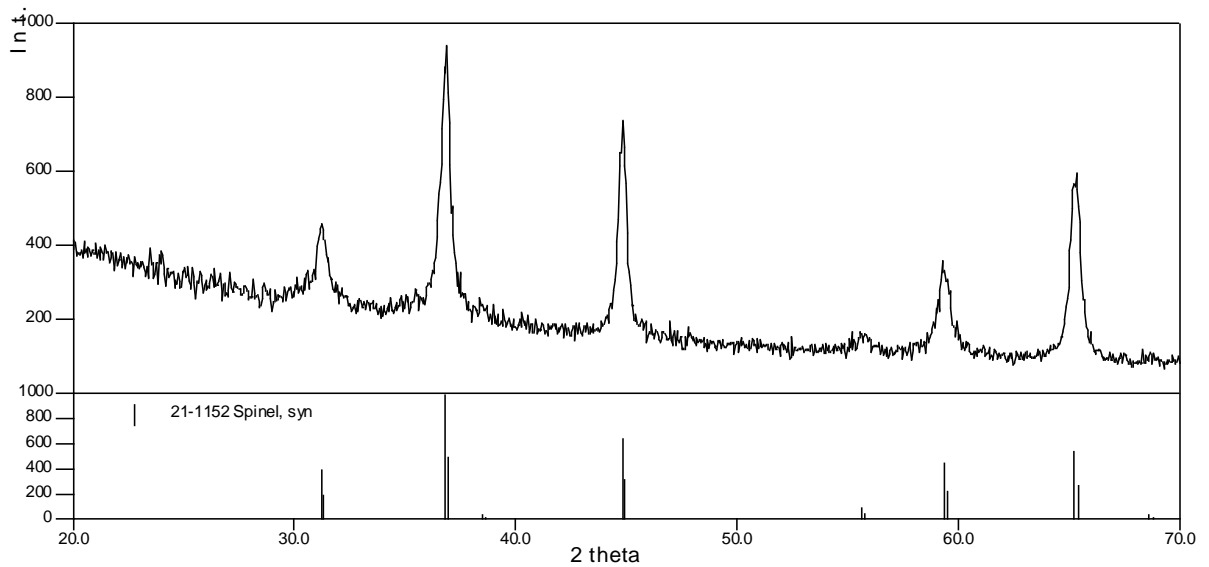


Рис. 1 – Дифракционный спектр образцов волокон, обожженных при температуре 900°C

Исследование тонкой структуры волокон показало, что структура волокон поликристаллическая (рисунок 2 *а*). Концентрические окружности, образованные в результате дифракции электронного пучка, соответствуют фазе шпинели и свидетельствуют о малом (менее 100 нм) размере кристаллитов (рисунок 2 *б*). По результатам оценки размера зерен кристаллической фазы по электронным фотографиям тонкой структуры средний размер кристаллитов не превышает 15 нм.

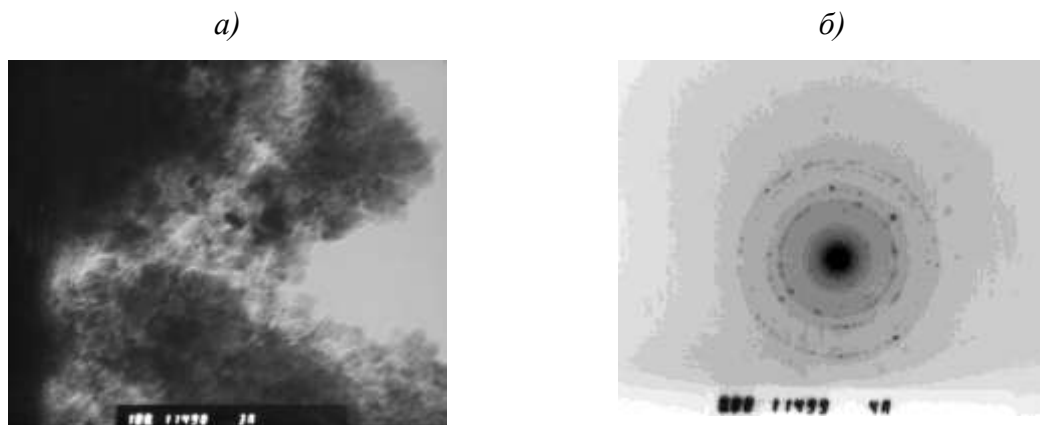


Рис. 2 – Тонкая структура волокон, ПЭМ:
а – изображение структуры, $\times 100\,000$; *б* – электронограмма

Морфология поверхности волокон гладкая, без видимых дефектов (рисунок 3 *а*), что является следствием отсутствия значительных напряжений структуры при формовании из высокоэластического полимера. Средний диаметр волокон, составляет 1,9 мкм. Диаметр основной доли волокон лежит в интервале от 0,6 до 2,6 мкм, волокна по диаметру распределены очень равномерно, а гистограмма является мономодальной (рисунок 3 *б*). Такая форма диаграммы также говорит о стабильности процесса формования. Отсутствие неволокнистых включений на электронных фотографиях свидетельствует о совершенстве процесса и, следовательно, волокнообразующего прекурсора.

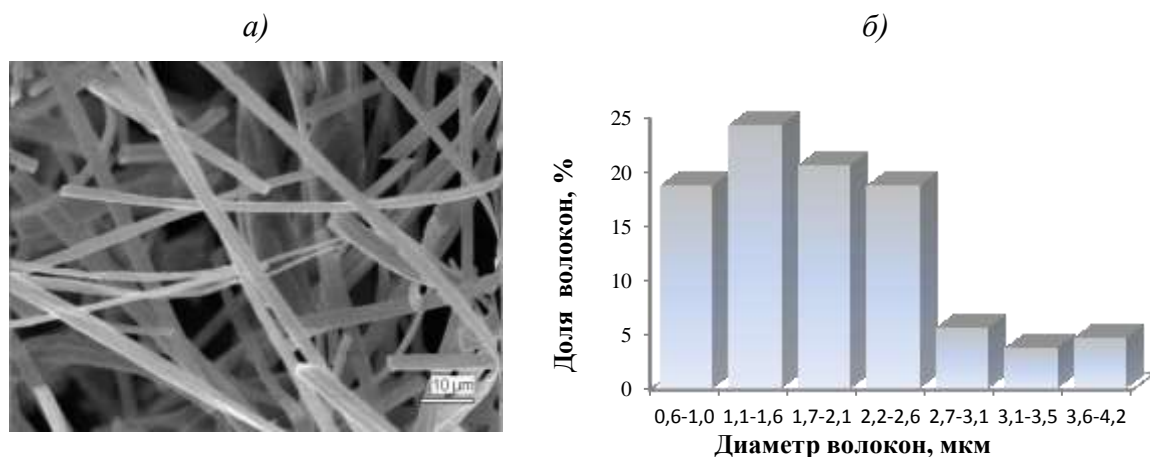


Рис. 3 – Морфология поверхности волокон и гистограмма распределения волокон по диаметру: *а* – морфология поверхности, СЭМ, 1000; *б* – гистограмма распределения волокон по диаметру

Волокна на основе шпинели, полученные золь-гель синтезом могут применяться для изготовления гибких материалов, например сердечников уплотнительных шнуров.

2. Волокнистые материалы на основе шпинели

Проведены исследования процесса твердофазного синтеза волокнистых структур на основе шпинели. Для синтеза волокнистую заготовку пропитывали специальным вспенивающимся связующим на основе солей алюминия и магния. Расчетное соотношение оксида алюминия и оксида

магния в остатке выбрано таким образом, чтобы обеспечить максимальное превращение волокон оксида алюминия и связующего в шпинель.

Процесс Пичини, позволяет получать пористые структуры на основе оксидов за счет вспенивания реакционной массы в процессе нагрева (рисунок 4 а, б). Таким образом, следует ожидать, что пористая структура материала будет образована не только волокнами, но и также пористым каркасом из «связующего». Указанное предположение было подтверждено при исследовании микроструктуры полученного материала.

На рисунке 4 б в представлена микроструктура волокнистого материала после спекания при температуре выше 1300°C, из которого видно, что в пространстве между волокнами присутствует вторая пористая структура, образованная «связующим». Однако в материале встречаются типичные дефекты в виде крупных пор или лакун (рисунок 4 г), удаление которых требует проведения дополнительных исследований.

Проведены исследования температурной зависимости процесса формирования структуры шпинели. Для этого блоки на основе волокон оксида алюминия, пропитанные связующим, обжигали при температурах от 900 до 1750°C с последующим исследованием фазового состава и морфологии излома.

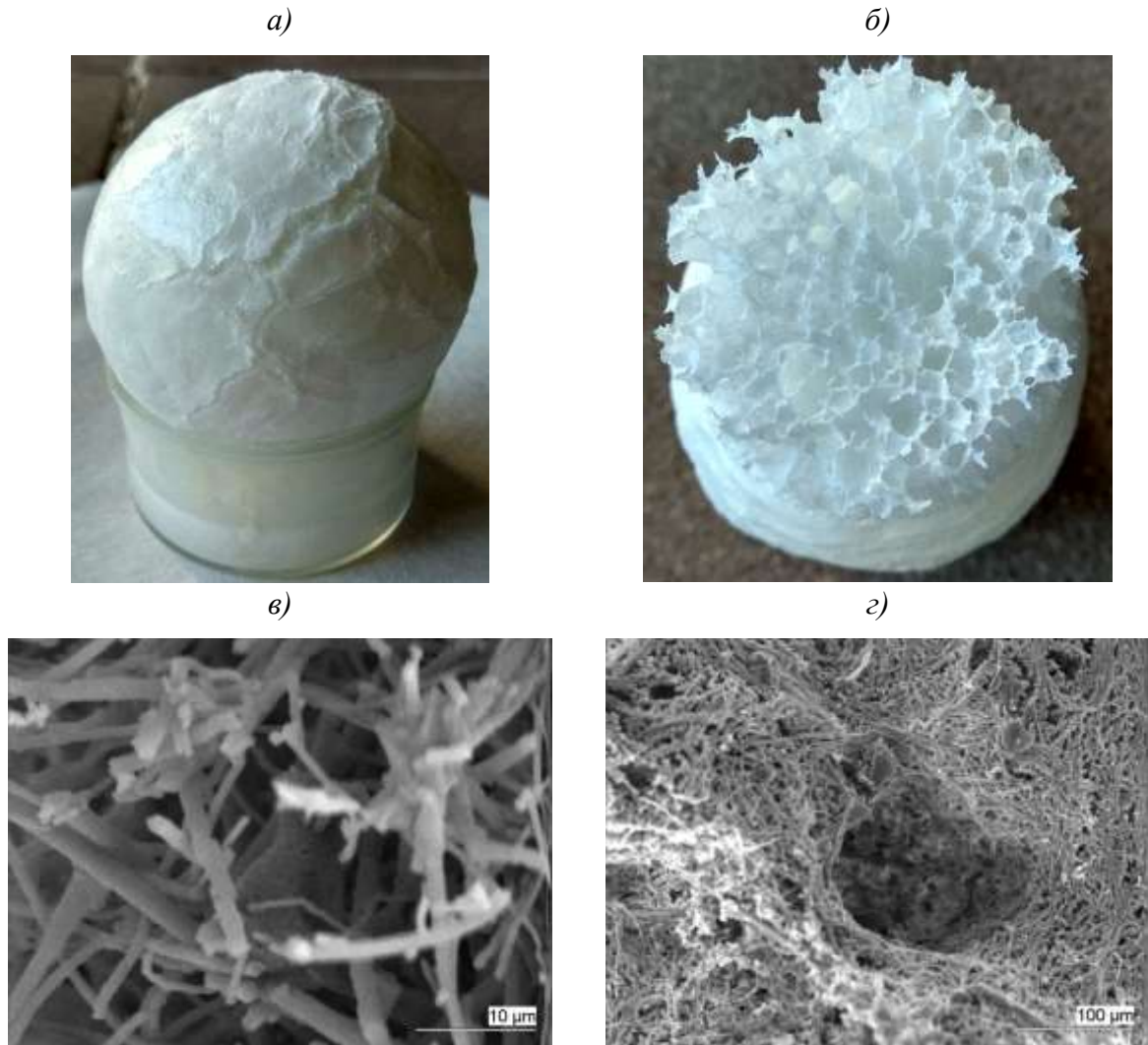


Рис. 4 – Внешний вид пористой структуры вспененного связующего на основе шпинели. Температура термообработки 90°C (а, б), микроструктуры связующего в волокнистом каркасе после высокотемпературного синтеза (в) и волокнистого каркаса (г)

По результатам проведенного рентгенофазового анализа образцов, установлено, что реакция образования шпинели в связующем начинается уже при температуре 900°C (рисунок 5 а). При этой же температуре начинается взаимодействие волокна оксида алюминия с избыточным оксидом магния связующего. При температуре (1300÷1600)°C наблюдаются структурные и фазовые изменения состава, происходит процентного отношения фаз корунда, оксида магния и шпинели (Рисунок 5 б). При температуре 1750°C все превращения завершаются, фазовый состав каркаса стабилизируется (Рисунок 5 в).

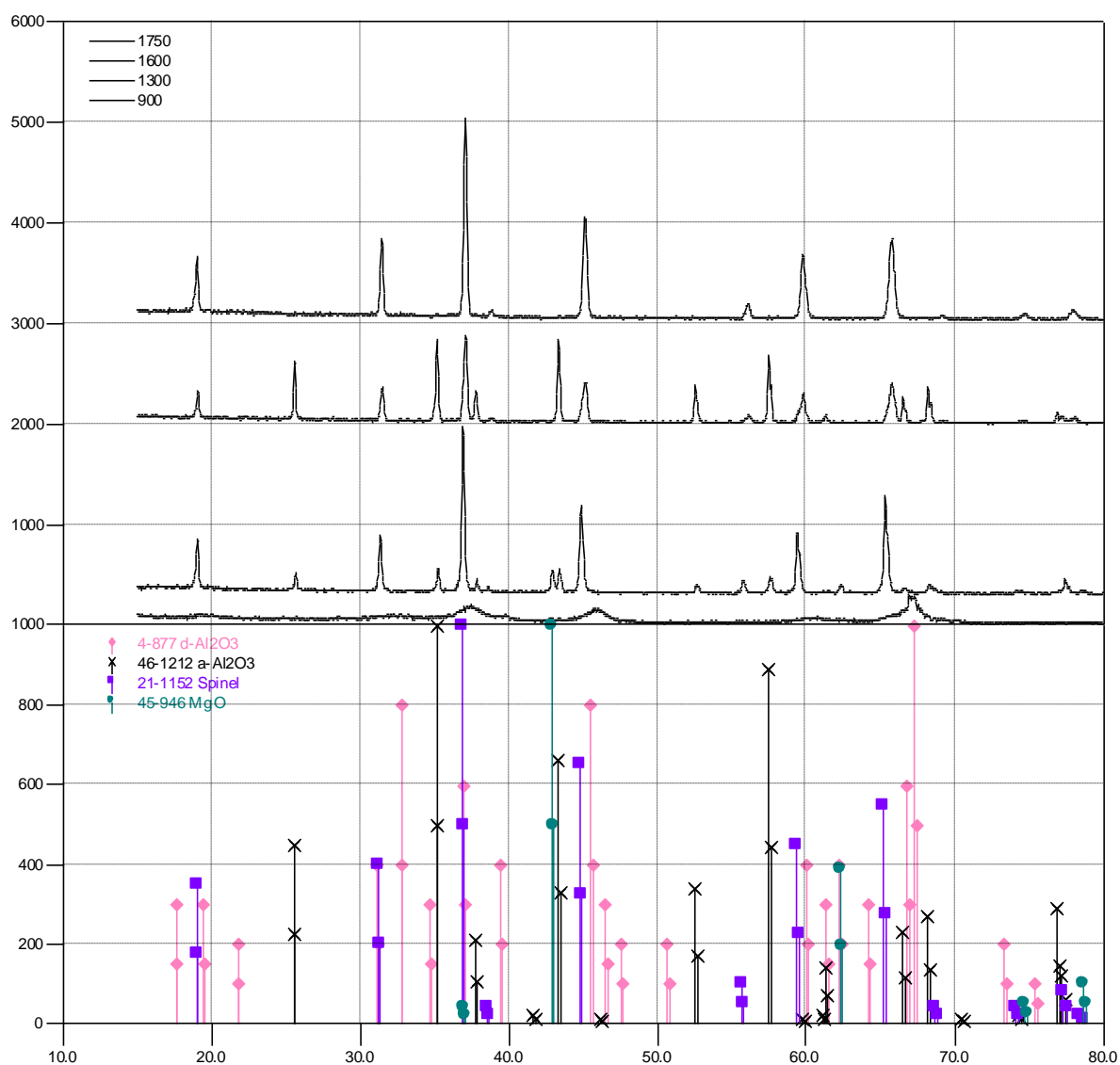


Рис. 5 – Рентгеновские дифрактограммы и штрих-диаграммы материала на основе шпинели: а – 900 °С, б – 1300°С, в – 1600°С; г – 1750°С

Проведены исследования морфологии излома образцов каркаса, обожженных при разных температурах (Рисунок б).

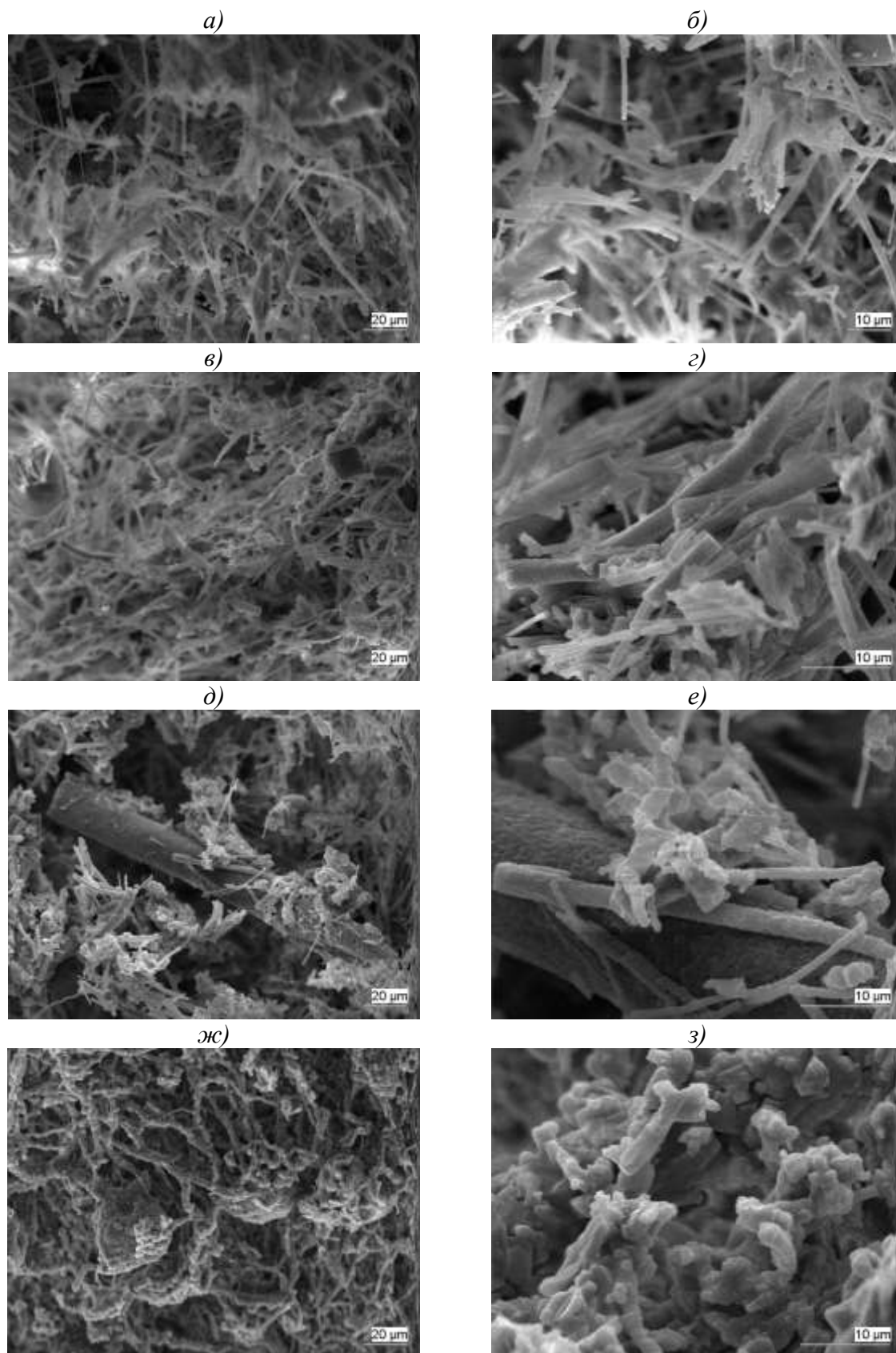


Рис. 6 – Вид излома образцов на основе шпинели: *а, б* – после температуры термообработки 900°C; *в, г* – после температуры термообработки 1300°C; *д, е* – после температуры термообработки 1650°C (2 ч); *ж, з* – после температуры термообработки 1750°C

Из рисунка 6 видно, что до температуры 1300°C не происходит существенного изменения морфологии волокон и каркаса в целом (рисунок 6 *a-z*). При температуре 1650°C процессы рекристаллизации настолько интенсивны, что морфология поверхности волокон претерпевает значительные изменения, образуется рельеф за счет крупных зерен шпинели, но волокнистая структура сохраняется (рисунок 6 *d, e*). При температуре 1750°C диаметр зерен становится сопоставим с диаметром волокон (рисунок 6 *ж, з*). Каркас состоит уже преимущественно не из волокон, а из жестких «мостиков», образованных кристаллами шпинели.

Проведены исследования теплофизических свойств материала на основе шпинели. Исследования проводили для пористого волокнистого каркаса с плотностью 500 кг/м^3 . Установлено, что температурная зависимость коэффициента теплопроводности (до температуры 1400°C) материала на основе шпинели идентична по значениям температурным зависимостями коэффициента теплопроводности материалов на основе оксида циркония сопоставимой пористости. Теплопроводность во всем температурном интервале для материала на основе шпинели примерно на 30% выше, чем у аналогичного материала на основе оксидов алюминия и кремния.

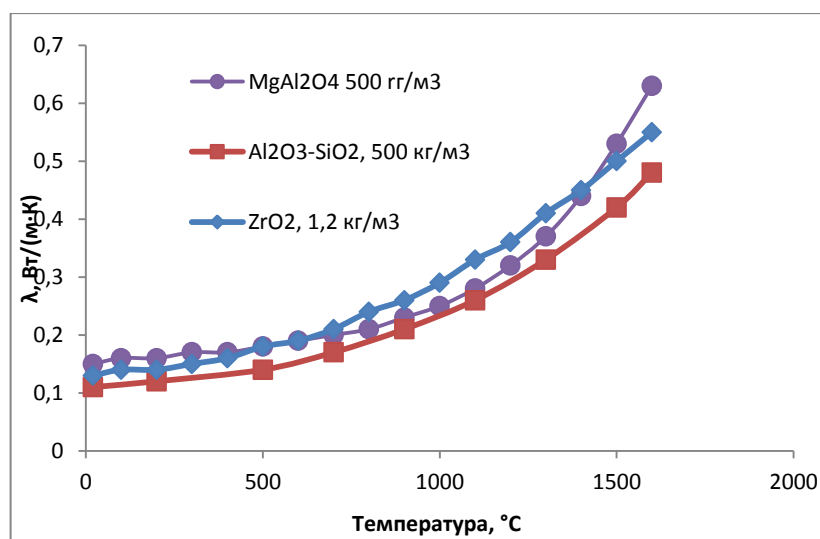


Рис. 7— Температурная зависимость коэффициентов теплопроводности теплозащитных материалов на основе волокон тугоплавких оксидов

Однако у шпинели есть ряд преимуществ перед материалами на основе других тугоплавких оксидов. По сравнению с материалом системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ шпинель обладает большей химической стойкостью во всем температурном интервале, а по сравнению с оксидом циркония в несколько раз меньшую стоимость и доступность сырья для производства.

Термический коэффициент линейного расширения шпинели выше, чем материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Рисунок 8), что может быть полезным в условиях работы на контакте с металлами.

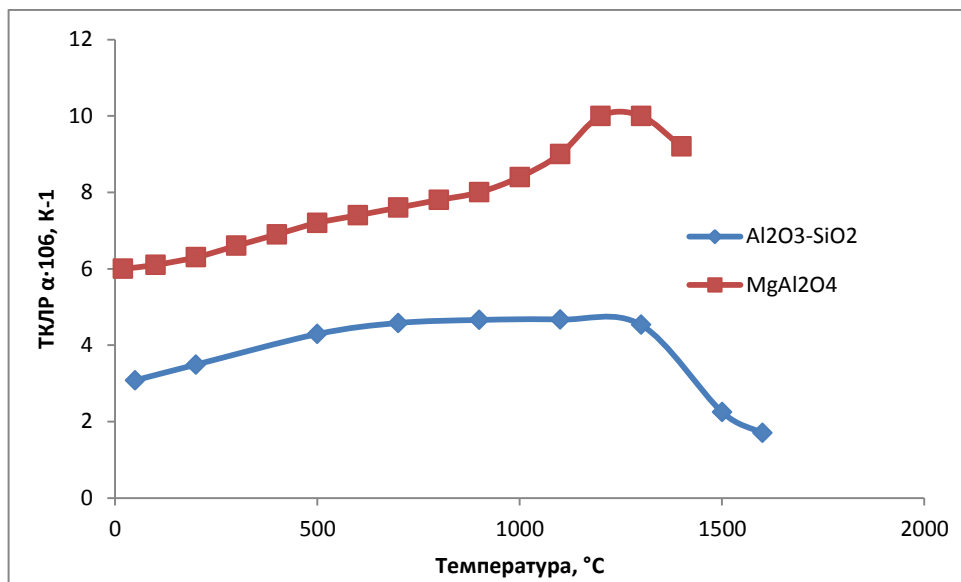


Рис. 8 – Температурная зависимость термического коэффициента линейного расширения теплозащитных материалов на основе волокон тугоплавких оксидов

Исследование прочности волокнистых материалов на основе шпинели и ее однородности по объему показали, что значение прочности составляет $(0,46 \pm 0,08)$ МПа при доверительной вероятности 0,95, что соответствует значению прочности для материалов на основе оксидов алюминия и кремния.

Выводы

В качестве основного результата проведенных исследований следует выделить возможность получения материалов на основе шпинели из

коммерчески доступного сырья, которая открывает перспективу освоения производства рассматриваемого типа материалов.

Практически можно реализовать два способа синтеза материалов на основе шпинели. Первый способ заключается в получении волокон шпинели с последующим формованием из них волокнистых материалов. Второй способ представляет собой твердофазный синтез жестких волокнистых каркасов при высоких температурах.

Недостатком первого способа является сложность синтеза волокнообразующих растворов для стабильного процесса формования волокон. Но указанный способ является менее энергоемким и пригоден для получения гибких материалов.

Второй способ технологически более простой и надежный, позволяет получать материалы с хорошей воспроизводимостью свойств и высоким выходом годного. Однако такой способ позволяет получать только жесткие волокнистые блоки и требует больших затрат энергии на реализацию процесса.

Литература

1. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2008. №3. С. 2–14.
2. Каблов Е.Н. Наука как отрасль экономики // Наука и жизнь, 2009. №10. С. 6–10.
3. 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.
4. Варрик Н.М. Термостойкие волокна и теплозвукоизоляционные огнезащитные материалы // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2014. №6. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.12.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2014-0-6-7-7

5. 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 03.12.2018).

6. Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №1. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.12.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2015-0-1-3-3.

7. Зимичев А.М., Варрик Н.М. К вопросу применения дискретных волокон из тугоплавких оксидов для формирования сердечника термостойких уплотнительных шнуров // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №2. Ст.11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.12.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2015-0-2-11-11.

8. Интернет-ресурс. URL: <https://markmet.ru/ogneupornie-materialy/keramika-iz-alyumomagnezialnoi-shpineli>. (дата обращения 06.11.2018).

9. Abdul-Majeed Azard, Teng, Wan Dung. Spinel Produced via Self-Heat-Sastained (SUS) Technique // Materials Research Bulletin, 2001. Vol.36. P.1417-1430.

10. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. №8. Ст.08. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.12.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2018-0-8-8-8.

11. Aysun Özkan, Zerrin Günkaya, Gülден Tok, Levent Karacasulu, Melike Metesoy, Müfid Banar, Alpagut Kara. Life Cycle Cost Analysis of Magnesia Spinel Bric Production // Sustainability, 2016. Vol.8(7). P.662. <https://www.mdpi.com/2071-1050/8/7/662> (дата обращения 03.12.20). DOI: <https://doi.org/10.3390/su8070662>.

12. J-Guang Li, Takayasy Ikagami, Jong Heun Lee, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima. A Wet-Chemical Process Yielding Reactive Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) Powder // *Ceramics International*, 2001. Vol.27. P. 481–489.

13. Z. Ding, M. Zhang, J. Han. Synthesis of Magnesium Aluminate Powders Utilizing the Solubility Relationships in the Mg–Al–Oxalic acid– H_2O System // *Bulgarian Journal of Physics*, 2003. Vol. 30. P. 152–157.

14. Li-Zhai Peia,*, Wan-Yun Yinb, Ji-Fen Wangc, Jun Chena, Chuan-Gang Fana, Qian-Feng Zhanga, Low Temperature Synthesis of Magnesium Oxide and Spinel Powders by a Sol-Gel Process // *Materials Research*, 2010. Vol. 13(3). P. 339–343.

15. Zhang Chunye, Shen Xiangqian, Zhou Jianxin, Shen Jiangying. Preparation of Spinel Ferrite $CoFe_2O_4$ Fibers by Organic Gel-Thermal Decomposition Process // *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008. Vol. 37. P. 180–184.

16. Yin Liu, Richard M. Laine. Spinel fibers from carboxylate precursor // *Journal of the European Ceramic Society*, 1999. Vol. 19. P.1949–1959.

17. Зимичев А.М., Варрик Н.М., Сумин А.В. Исследование процесса экструзии непрерывных тугоплавких волокон // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2017. №1. Ст .06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 03.12.2018) DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-1-6-6.

УДК 666.3/.7

Изучение свойств высокотемпературного теплозащитного материала на основе оксидалюминиевых волокон

Беспалов А.С.¹, Балинова Ю.А.¹, к.т.н.;

Люлюкина Г.Ю.¹, Бабашов В.Г.¹, к.т.н.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Проанализированы свойства материала на основе оксидалюминиевых волокон и проведена оценка влияния гель-связующего на равномерность свойств по объему материала. Проведены исследования структурных особенностей связующего, показана его термостабильность и термостабильность материала на его основе.

Ключевые слова:

волокнистый материал, теплозащитный материал, прочность при сжатии, плотность

Введение

Развитие авиационно-космической отрасли сопряжено с материаловедческими исследованиями, в том числе в области разработки высокотемпературных теплозащитных материалов, реализуемых в рамках комплексного научного направления 14.3 «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы». Создание новых образцов техники требует разработки конструкционных и функциональных материалов с повышенными характеристиками, в том числе обладающих высокими теплоизоляционными свойствами [1–6]. В большинстве случаев в качестве теплоизоляционных материалов (ТИМ) для летательных аппаратов применяются материалы на основе тугоплавких волокон, обладающие низким значением коэффициента теплопроводности, низкой удельной плотностью, пожаробезопасностью и способностью к длительной эксплуатации при высоких температурах. Одним из важнейших недостатков данного типа материалов является его низкая удельная прочность и неравномерность свойств по объему материала. Задачей авторов является поиск способа фиксации связующих компонентов, равномерность их распределения по всему объему жесткого волокнистого каркаса и увеличение изотропии свойств (удельная плотность и прочность) волокнистого материала.

Ранее авторами проводились исследования макроструктуры жестких теплоизоляционных материалов на основе волокон муллитокорундового состава и физико-механических свойств по объему образца и установлено, что основными причинами возникновения флуктуаций плотности являются неравномерность распределения связующего компонента при пропитке волокнистого мата и миграция раствора связующего в волокнистом блоке при низкотемпературной термообработке (высаливание) [7].

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись образцы жестких волокнистых материалов на основе поликристаллических дискретных оксидалюминиевых волокон со средним диаметром 1,0 мкм. Образцы получали методом

вакуумного формования водно-волоконистой пульпы. Для проведения комплекса исследований свойств материала были изготовлены образцы в виде блоков размером 100×100×50 мм. В качестве связующего компонента использовали соль алюминия и кремнийорганические соединения в оксидном отношении, соответствующего составу волокон.

Определение среднего значения длины волокна проводили при помощи программы ImageJ по фотографиям отобранных проб пульпы, полученных на оптическом микроскопе.

Определение фазового состава проводили на установке ДРОН-3М фирмы «Буревестник» при комнатной температуре в диапазоне Брэгговских углов 15–70° (2θ) с шагом 0,05 при экспозиции 2 с.

Измерение диаметров волокон проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi SU 8010 при ускоряющем напряжении 15 кВ, предварительно проводилось напыление электропроводящего слоя (Au) в течение 600 секунд при напряжении 220 В и силе тока 5 мА с программным обеспечением для определения значения диаметра.

Микроструктурный анализ образцов волоконистых блоков проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от x100 до x10000. Предварительно образцы волоконистых блоков приклеивались с помощью токопроводящей углеродной ленты к держателям образцов, затем на их поверхность наносили в вакуумной установке для магнетронного напыления Q150R ES слой золота толщиной порядка 30 нм.

Исследование тонкой структуры связующего материала проводили на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi H-800 при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Определение прочности при сжатии до достижения 10% деформации образцов проводили на установке «Instron 5965» со скоростью перемещения траверсы 2 мм/мин по «слабому» направлению – перпендикулярно

преимущественному направлению укладки волокон в процессе высаживания блока из водной пульпы.

Результаты исследований

Прядение аморфных дискретных волокон проводилось методом аэродинамического распыления на сопловой фильере из формовочного раствора с заданными реологическими свойствами, обеспечивающие получение волокон со средним диаметром в диапазоне $0,8 \div 1,2$ мкм и длиной от 10 до 100 мм (рисунок 1).

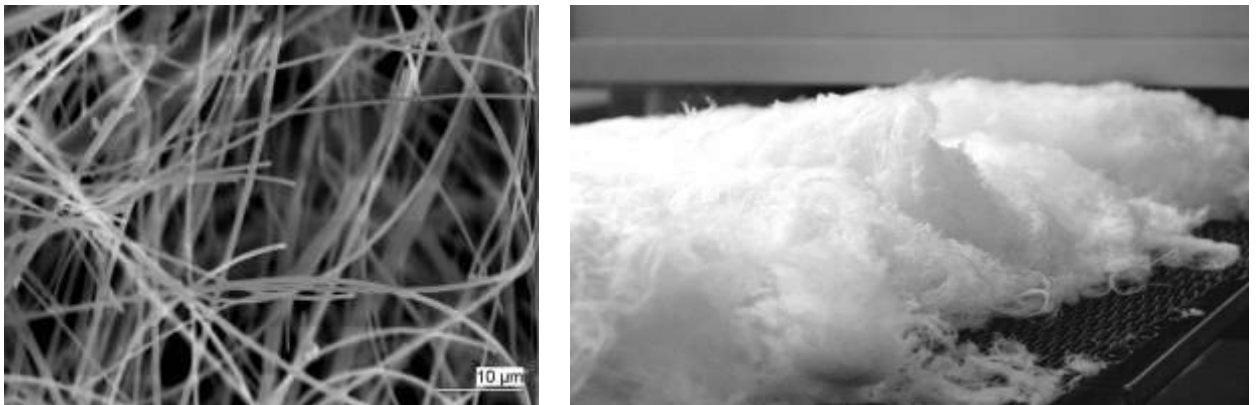


Рис. 1 – Микрофотография СЭМ оксидалюминиевых волокон
и внешний вид волокнистого мата

После многостадийной термообработки гель-волокна преобразуются в волокна, соответствующие составу, представленного на рисунке 2 по результатам рентгенофазового анализа.

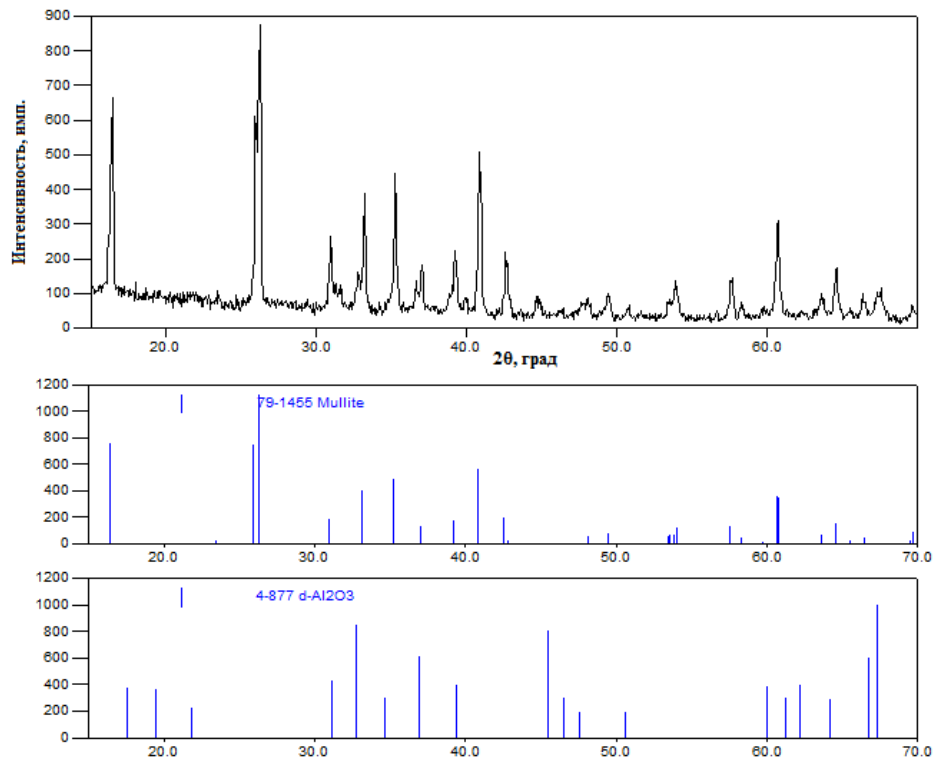


Рис. 2 – Дифрактограмма и штрих-диаграммы обнаруженных фаз оксидалюминиевых волокон

Поликристаллические оксидные волокна являются исходным сырьем для получения высокотемпературных теплоизоляционных и теплозащитных материалов. Как говорилось выше, длина исходных волокон составляет от единицы до десятков сантиметров, что неизбежно приведет к образованию флокул при изготовлении изделий. Для равномерного распределения волокон (гомогенизации) необходимо их разделить на филаменты и диспергировать до определенной степени. Применяют следующие способы диспергирования и гомогенизации волокон: аэродинамическим методом (в воздушной среде) при сохранении высокой степени характеристического отношения (l/d) волокна удается получать низкоплотные рыхловолокнистые материалы, которые могут найти применение в качестве теплозвукоизоляции корпуса летательных аппаратов (ЛА) [8]; методом воздушного барботажа в водной среде возможно получение гибких и сверхгибких высокотемпературных материалов для теплозащиты поверхностей ЛА со сложной геометрией [9–

11]; методом механического диспергирования волокна в водной среде получают жесткие плиты для теплозащиты корпуса и деталей ЛА [12–14].

В нашем случае для получения жесткого волокнистого каркаса водно-волокнистую пульпу гомогенизировали путем механического диспергирования поликристаллических дискретных волокон в водной среде при определенном соотношении твердого к жидкому в течение заданного времени, обеспечивающих гомогенное состояние водно-волокнистой пульпы и характеристическое отношение (l/d) волокна в среднем на уровне 70 (рисунок 3), которое позволяет получить заготовку в виде волокнистого блока заданной плотности.

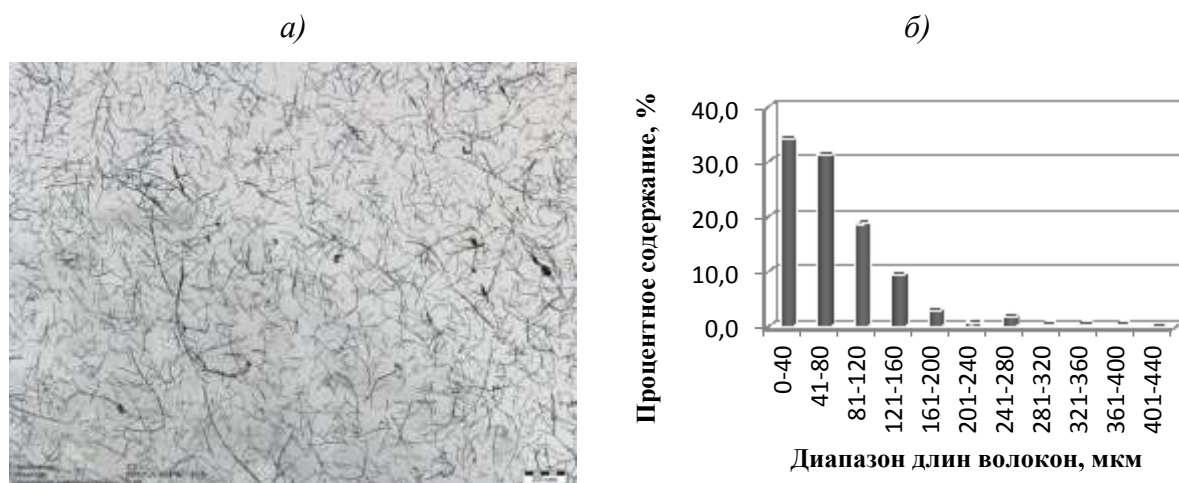


Рис. 3 – Макрофотография пробы водно-волокнистой пульпы (а) и гистограмма распределения длин волокон в пульпе (б)

После вакуумного формования водно-волокнистой пульпы и максимального удаления водной среды волокнистый блок высушивали до постоянной массы. Далее заготовку пропитывали связующим компонентом, затем при определенных условиях проводилось термическое гелирование связующего в объеме волокнистого блока с последующим старением геля. В процессе температурного воздействия на водно-спиртовой раствор прекурсоров, в растворе протекают реакции гидролиза кремнийорганических соединений, поликонденсации, образования донорно-акцепторных и водородных связей между молекулами прекурсоров. Протекание указанных

процессов приводят к формированию пространственной гелевой структуры в волокнистом каркасе и фиксации структуры. В отличие от несвязанных пространственных структур связующего, гель-связующее не подвержено процессам миграции в каркасе под действием градиентных факторов. На рисунке 4 представлены фотографии гелированного связующего.



Рис. 4 – Фотография гелированного связующего до (а) и после (б) низкотемпературной обработки

После низкотемпературной обработки с целью удаления растворителей и закрепления связующего на поверхности волокон и в узлах их пересечения, проводился высокотемпературный обжиг с целью образования жесткого волокнистого каркаса.

Характер распределения связующего в волокнистом каркасе визуально представлен на изображениях растровой электронной микроскопии, также представлено изображение исходного волокнистого блока, содержащего лишь органическое связующее, которое при последующей термообработке пропитанного образца разрушает (рисунок 5).

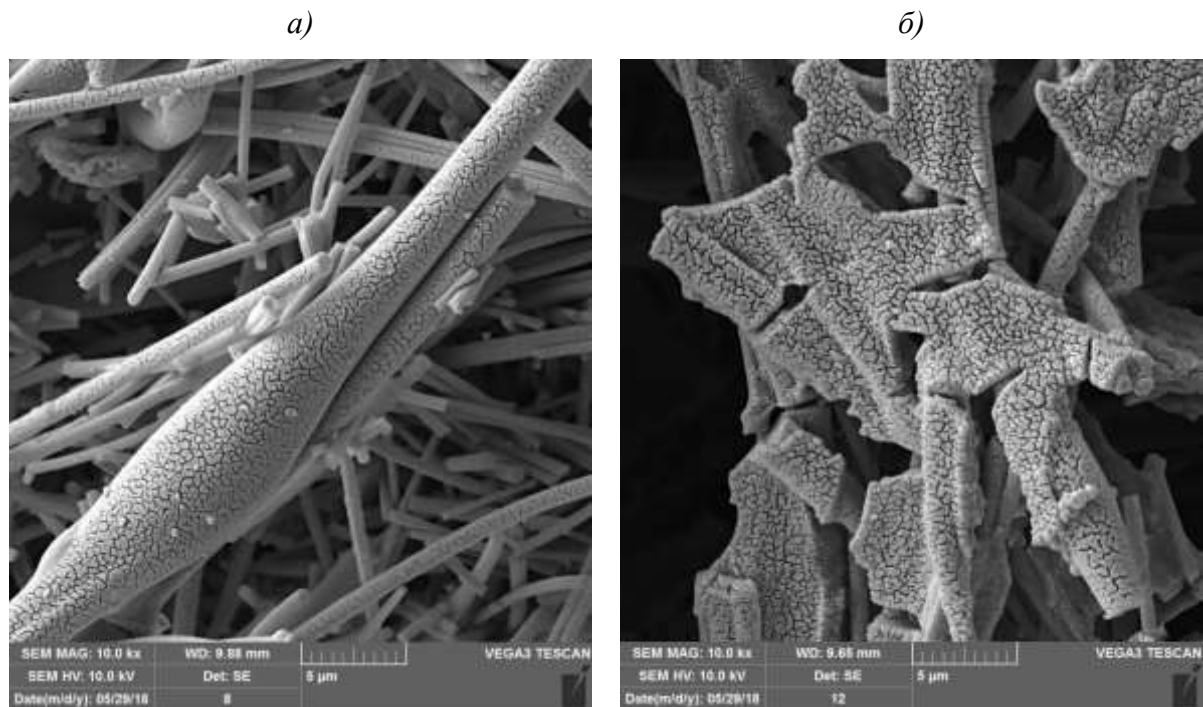


Рис. 5 – Изображения РЭМ исходного волокнистого блока (а) и пропитанного неорганическим связующим после высокотемпературной обработки (б)

По идентичному режиму обжига образца высокотемпературной обработке подвергли пробу связующего для исследования тонкой структуры (рисунок б), сформированной в процессе обжига.

Электронная микроскопия образцов связующего, обожженного по режиму обжига материала, показал, что структура является композиционной и состоит из вытянутых зерен муллита и зерен корунда, имеющих характерный для октаэдрических кристаллов вид. Зерна корунда обладают высокой степенью полидисперсности – размер кристаллитов варьируется от 35 нм до 900 нм. Зерна компонентов равномерно распределены между собой и образуют единую композиционную структуру.

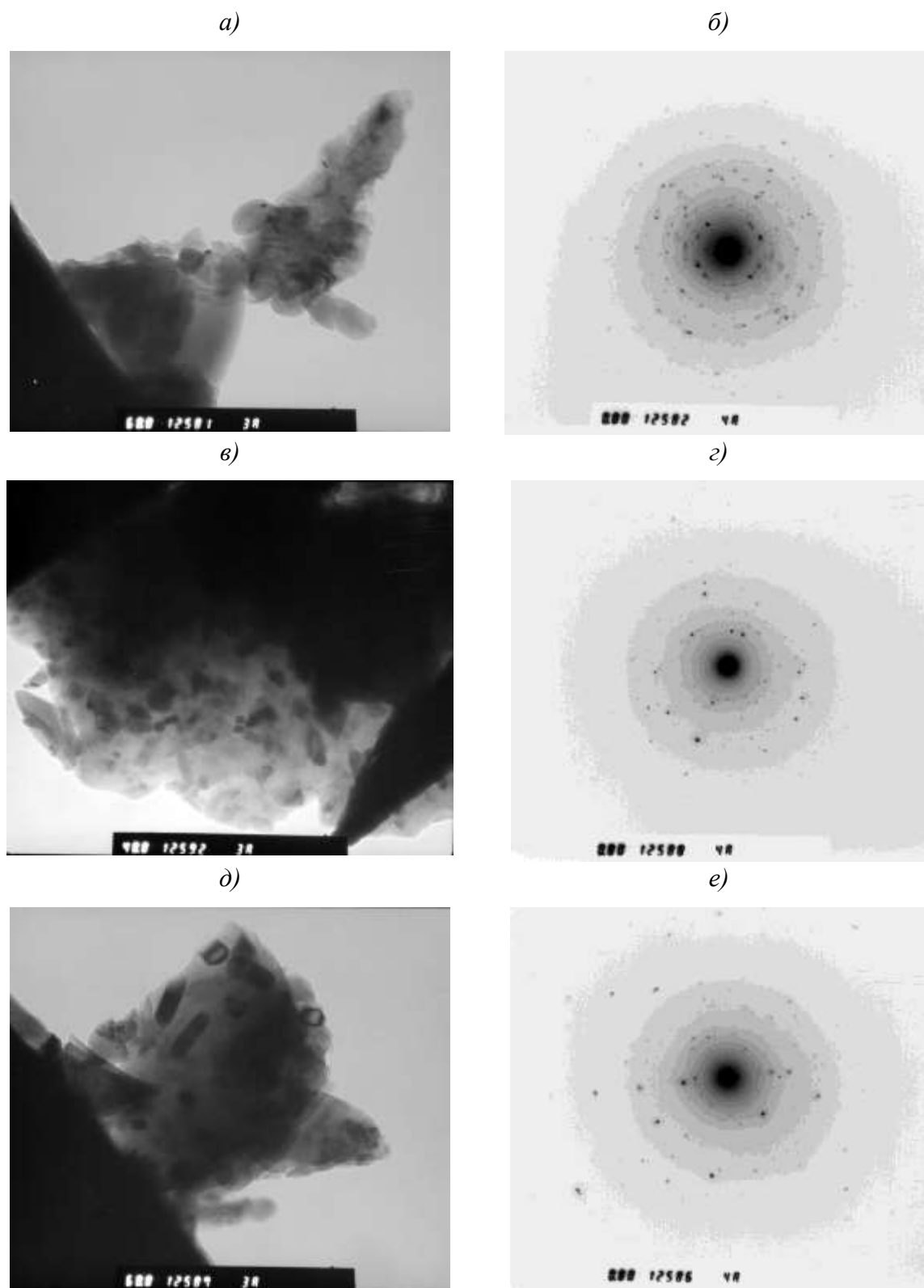


Рис. 6 – Тонкая структура связующего после высокотемпературной обработки (1350°C): *а, в, д* – микрофотографии структурных фрагментов; *б, г, е* – дифракции электронов от структурных фрагментов (электронограммы)

Электроннографический анализ свидетельствует о наличии областей с малым размером кристаллитов, которые формируют дифракционные рефлексы, располагающиеся на концентрических кольцах. Кроме того существуют области, образующие разупорядоченные отдельно расположенные рефлексы, от кристаллитов сравнительно крупных размеров, как правило, сочетающиеся с упорядоченными рефлексами, лежащими на линиях от крупных кристаллов. Таким образом, электроннографический анализ подтверждает полидисперсный характер композиционной структуры связующего.

Развитие тонкой структуры в процессе эксплуатации материала также отслеживали при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Жесткие волокнистые каркасы на основе муллитокорундовых волокон имеют температуру эксплуатации свыше 1600°C , время выдержки материала выбрали 1 час.

Сравнение представленных на рисунке 7 фотографий и электронограмм зернистой структуры образцов связующего с фотографиями и электронограммами, представленными на рисунке 6 доказывает температурную стабильность структуры применяемого связующего. Зерна муллита визуализируются в меньшей степени по причине спекания материала. Размер кристаллитов становится больше и составляет 170 до 1200 нм. В целом структурные изменения в материале не являются существенными и можно говорить о термической стабильности структуры.

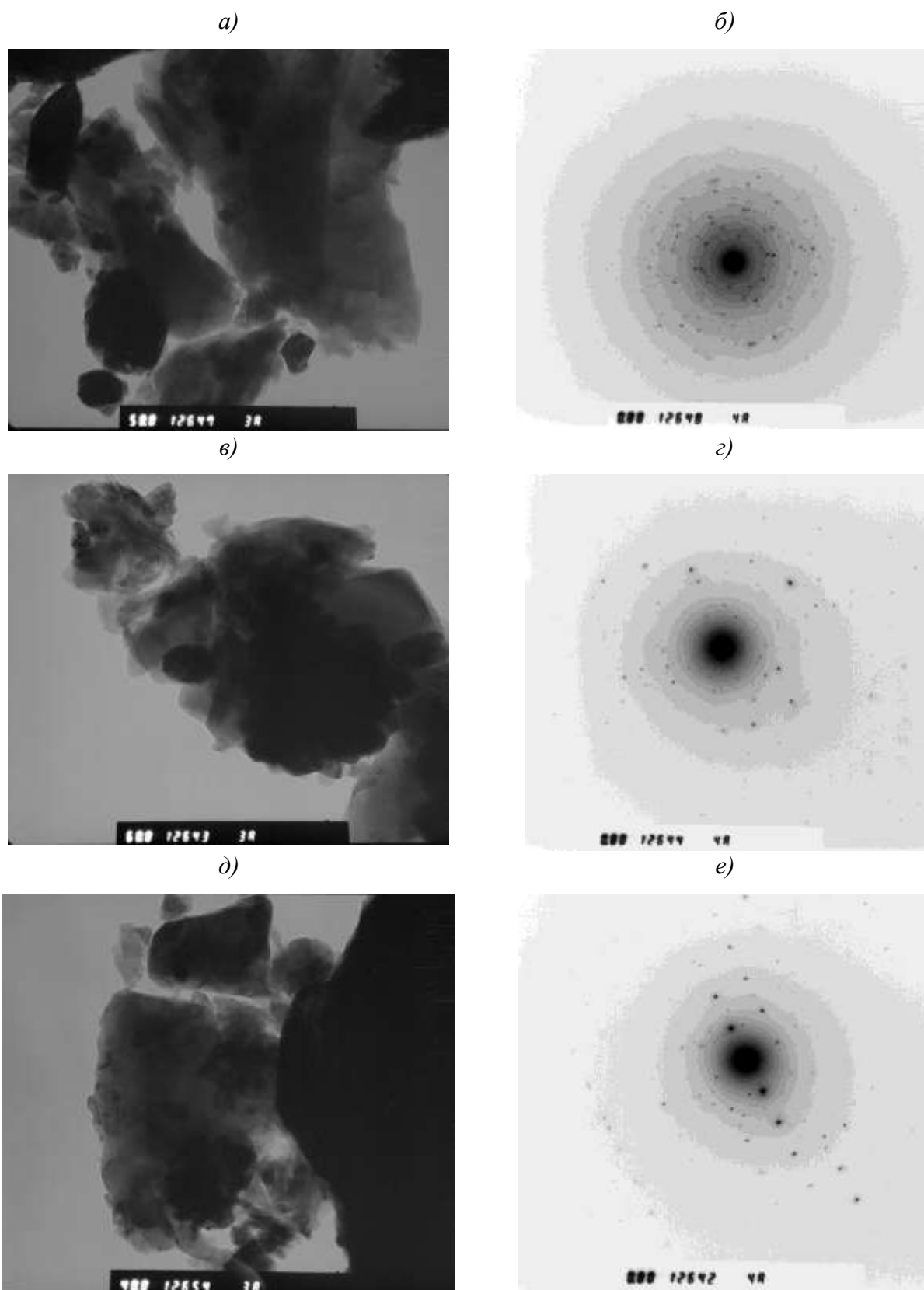


Рис. 7 – Тонкая структура связующего после высокотемпературной обработки (1600°C): *a*, *б*, *д* – микрофотографии структурных фрагментов; *б*, *з*, *е* – дифракции электронов от структурных фрагментов (электронограммы)

Для определения однородности распределения прочности и плотности по объему материала, каждый блок разрезали на 32 образца размером примерно $20 \times 20 \times 20$ мм, каждый из образцов маркировали для однозначного определения его расположения в блоке.

Средняя плотность образца по 32 замерам составила $0,32 \text{ г/см}^3$, при этом коэффициент вариации составил $5,05\%$, средняя прочность при 10% сжатии составила $0,359 \text{ МПа}$, коэффициент вариации составил $6,77\%$. Отношение минимального полученного значения плотности к максимальному составляет $1,15$, для прочности такое же соотношение составляет $1,26$. Гистограмма распределения по плотности и прочности образцов блоков приведена на рисунках 8 и 9 соответственно.

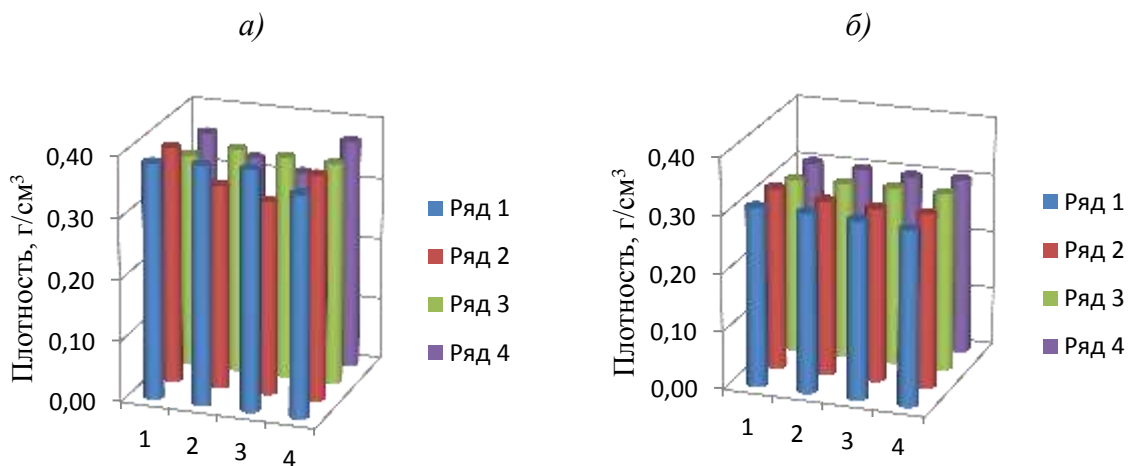


Рис. 8 – Гистограмма распределения плотности нижней (а) и верхней (б) части волокнистого блока

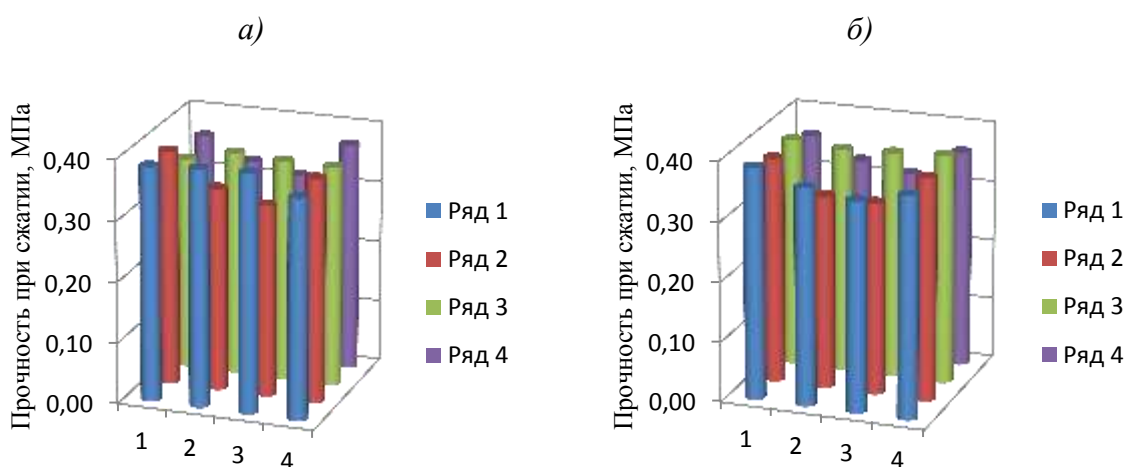


Рис. 9 – Гистограмма распределения прочности при сжатии нижней (а) и верхней (б) части волокнистого блока

Наглядное отображение результатов на данных диаграммах говорит о высокой степени равномерности и равнопрочности по всему объему образца волокнистого блока. Таким образом, была достигнута поставленная цель – повышена равномерность распределения удельной плотности более чем на 10% и прочности более чем на 85%.

Заключение

Впервые был опробован способ фиксации связующих компонентов методом гелирования в объеме волокнистого блока на основе оксидалюминиевых волокон, доказана равномерность их распределения по всему объему жесткого волокнистого каркаса. Показано, что данным способом увеличена изотропия свойств волокнистого материала: равномерность распределения удельной плотности более чем на 10% и прочности более чем на 85%.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на повышение среднего значения прочности на сжатие при 10%-й деформации при сохранении высокого уровня изотропии свойств материала.

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 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения. // Редкие земли. 2014. №3.1 С. 813
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.

4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность, 2014. №4. С. 28–29.
5. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 380–386.
6. Bespalov A.S., Buznik V.M., Grashchenkov D.V., Nikitin L.N., Chashchin I.S., Ivanov V.K., Lebed V.O. Hydrophobization of porous ceramic materials using supercritical carbon dioxide // Inorganic Materials. 2016. Т. 52. № 4. С. 386–392.
7. Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Платонов М.М., Юрков Г.Ю. Обзор композиционных материалов, сочетающих звукозащитные и радиозащитные свойства // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4(45). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-60-67.
8. Бабашов В.Г., Басаргин О.В., Луговой А.А., Бутаков В.В. Особенности макроструктуры теплоизоляционных материалов на основе муллитокорундового состава // Стекло и керамика. 2017. № 7. С. 22–28.
9. Babashov V.G., Bespalov A.S., Istomin A.V., Varrik N.M. Heat and sound material prepared using plznt raw material // Refractories and Industrial Ceramics. 2017. Т. 58. № 2. С. 208–213.
10. Гибкий теплозвукоизоляционный волокнистый материал низкой плотности: пат. 2641495 Рос. Федерация. № 2016142842; заявл. 01.11.2016; опубл. Бюл. № 3 с.
11. Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. № 1. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-3-3

12. Ивахненко Ю.А., Кузьмин В.В., Беспалов А.С. Состояние и перспективы развития теплозвукоизоляционных пожаробезопасных материалов // Проблемы безопасности полётов. 2014. №7. С. 27–30.

13. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Максимов В.Г., Бабашов В.Г. Звукотеплоизолирующий материал градиентной структуры ВТИ-22. // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 2 (27). С. 47–49.

14. Бабашов В.Г., Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М., Луговой А.А. Волокнистый градиентный керамический материал // Новости материаловедения. Наука и техника. 2017. № 2 (26). Ст. 03.

15. Максимов В.Г., Бабашов В.Г., Балинова Ю.А. Влияние оксида циркония и морфологии керамики на основе муллита на механические свойства при высоких температурах // Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия. Материалы II научно-технической конференции. 2016. С. 11.

УДК 666.3-121

Материалы на основе карбида кремния с легкоплавкими оксидными добавками

Богданова А.Д.¹; Перевислов С.Н.¹, д.т.н.

Bogdalina1@gmail.com;
perevislov@mail.ru;

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург

Аннотация:

В работе получена высокоплотная керамика на основе SiC, показано влияние оксидных добавок систем Al_2O_3 – Y_2O_3 и MgO – Y_2O_3 – Al_2O_3 на температуру спекания и физико-механические свойства материалов на основе карбида кремния.

Полученные растворным методом материалы системы SiC – Al_2O_3 – Y_2O_3 и SiC – MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3 , в которых оксидная составляющая является добавкой, наносилась на зерна SiC в виде гидроксидов с последующей их термодеструкцией до оксидных форм. Материалы термообработывали методом жидкофазного спекания, на образцах определяли физико-механические свойства. В ходе работы удалось снизить температуру спекания до 1800°C, при этом механические свойства превышают показатели стандартных SiC-материалов на 20–30%.

Ключевые слова:

карбид кремния, эвтектические добавки, жидкофазное спекание

Карбид кремния является перспективным материалом, который обладает уникальными свойствами, такими как высокая прочность и теплопроводность, низкая плотность и КТР, стойкость к расплавам и кислым средам, стойкость к окислению до температур до 1500–1600°C. Комплекс таких свойств позволяет использовать материалы на основе карбида кремния в агрессивных, теплонагруженных средах, а также при работе в экстремальных условиях. Проведенная работа позволяет получить динамически стойкие, высокотемпературные, износостойкие материалы, со значительными показателями механических свойств. Использование оксидных добавок в виде трехкомпонентных соединений позволит снизить температуру спекания, а также получить изделия с высокими механическими и эксплуатационными характеристиками.

Химия водных растворов магния, алюминия и иттрия достаточно хорошо изучена и не требует дополнительных исследований. Известно, что $\text{Mg}(\text{OH})_2$ осаждают щелочами (обычно NaOH) из водных растворов солей магния (нитратов, хлоридов, сульфатов). Осаждение гидроксида магния начинается при $\text{pH}=8,7$, а заканчивается при $\text{pH} = 10,9$. Величина произведения растворимости $\text{PP} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ довольно велика ($-\lg \text{PP} = 11$). Осаждение гидроксида магния водным раствором аммиака происходит не полностью, а в присутствии большого количества солей аммония и вовсе не происходит из-за подавления электролитической диссоциации аммиака. Существует два способа осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – прямой и обратный. При прямом способе осаждения ($\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) осадок получают гидрофобным, при обратном способе осаждения ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{OH}^-$) гидрофильным. Разность в свойствах объясняется тем, что при прямом способе осаждения среда содержит ионы Mg^{2+} , Na^+ и NO_3^- при обратном – Na^+ , OH^- и NO_3^- , что отражается на процессе коагуляции первичного золя $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Гидроксид магния стареет по механизму собирательной рекристаллизации, т.е. укрупнения частиц, что ведет к уменьшению удельной

поверхности. Термодеструкция $Mg(OH)_2$ заканчивается при температуре около $400^\circ C$ образованием MgO .

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ существует в нескольких модификациях. Превращения различных модификаций кристаллических оксидов и гидроксидов алюминия показаны на рисунке 1.

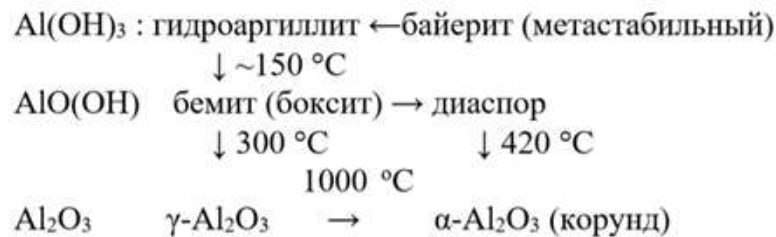


Рис. 1 – Схема превращения различных модификаций кристаллических оксидов и гидроксидов алюминия

При $pH = 4,6 \div 4,8$ происходит начало осаждения гидроксида алюминия. Заканчивается осаждение при показателях $pH = 7,8 \div 8,7$. Такой разброс значений pH полного осаждения гидроксида зависит от природы аниона соли [1]. Произведение растворимости гидроксида алюминия значительно низкое ($-\lg P_P = 32,5$).

Известно, что гидроксид алюминия образует алюминаты со щелочами, а с некоторыми из них (особенно с $Mg(OH)_2$) двойные гидроксиды из чередующихся слоев гидроксида алюминия и магния. В зависимости от величины pH растворов ионы алюминия склонны к образованию гидроксокомплексов. Данный факт может затруднить осаждение.

Об условиях осаждения гидроксида иттрия $Y(OH)_3$ известно, что для получения наиболее чистых осадков гидроксида без примеси основных солей следует использовать соль нитрата иттрия $Y(NO_3)_3$ и осадитель водный раствор аммиака NH_4OH , быстро приливая раствор азотнокислого иттрия к небольшому избытку раствора аммиака и интенсивно перемешивая. На параметр pH начала осаждения $Y(NO_3)_3$ влияет природа аниона соли иттрия. Эта величина располагается в следующей последовательности YCl_3 (6,7) \rightarrow $Y_2(SO_4)_3$ (6,8) \rightarrow $Y(NO_3)_3$ (7,4). Величина произведения растворимости

гидроксида иттрия составляет – $I_{\text{гПП}} \sim 20$. Изучение фазовых равновесий показывает, что при температуре до 400°C устойчивым соединением является $\text{Y}(\text{OH})_3$, в интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$ YOOH , а выше 650°C – Y_2O_3 [2].

Экспериментальная часть

Приведенная выше информация является основой выбора условий осаждения гидроксидов алюминия, иттрия и магния на частицы SiC. В ходе изучения данных сведений выявлено, что ион Mg^{2+} не осаждается водным раствором аммиака в присутствии аммонийных солей, а ионы Al^{3+} и Y^{3+} проблематично полностью осадить раствором NaOH, именно поэтому отсутствует возможность одновременного осаждения ионов Mg^{2+} и Al^{3+} , Y^{3+} в тройной системе $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (MYA).

Для получения смесей составов $\text{SiC--(MgO--Al}_2\text{O}_3)$, $\text{SiC--(Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3)$ и $\text{SiC--(MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3)$ принято решение осажать на одну часть SiC гидроксид магния, используя в качестве осадителя раствор NaOH; на вторую часть порошка SiC гидроксиды алюминия и иттрия, используя раствор NH_4OH .

Полученные осадки промывали, смешивали, приготовив водную суспензию. Система $\text{SiC--Mg}(\text{OH})_2\text{--Al}(\text{OH})_3\text{--Y}(\text{OH})_3$ приготовлена тем же способом, при котором гидроксид магния осаждался на 1/3 часть SiC. Для дисперсной системы $\text{SiC--Y}(\text{OH})_3\text{--Al}(\text{OH})_3$ использовали совместное осаждение ионов Al^{3+} и Y^{3+} водным раствором аммиака. Отметим, что для этой пары ионов в качестве осадителя может использоваться и NaOH [3]. Для осаждения использовали гетерогенный метод [4] – приливая суспензию к осадителю.

Для получения водного раствора необходимо, чтобы соль обладала высокой растворимостью, именно поэтому выбраны нитраты магния, алюминия и иттрия.

Рабочие растворы готовили в пересчете на массовые проценты из солей и дистиллированной воды непосредственно перед проведением процесса

осаждения. Величину pH растворов контролировали универсальным pH-метром. Концентрацию растворов и суспензий SiC выбирали таким образом, чтобы после осаждения и термообработки конечные составы дисперсных систем соответствовали составу (80–95)% SiC + (5–20)% оксидов.

Вероятность равномерного перемешивания шихтовой композиции компонентов SiC, Y₂O₃, Al₂O₃ и MgO крайне мала. Структура стандартных SiC-материалов, полученных жидкофазным спеканием, состоит из отдельных зерен карбида кремния, скрепленных оксидами по углам граней (рис. 2). Прочность и вязкость разрушения такой керамики не высокие. Для получения однородной шихтовой композиции применяли метод соосаждения из раствора солей.

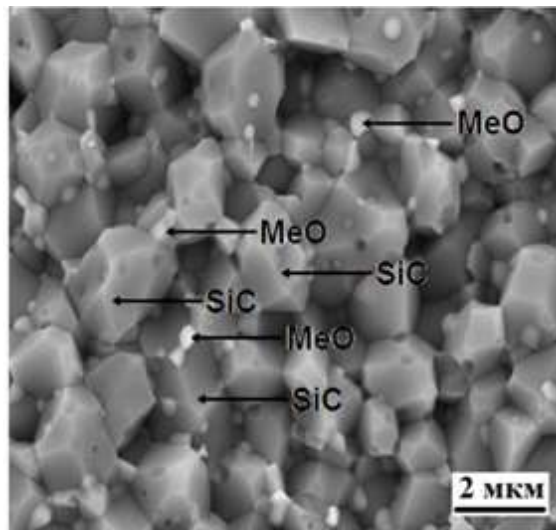


Рис. 2 – Фрактограмма стандартного SiC-материала, полученного жидкофазным спеканием

В работе использовали следующие исходные компоненты:

- порошок α -SiC с размером частиц $d_{0,5} = 0,85$ мкм;
- водный раствор нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- водный раствор нитрата иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- водный раствор нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- осадитель NaOH для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
- осадитель NH_4OH для $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$.

Шихтовые композиции SiC+YAG и SiC+MgA получали методом соосаждения из раствора солей согласно описанной выше технологии. Вид порошка карбида кремния с нанесенным методом соосаждения из раствора солей оксидным покрытием приведен на рисунке 3. Фазовый состав синтезированных порошков YAG и MgA исследовали методом РФА. Материал состава SiC+YAG содержал α -SiC и алюмоиттриевый гранат; материал SiC+MgA содержал α -SiC, YAG и магнезиальную шпинель.

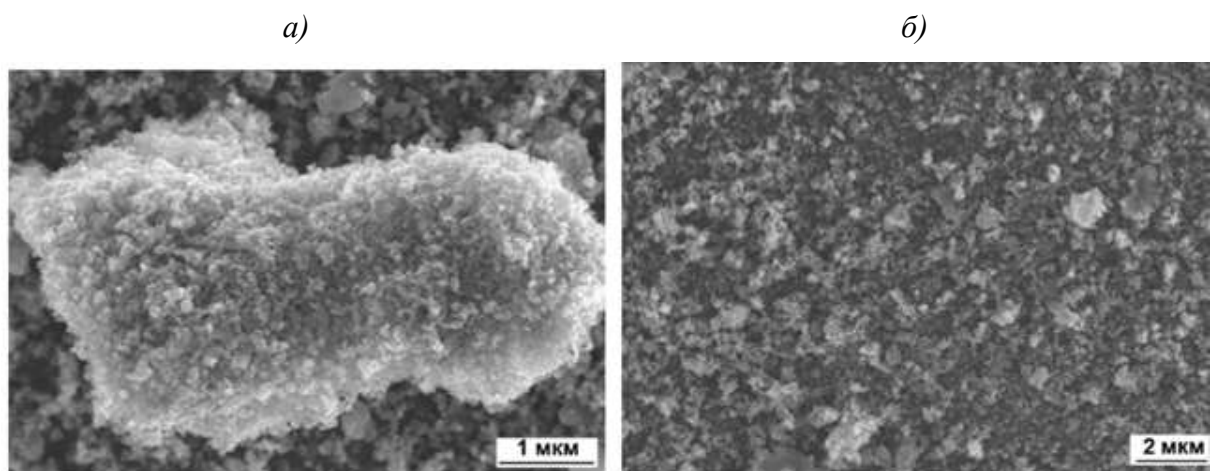


Рис. 3 – Микрофотографии карбида кремния с нанесенным методом соосаждения из раствора солей покрытием из оксидных порошков:
а) единичная частица SiC; б) порошок SiC+MgA

Шихтовые композиции, полученные методом соосаждения из раствора солей, пластифицировали 2% раствором органического связующего и гранулировали, сушили и термообрабатывали в вакуумной печи при температуре 700°C. Для получения пресс порошка SiC–MeO куски дробили в установке КИД–300 и измельчали в шаровой мельнице. Полученный порошок обладал высокой однородностью распределения оксидов на частицах карбида кремния, и высокой дисперсностью полученных оксидов.

Из полученных порошков формовали образцы, размером 6×6×60 мм и спекали в атмосфере Ar при температурах 1930±10°C и 1860±10°C (для SiC-материалов с YAG) и 1860±10°C и 1800±10°C (для SiC-материалов с MgA). На спеченных образцах определяли физико-механические свойства.

Плотность полученных SiC-материалов увеличивается с возрастанием содержания оксидной добавки (таблица 1). Однако, если сравнивать свойства материалов SiC+YAG, спеченных при $1930\pm 10^\circ\text{C}$ и при $1860\pm 10^\circ\text{C}$, видно, что при меньшей температуре процесс спекания полностью завершается. SiC-материалы, спеченные при $1860\pm 10^\circ\text{C}$ (составы 5–8, таблица 1), более плотные, с минимальной пористостью. Процессы массопереноса при меньшей температуре более замедленны, что определяет меньший размер зерен SiC у материала, спеченного при $1860\pm 10^\circ\text{C}$. Материал включает мелкие зерна SiC, связанные тонкими прослойками оксидов, что характеризует высокий уровень физико-механических свойств. С возрастанием содержания оксидов в составе материала снижается его пористость. Минимальная пористость зафиксирована у SiC состава 8 ($\Pi = 0,5\pm 0,1\%$) при плотности $\rho_{\text{отн}} = 99,3\pm 0,2\%$ [5]. Высокая плотность и низкая пористость объясняются малой потерей массы SiC, спеченного при $1860\pm 10^\circ\text{C}$. Для SiC, при спекании на 70°C ниже в 2 раза уменьшается потеря массы. С возрастанием содержания оксидов от 5% мас. до 20% мас. в 2,0–2,5 раза увеличивается потеря массы, в основном из-за взаимодействия SiC с MeO с образованием летучих компонентов. Оптимальными значениями усадки стандартного SiC является 20–21%. Керамика SiC–YAG, спеченная при $1860\pm 10^\circ\text{C}$, в зависимости от количества оксидов показала усадку от 20% (для SiC, состава 5) до 21% (для SiC, состава 8).

Таблица 1

Физические свойства жидкофазно-спеченных SiC-материалов

Состав	Температура спекания $T_{сп} \pm 10, ^\circ\text{C}$	Количество оксидов, %	№ состава	Относительная плотность $\rho_{отн} \pm 0,2, \%$	Пористость $P \pm 0,1, \%$	Размер зерна SiC $d_{0,5} \pm 0,1, \text{мкм}$
SiC+YAG	1930	5	1	93,2	6,7	1,5
		10	2	96,5	3,7	2,0
		15	3	97,8	2,1	2,8
		20	4	98,1	1,8	3,1
	1860	5	5	97,3	2,5	1,4
		10	6	98,4	1,8	1,8
		15	7	99,0	1,1	2,5
SiC+MYA	1860	20	8	99,3	0,5	3,0
		5	9	94,0	6,0	1,5
		10	10	98,8	1,4	1,3
		15	11	99,1	1,1	1,4
	1800	20	12	99,1	1,0	2,0
		5	13	98,0	1,8	1,1
		10	14	99,0	0,8	1,3
		15	15	99,5	0,4	1,6
		20	16	99,5	0,3	1,9

У материалов с низкой пористостью зафиксированы высокие значения модуля упругости. При возрастании плотности и уменьшении пористости модуль упругости растет до критического значения, когда высокое содержание оксидов в материале с низким значением $E_{упр}$ является главным показателем, после чего значение модуля упругости падает (рис. 4). Максимальные значения модуля упругости (420 ± 10 ГПа) достигнуты на SiC-материале с 15% мас. YAG, спеченном при $1860 \pm 10^\circ\text{C}$ (состав 7).

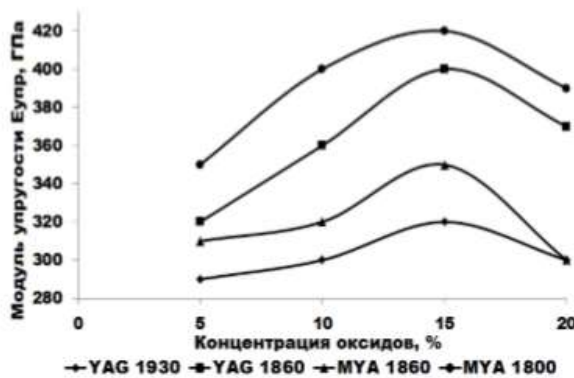


Рис. 4 – Зависимости модуля упругости SiC-материала, полученного жидкофазным спеканием от концентрации оксидов: YAG ($t_{сп} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1800^\circ\text{C}$)

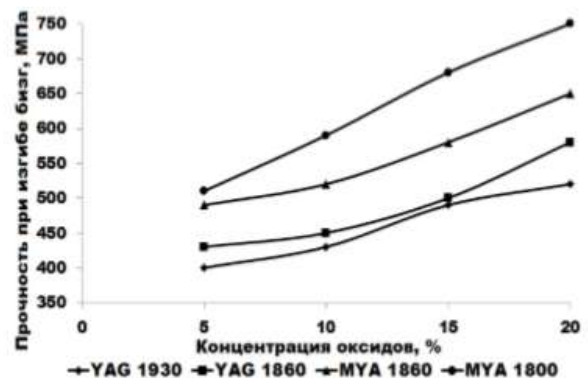


Рис. 5 – Зависимости прочности при изгибе SiC-материала, полученного жидкофазным спеканием от концентрации оксидов: YAG ($t_{сп} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1800^\circ\text{C}$)

Прочность SiC при увеличении содержания оксидов монотонно возрастает. Максимальная прочность при изгибе достигнута на SiC-материале с добавкой 15% мас. YAG (состав 8) – $\sigma_{\text{изг}} = 570 \pm 20$ МПа (рис. 5). Сравнивая полученный результат со значениями стандартного SiC, можно отметить повышение $\sigma_{\text{изг}}$ на 80 МПа. Коэффициент трещиностойкости K_{IC} является одним из главных характеристик конструкционных материалов. Его значения напрямую зависят от качества материала (высоких показателей $E_{\text{упр}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$). Максимальный K_{IC} зафиксирован у материала с 15% мас. YAG. Дальнейшее увеличение содержания оксидов приводит к плавному снижению трещиностойкости. Зависимости твердости имеют линейный характер с убыванием при увеличении количества оксидов в материале. При 5% мас. содержании YAG $HV = 22,0 \pm 0,2$ ГПа, что на 1,4 ГПа выше показателей твердости стандартного SiC. Высокая твердость обеспечивается однородной структурой SiC материала, где основой являются зерна SiC (составляющие основной вклад в значение HV), скрепленные тонкими прослойками оксидов. Представленные на рисунке 3 микроструктуры SiC, характеризуются наличием мелких зерен, что подтверждают данные проведенного анализа определения размера зерен SiC (таблица 1).

Для материала SiC+MYA прослеживаются аналогичные зависимости свойств. Максимальный уровень свойств зафиксирован у SiC-материала, спеченного при меньшей температуре 1800°C (таблица 1) – $\rho_{\text{отн}} = 99,5 \pm 0,2\%$ и $P = 0,3 \pm 0,1\%$ (для SiC+20% мас. MYA); $\rho_{\text{отн}} = 98,0 \pm 0,2\%$ и $P = 1,8 \pm 0,1\%$ (для SiC+5% мас. MYA). Стандартные SiC-материалы, спеченные при 1860°C показали худшие значения – $\rho_{\text{отн}} = 99,1 \pm 0,2\%$ и $P = 1,0 \pm 0,1\%$ (для SiC+20% мас. MYA); $\rho_{\text{отн}} = 94,0 \pm 0,2\%$ и $P = 6,0 \pm 0,1\%$ (для SiC+5% мас. MYA). Низкая потеря массы материала SiC–MYA, высокая плотность и низкая пористость (таблица 1) определяют высокий уровень механических свойств. Модуль упругости SiC достигает значений $E_{\text{упр}} = 410 \pm 20$ ГПа, что на 15% выше значений $E_{\text{упр}}$ стандартного материала – $E_{\text{упр}} = 350 \pm 20$ ГПа. Прочность при

изгибе состава 16 достигает значений $\sigma_{изг} = 740 \pm 10$ МПа, что в 2,5 раз выше $\sigma_{изг}$, полученного при аналогичных технологических условиях стандартного SiC и на 10% выше $\sigma_{изг}$ материала SiC+MYA, спеченного при более высокой температуре 1860°C.

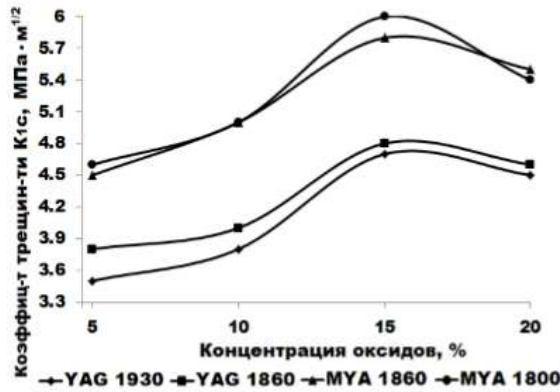


Рис. 6 – Зависимости коэффициента трещиностойкости SiC-материала, полученного жидкофазным спеканием от концентрации оксидов: YAG ($t_{сп} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1800^\circ\text{C}$)

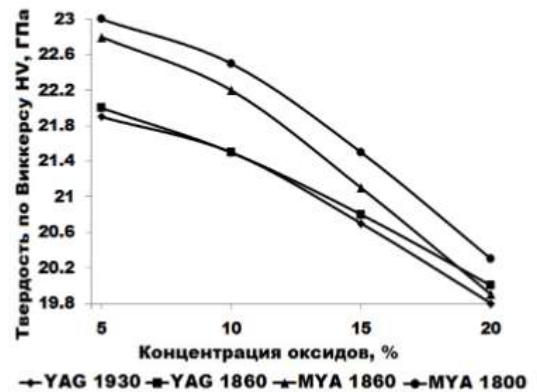


Рис. 7 – Зависимости твердости по Виккерсу SiC-материала, полученного жидкофазным спеканием от концентрации оксидов: YAG ($t_{сп} = 1930^\circ\text{C}$); YAG ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1860^\circ\text{C}$); MYA ($t_{сп} = 1800^\circ\text{C}$)

Максимальные значения коэффициента трещиностойкости зафиксированы у материала SiC+MYA (состав 15) – $K_{1с} = 6,0 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2} (рис. 6). Значения $K_{1с}$ материала SiC+MYA в 1,5 раза выше $K_{1с}$ материала SiC+YAG (состав 7) и в 2,5 раза выше стандартного SiC, спеченного при температуре 1800°C. Твердость полученных материалов ($HV = 23,0 \pm 0,2$ ГПа, рис. 7) также, как и для SiC+YAG, монотонно убывает с увеличением содержания оксидов.

Выводы

Проведенные эксперименты по спеканию SiC-материалов из шихтового композиционного порошка SiC–MeO, полученного методом соосаждения из раствора солей позволили сделать следующие результаты:

1) в процессе работы удалось снизить температуру спекания SiC-материалов до 1800°C (для SiC с добавкой MYA) при высоком качестве получаемой продукции ($\rho_{отн} = 99,5 \pm 0,2\%$; $\Pi = 0,1 \pm 0,1\%$);

2) полученные материалы обладают высоким уровнем механических свойств ($E_{\text{упр}} = 410 \pm 20$ ГПа; $\sigma_{\text{изг}} = 680 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 6,0 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 21,5 \pm 0,2$ ГПа), превышающим некоторые показатели свойств стандартных SiC на 20–30%;

3) показана возможность снижения количества оксидной активирующей добавки до 5% мас. при сохранении высокого уровня механических свойств ($E_{\text{упр}} = 350 \pm 20$ ГПа; $\sigma_{\text{изг}} = 510 \pm 10$ МПа; $K_{IC} = 4,6 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}; $HV = 23,0 \pm 0,2$ ГПа).

В дальнейшей работе планируется использование добавок эвтектического состава: TiO₂–CaO ($T_{\text{эвт}} = 1460^\circ\text{C}$), CaO–MgO ($T_{\text{эвт}} = 1350^\circ\text{C}$), TiO₂–MnO ($T_{\text{эвт}} = 1290^\circ\text{C}$). Основное преимущество данных смесей перед MgO–Al₂O₃–Y₂O₃, температура плавления которой $T_{\text{эвт}} = 1775^\circ\text{C}$, в более низкой температуре плавления, что позволит снизить температуру спекания SiC-материалов, уменьшить испарение оксидов и, как следствие, получить материалы с высоким уровнем механических характеристик.

Работа выполнена в соответствии с научным проектом, тематики научных исследований, включенных в план научных работ образовательных организаций высшего образования Минобрнауки, проект 2019-0875.

Литература

1. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А.К. Запольский, А.А. Баран // Л.: «Химия». 1987. – 198 с.
2. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов / В.П. Чалый // Киев: «Наукова думка». 1972. – 372 с.
3. Мусакин А.П. Таблицы и схемы аналитической химии / А.П. Мусакин // Л. «Химия». 1971. – 125 с.
4. Вассерман Н.М. Химическое осаждение из растворов / Н.М. Вассерман // Л.: «Химия». 1972. – 192 с.

5. Перевислов, С.Н. Микроструктура и механические свойства LPSSiC материалов с высокодисперсной спекающей добавкой / С.Н. Перевислов, И.Б. Пантелеев, А.П. Шевчик, М.В. Томкович // Новые огнеупоры. 2017. № 10. С. 27–32.

УДК 621.793.18

**Исследование тепловых процессов на подложке
при магнетронном распылении металлической мишени
в среде инертного газа на постоянном токе
и в высокомощном импульсном режиме**

Борзыкин Т.С.¹; Карапец К.И.¹; Карзин В.В.¹; Смирнов В.В.¹

borzykints@gmail.com

¹*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург*

Аннотация:

В работе представлены результаты экспериментального изучения процессов нагрева и охлаждения медной подложки при магнетронном распылении титановой мишени в высокомощном импульсном режиме (HiPIMS) и на постоянном токе (DCMS). Показано различие в процессах нагрева подложки при включенном и выключенном магнетроне. Также показано различие при нагревании подложки в режимах HiPIMS и DCMS.

Ключевые слова:

магнетронное распыление, нагрев подложки, DCMS, HiPIMS

Введение

Тонкопленочные покрытия из проводящих и диэлектрических материалов являются важной частью современной микроэлектроники и электронной техники. В современном мире пленочные структуры применяются в таких отраслях производства, как, медицина, электроника, машино-, авиа- и судостроение и др. Технологии получения тонких пленок сильно различаются между собой. В основе каждой технологии находится конкретный тщательно контролируемый физический или химический процесс. Так, для создания высококачественных тонкопленочных покрытий с заданными параметрами используют метод магнетронного распыления [1, 2]. Существует множество режимов магнетронного распыления. В данной работе рассматриваются два из них: DCMS (Direct Current Magnetron Sputtering) и HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering). Исторически первым из них был DCMS – магнетронной распыление на постоянном токе. Основой данного режима является подача на катод-мишень постоянного напряжения, достаточного для поддержания аномального тлеющего разряда в области зоны распыления.

Режим HiPIMS – высокомошное импульсное магнетронное распыление. В этом режиме на катод, помимо постоянного напряжения, позволяющего поддерживать разряд, подаются короткие высокоамплитудные импульсы напряжения с коэффициентом заполнения ~ 0.05 [3].

При создании тонкопленочных покрытий одним из важных факторов, влияющим на качество покрытий и скорость их напыления, является температура подложки, на которую осаждаются атомы мишени, образующие тонкие пленки. Согласно современным представлениям о росте тонкопленочных покрытий [4] при магнетронном распылении осаждение материала мишени из газовой фазы происходит через промежуточное метастабильное состояние – жидкоподобный слой на поверхности осажденного вещества. Т.е. рост пленок проходит по пути газовая фаза –

жидкоподобный слой – кристаллизованная пленка. Жидкий слой представляет собой слой толщиной в несколько атомов, состоящий из высокоэнергетичных атомов материала мишени с максимальной подвижностью. Таким образом на поверхности тонкопленочного покрытия в процессе его роста существует аморфный слой, физические свойства которого отличаются от твердого тела. Важным для нас является теплопроводность слоя, которая по некоторым оценкам [5] на 8—10 порядков ниже теплопроводности объемного материала, что является причиной высокой температуры жидкоподобного слоя на поверхности конденсации и, следовательно, этот слой обладает высоким уровнем излучения. Так, измеряемая температура подложки отличается от реальной на 200–300°C.

Известно, что учет температуры поверхности, на которой будет происходить рост тонкой пленки, является важной задачей, поскольку от температуры подложки зависят дальнейшие свойства тонкопленочных покрытий, такие как: химический состав, морфология поверхности, время осаждения и т.д. Т.е. определение реальной температуры, при которой происходит рост пленки, является важной задачей, рассмотрение которой позволит улучшить качество получаемых покрытий.

Таким образом, основной задачей работы является выяснение температурных факторов роста тонкопленочных покрытий при использовании медной подложки и выяснение основных отличий между режимами DCMS и HiPIMS в процессе нагревания подложки.

Описание оборудования и общие технологические параметры

Для выполнения эксперимента была использована установка, позволяющая исследовать процессы магнетронного распыления. Вакуумная система представляла собой систему вакуумной откачки типа УВН-71. Откачка выполнялась с помощью механического насоса 2НВР-5Д с номинальной быстротой действия $0.0055 \text{ м}^3/\text{с}$ и паромасляного

диффузионного насоса НВДМ-250 с номинальной быстротой действия 2.4 м³/с. Объем вакуумной камеры составлял ~ 0,1 м³. Давление остаточных газов в камере не превышало $3 \cdot 10^{-5}$ Торр. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон с чистотой 99.998%. В качестве материала мишени был выбран титан с чистотой 99.99%. В качестве источника питания магнетрона используется APEL-M-5PDC. Диапазон регулирования рабочего напряжения составляет 400–1000 В; среднего тока 0,1–5 А. Так же прибор позволяет работать в однополярном импульсном режиме с частотой от 0.1 до 100 кГц и коэффициентом заполнения от 0.01 до 0.8%.

Площадь эрозии мишени составляет 42.2 см². Распыление проводилось в среде аргона при давлении 0.5 мТорр и плотности тока 60 мА/см². Плотность средней мощности разряда составила 28 Вт/см². В качестве подложки использовался термопарный датчик, чувствительным элементом которого служила пластина из бескислородной меди площадью 1 см² и толщиной 2.4 мм, которая была закреплена на спае хромель-копелевой термопары диаметром 0.3 мм. Расстояние от мишени до датчика составило 100 мм.

Методика проведения эксперимента

Основой методики проведения эксперимента и дальнейших расчетов послужила работа [6], в которой рассматривался калориметрический метод измерения тепловых потоков, приходящих и отходящих от подложки в процессе магнетронного распыления медной мишени.

В случае процесса распыления уравнение теплового баланса в наиболее общем виде можно записать следующим образом:

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{dT}{dt}\right)^+ + \left(\frac{dT}{dt}\right)^-, \quad (1)$$

где $\left(\frac{dT}{dt}\right)^+$ и $\left(\frac{dT}{dt}\right)^-$ – потоки тепла, приходящие и отходящие от подложки соответственно.

Также уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dT}{dt} = A - BT^4 - CT, \quad (2)$$

где A – коэффициент, пропорциональный мощности, нагревающей подложку;
 B – коэффициент, пропорциональный излучательной способности подложки;
 C – интегральный коэффициент, пропорциональный теплопроводности элементов вакуумной камеры (плазмообразующего газа, держателя подложки, стенок камеры и т.д.)

Рассматривая процессы охлаждения подложки в случае выключенного магнетрона, можно записать следующее:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)^- = -BT^4 - C^*T. \quad (3)$$

Здесь существенна замена коэффициента C на C^* , говорящая о возможной разнице процессов охлаждения подложки при включенном и выключенном магнетроне.

Расчеты, приведенные авторами работы [6], говорят о том, что при выключении магнетрона, в случае его предварительной работы с максимальной температурой чувствительного элемента около 210°C , исходящее от подложки тепло только на 10% обусловлено процессами излучения. Соответственно, уравнение (3) можно переписать, приняв $B = 0$:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)^- = -C^*T. \quad (4)$$

Тепловые потоки, характеризующие процессы нагревания и охлаждения подложки, можно описать следующими уравнениями:

$$\Phi = \Phi^+ + \Phi^-, \quad (5)$$

$$mc\left(\frac{dT}{dt}\right) = mc\left(\frac{dT}{dt}\right)^+ + mc\left(\frac{dT}{dt}\right)^-, \quad (6)$$

где m – масса подложки, c – удельная теплоемкость подложки.

Стоит отметить, что график, описывающий процесс нагревания подложки, с точностью 99 % можно описать следующим уравнением:

$$T(t) \approx T_\infty[1 - \exp(-\alpha t)], \quad (7)$$

где T_{∞} – предельная температура, α – коэффициент, определяющий скорость нагрева.

Для удобства построения графиков начальная температура была принята равной 0.

Результаты эксперимента

На рисунке 1 изображены графики, соответствующие изменению температуры подложки от времени протекания процесса напыления при различных значениях тока, напряжения и, соответственно, мощности газового разряда.

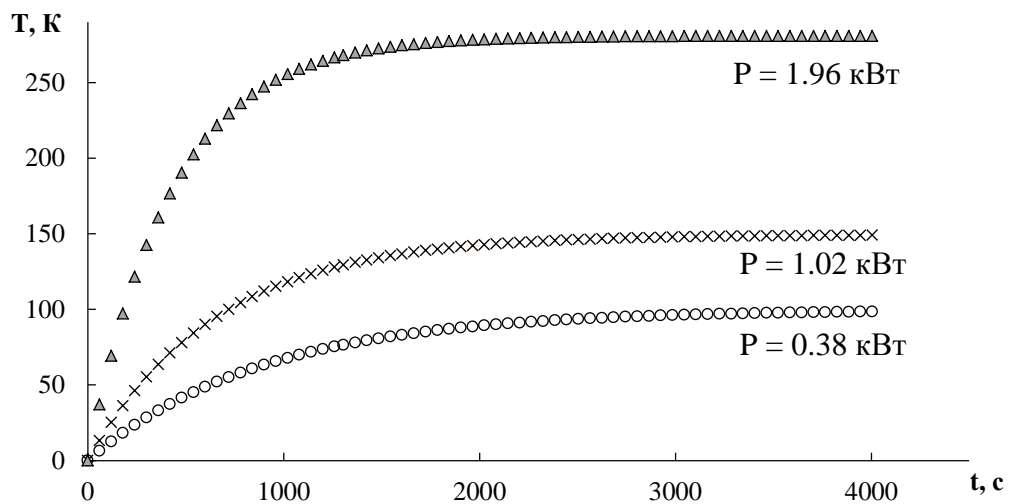


Рис. 1 – Зависимость температуры подложки от времени напыления при магнетронном распылении на постоянном токе

Следующим этапом обработки было получение графиков вида $\frac{dT}{dt} = f(T)$, соответствующих кривым на рисунке 1. Ниже (рисунок 2) приведен график зависимости производной экспериментальных значений для следующих значений разряда: $I_{\text{ср}} = 1$ А; $U_{\text{ср}} = 379$ В; $P_{\text{ср}} = 0.38$ кВт.

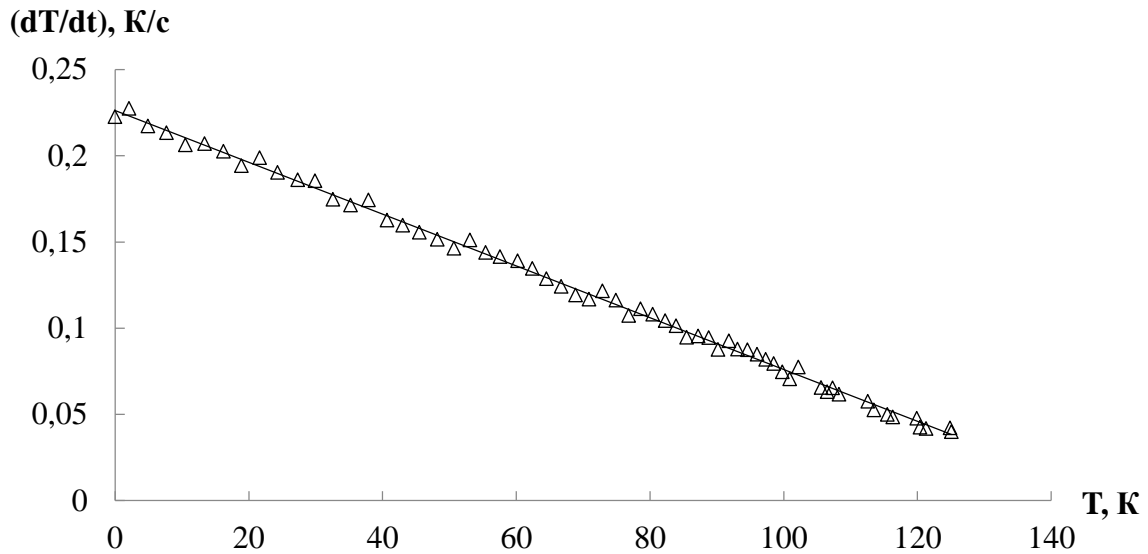


Рис. 2 – Аппроксимация производной экспериментальных данных для следующих параметров разряда: $I = 1$ А, $U = 379$ В, $P = 0.38$ кВт

Аппроксимационная прямая описывается следующим уравнением:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = 0.2217 - 0.0015T.$$

Соответственно, можно записать значения для коэффициентов A и C :
 $A = 0.2217$ К/с; $C = -0.0015$ с⁻¹.

На рисунке 3 представлена кривая охлаждения для случая выключенного магнетрона после его работы в режиме распыления на постоянном токе.

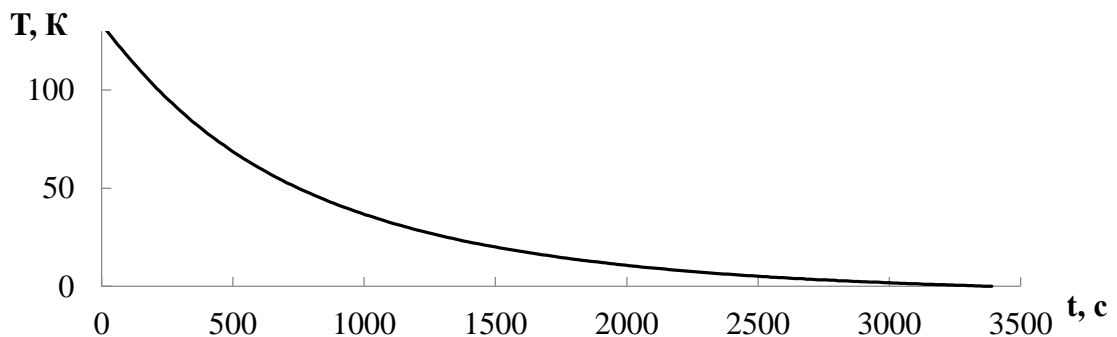


Рис. 3 – Кривая охлаждения подложки

Соответствующий рисунку 3 график производной приведен на рисунке 4.

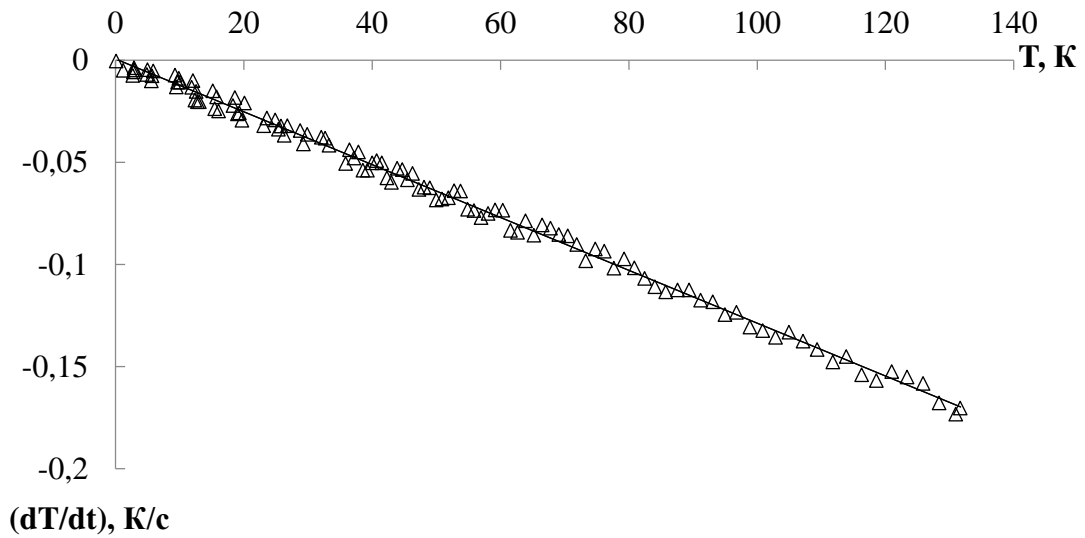


Рис. 4 – Аппроксимация производной экспериментальных данных для охлаждающейся подложки при выключенном магнетроне

Полученная аппроксимационная прямая описывается следующим уравнением:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = -0.0012T.$$

Соответственно, коэффициент $C^* = -0.0012 \text{ c}^{-1}$.

В таблице 1 приведены рассчитанные значения параметров нагрева подложки в случае магнетронного распыления на постоянном токе.

Таблица 1

Рассчитанные параметры нагрева подложки для распыления на постоянном токе

№	p , мТорр	I , А	U , В	P , кВт	T_{∞} , К	α , c^{-1}	A , К/с	C , c^{-1}	Φ_+ , Вт
1	0.5	1.0	379	0.38	99	0.00112	0.1104	0.0011	0.0982
2	0.5	2.5	408	1.02	149	0.00154	0.2217	0.0015	0.1972
3	0.5	4.0	490	1.96	280	0.00236	0.6294	0.0023	0.5598

На рисунке 5 приведены графики, описывающие процесс нагревания подложки в случае магнетронного распыления в режиме HiPIMS. В ходе

эксперимента было получено гораздо больше кривых, нежели приведено на рисунке 4. Ключевым параметром подбора зависимостей было сходство средних мощностей разряда для режима HiPIMS и для приведенного выше режима DCMS.

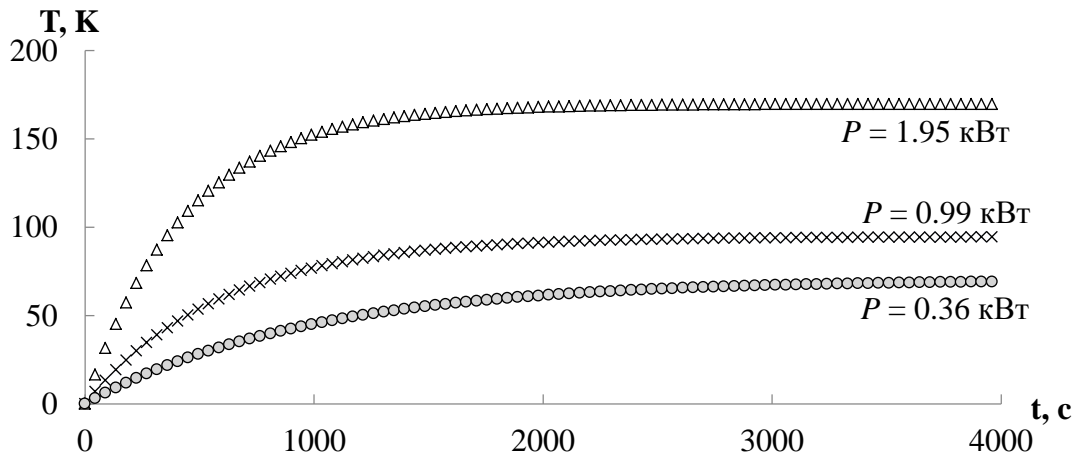


Рис. 5 – Зависимость температуры подложки от времени напыления при магнетронном распылении в режиме HiPIMS

В таблице 2 приведены рассчитанные параметры нагрева подложки для случая магнетронного распыления в режиме HiPIMS.

Таблица 2

Рассчитанные параметры нагрева подложки для распыления в режиме HiPIMS

№	p , мТорр	f , кГц	τ , мкс	U , В	I , А	P , кВт	T_{∞} , К	α , 1/с	A , К/с	C , 1/с	Φ^+ , Вт
1	0.5	1	150	450	0.80	0.36	70	0.0010	0.0719	0.0010	0.0639
2	0.5	0.2	100	700	1.40	0.99	94	0.0017	0.1607	0.0017	0.1429
3	0.5	0.6	50	800	2.44	1.95	169	0.0023	0.3766	0.0022	0.3349

Заключение

Изучая температурные зависимости процесса нагревания подложки в случае магнетронного распыления при постоянном токе можно заметить, что $|C| > |C^*|$. Это говорит о том, что охлаждение подложки при включенном магнетроне происходит более интенсивно, нежели при выключенном. Как уже говорилось ранее, возможной причиной такого явления служит образование жидкоподобного слоя на поверхности конденсации пленки.

Иными словами, рост пленки из газовой фазы происходит через метастабильное состояние, существование которого прекращается при выключении магнетрона и прекращении процесса распыления. Очевидно, более интенсивное охлаждение подложки при включенном магнетроне будет происходить за счет излучения энергии с поверхности конденсации. При выключении магнетрона жидкоподобный слой быстро кристаллизуется и практически полностью исключает излучение с поверхности пленки.

Сравнивая режимы DCMS и HiPIMS стоит обратить внимание на таблицы 1 и 2, в которых приведены рассчитанные параметры процесса нагревания подложек в соответствующих режимах магнетронного распыления. Рассмотрим, например, процессы распыления, соответствующие мощности газового разряда в 1.95 кВт и 1.96 кВт для режимов HiPIMS и DCMS соответственно. Видно, что при практически одинаковой мощности газового разряда (отличие на 0.51%) рассчитанные значения тепловых потоков, приходящих на подложку отличаются на 40.1%. Данное явление связано со спецификой протекания газового разряда при магнетронном распылении в режиме HiPIMS. Кратковременные импульсы напряжения приводят к ионизации распыленных атомов мишени-катода, что, в свою очередь, уменьшает поток нейтральных частиц с мишени на подложку. Это ведет к уменьшению передаваемой кинетической энергии от них. Следовательно, при использовании технологии HiPIMS можно наносить покрытия на материалы с низкой температурой плавления, такие как композитные пластики и другие полимерные структуры.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (грант 18-32-01063).*

Литература

1. Shaginyan L.R., Britun N.V., Han J.G., Shaginyan V.R. Anomalously high surface temperature induced by condensation of atoms. JETP letters. 2006, vol. 83, № 3, pp. 113–117.
2. Borzykin T.S., Karzin V.V., Ivanov D.A., Lullin Z.G., Reznikov R.I. Investigation of the influence of the parameters of a pulsed power source on the properties of a magnetron's high-power gas discharge. Journal of Physics: Conference Series. vol. 1313, № 1, pp. 012007 (5 p.).
3. Tiron V., Velicu I.-L., Mihăilă U., Popa G. Deposition rate enhancement in HiPIMS through the control of magnetic field and pulse configuration. Surface and Coatings Technology. 2018, vol. 337, pp. 484–491.
4. Шагинян Л.Р. Повышение температуры поверхности конденсации как явление, присущее вакуумным методам осаждения пленок // Л.С. Палатник: «У истоков эры микро- и нанотехнологии». Под ред. Л.Д. ТОВАЖНЯНСКОГО, А.Т. ПУГАЧЕВА, А.Л. ТОПТЫГИНА. Харьков, изд. «Підручник НТУ «ХПИ»», 2011 г., С. 460–472.
5. Shaginyan L.R., Shaginyan V.R., Han J.G. Heating of Condensation Surface during Magnetron Sputtering. European Physical Journal. 2005, vol. 46, pp.335 –342.
6. Shapovalov V.I., Komlev A.E., Bondarenko A.S., Baykov P.B., Karzin V.V. Substrate heating and cooling during magnetron sputtering of copper target. Physics Letters A. 2016, vol. 380, № 7-8, pp. 882–885.

УДК 666.77

**Гибкие теплозащитные материалы
современных летательных аппаратов**

Бучилин Н.В.¹, к.т.н.; Варрик Н.М.¹;

Никитина В.Ю.¹; Бабашов В.Г.¹, к.т.н.

isk11@yandex.ru, bvg1963@yandex.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Настоящая работа посвящена описанию существующих гибких теплозащитных материалов на основе оксидных волокон. Приведена классификация таких материалов, их свойства, а также методы получения.

Ключевые слова:

оксидные волокна, оксидная керамика, теплозащитные материалы, оксид алюминия, защитные покрытия

Введение

Гиперзвуковые летательные аппараты (ГЛА), как пассажирские, так и грузовые, смогут в перспективе преодолевать большие расстояния за короткое время, поэтому разработка новых видов теплозащитных систем необходима не меньше, чем новые конструкции таких аппаратов [1–3]. Высокотемпературные теплозащитные системы в настоящее время представляют собой, как правило, многослойные пакеты, включающие высокопористый слой теплоизоляции и такие компоненты, как связующее, наполнители и покрытия. Современные летательные аппараты используют разные варианты многоразовых систем теплозащитных материалов в зависимости от назначения воздушного судна и местоположения защищаемого объекта. Например, для орбитальных космических аппаратов используют такие теплозащитные материалы, как жесткие керамические плитки и гибкие панели. Вся поверхность орбитального корабля разделена на зоны по уровню воздействующих температур, в каждой зоне используется свое покрытие. В зонах, где температура не превышает 400°C, используют гибкое теплозащитное покрытие многократного применения, представляющее собой войлок с кремнийорганическим эластомером. На участках, где температура поверхности составляет от 400 до 1200°C, применяется многократно используемое плиточное покрытие на основе аморфного кварцевого волокна с добавлением связующего в виде коллоидного оксида кремния. Теплозащитные плитки имеют разный размер и толщину в зависимости от тепловой нагрузки и могут использоваться повторно после послеполетной проверки.

Требования к высокотемпературным теплозащитным системам включают в первую очередь высокие термические свойства, а именно высокую термостойкость и низкий коэффициент теплопроводности; также важны низкая плотность, химическая стойкость, механическая прочность,

упругость и другие эксплуатационные свойства, касающиеся их технологичности и экологической безопасности.

Гибкие теплозащитные системы

Гибкие теплозащитные системы изготовлены, как правило, из волокнистого мата из термостойкого волокна и связующего, и имеют облицовку и защитное покрытие. Волокнистая панель облицована тканью и простегана нитями. Дополнительно на облицовку наносят упрочняющее покрытие. Панели крепятся на корпус с помощью клея или болтов. Такие панели имеют низкую стоимость, их гибкость облегчает установку на криволинейные поверхности. Выбор волокна обусловлен условиями эксплуатации, и, в первую очередь, максимальной рабочей температурой.

Традиционно, для производства самолетной теплоизоляции использовали стекловолно, как дешевый и легкодоступный теплоизоляционный материал. В качестве примера на рисунке 1 представлена гибкая волокнистая теплоизоляция марки Microlite AA Blankets компании John Manville (США), используемая в качестве авиационной звуко- и теплоизоляции. Материал изготовлен из боросиликатного стекла и связующего из термоотверждаемой фенольной смолы с водоотталкивающими свойствами (рисунок 1а). Максимальная температура эксплуатации такого материала не превышает 230°C, что обусловлено наличием легкоплавкого связующего. Материал на рисунке 1б изготовлен также из боросиликатного стекла марки 475, но без использования связующего. Его температура эксплуатации согласно каталогу фирмы составляет 480°C [4].

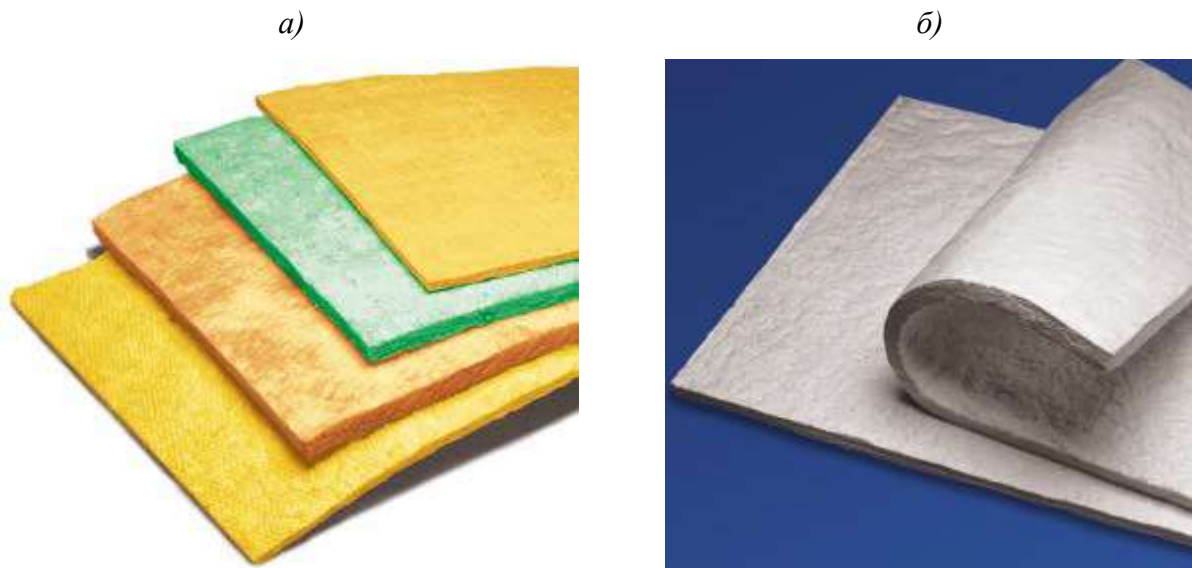


Рис. 1 – Волокнистые панели Microlite AA Blankets компании John Manville (США):
(а) – гибкая панель из стекловолокна со связующим; (б) – гибкая панель из стекловолокна без использования связующего

Однако возрастающие скорости полета и использование более мощных двигателей привели к необходимости повышения температур эксплуатации теплоизоляции и замене волокна и связующего на более термостойкие компоненты. Кроме того, если ранее гибкие волокнистые панели заключали в негерметичные полиэтиленовые оболочки, которые могли бы предотвращать набор конденсированной влаги волокном при перепадах температур, но при этом не препятствовать ее испарению, то по требованиям пожарной безопасности, легкоплавкая внешняя оболочка и строение гибких панелей были доработаны.

В частности, в патенте US 6565040 Johns Manville International Inc., (США) предложена теплозащитная система, один из вариантов которой представлен на рисунке 2. Теплозащитную систему крепят на металлический корпус 1, она имеет несколько слоев волокнистых матов 2, между которыми дополнительно размещают термостойкий материал 4, который содержит отражающий пластинчатый минерал, например, вермикулит, в виде покрытия или составной части тонких тканых или нетканых листов из

органических или стекловолокон. В качестве наружной оболочки используют полиимидную пленку 3 [5].

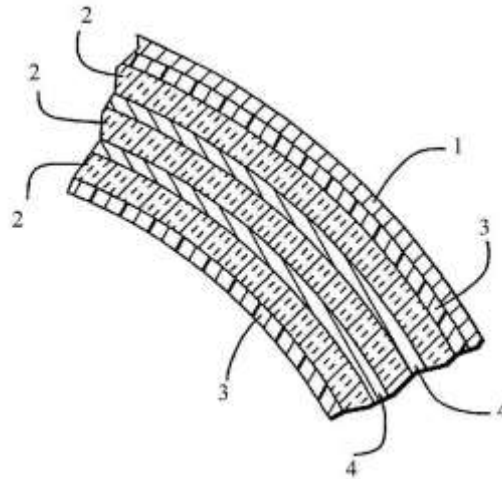


Рис. 2 – Теплоизоляция по патенту US 6565040

Другой охранной документ, патент US 6670291 крупнейшего производителя непрерывных высокотермостойких оксидных волокон и изделий на их основе 3M Innovative Properties Company, (США), предлагает использовать в качестве облицовки гибкого волокнистого теплоизоляционного мата стойкий к воздействию пламени ламинат. Мат включает в себя керамическую или стеклоткань, на обеих сторонах которой с помощью антипирренового связующего приклеена полиимидная или стеклянная сетка. На упрочняющую сетку с помощью связующего приклеена пленка из полимерного материала [6]. Облицованный таким ламинатом теплоизоляционный материал обладает повышенной прочностью и стойкостью к возгоранию согласно авиационным правилам FAR 25.

Теплозащитную систему конструируют под каждое конкретное применение, в зависимости от условий эксплуатации. Например, для серийно выпускаемых самолетов гражданской и транспортной авиации основными требованиями являются малый вес, стойкость к термоциклированию при умеренных температурах и соответствие противопожарным требованиям в

случае возгорания, при низкой стоимости материала. Для таких условий эксплуатации используют недорогие низкоплотные стеклянные, кварцевые и кремнеземные волокна, связующее с добавлением гидрофобизирующих добавок и облицовку с повышенной стойкостью к возгоранию и распространению пламени.

Для многоразовых воздушно-космических аппаратов, имеющих большие размеры и углы атаки, необходимо рассматривать применение разных систем теплозащиты для наветренной и подветренной поверхностей. При эксплуатации теплозащитной системы в условиях воздействия повышенных температур в течение продолжительного времени используют высокотемпературное волокно из муллита, оксида алюминия или циркония для изготовления теплоизоляционного слоя гибкой панели, защитное покрытие на облицовке панели пропитывают высокотемпературным керамическим материалом, стойким до 1600°C, как правило, дополнительно вводят слои материалов, отражающих тепловой поток. В качестве примера совершенствования таких материалов можно привести гибкие теплозащитные системы для шаттлов, разработанные NASA (Ames Research Center) в 1980-е годы.

Базовая модель такой теплозащитной панели представляет собой волокнистый теплоизоляционный мат между слоями керамической ткани. Так, материал AFRSI (Advanced Flexible Reusable Surface Insulation) – гибкий волокнистый материал, состоящий из войлока на основе кварцевого волокна, облицованного кварцевой тканью и простеганного кварцевыми нитями [7]. Этот материал имеет на наружной стороне покрытие, состоящее из керамического композиционного материала на основе оксида кремния, армированного волокном. Гибкая теплозащитная система крепится на обшивку корабля с помощью вулканизирующегося при комнатной температуре клея-герметика. Теплоизоляция AFRSI была разработана центром имени Эймса и производится серийно компаниями Hi Temp

Insulation Inc и Oceaneering Space Systems. На рисунке 3 представлено производство гибкого волокнистого материала AFRSI компанией Hi Temp Insulation Inc [8]. На рисунке 3а показан процесс простегивания гибкого материала между слоями облицовочной ткани с защитным покрытием, на рисунке 3б – размещение простеганного изделия на защищаемом объекте.

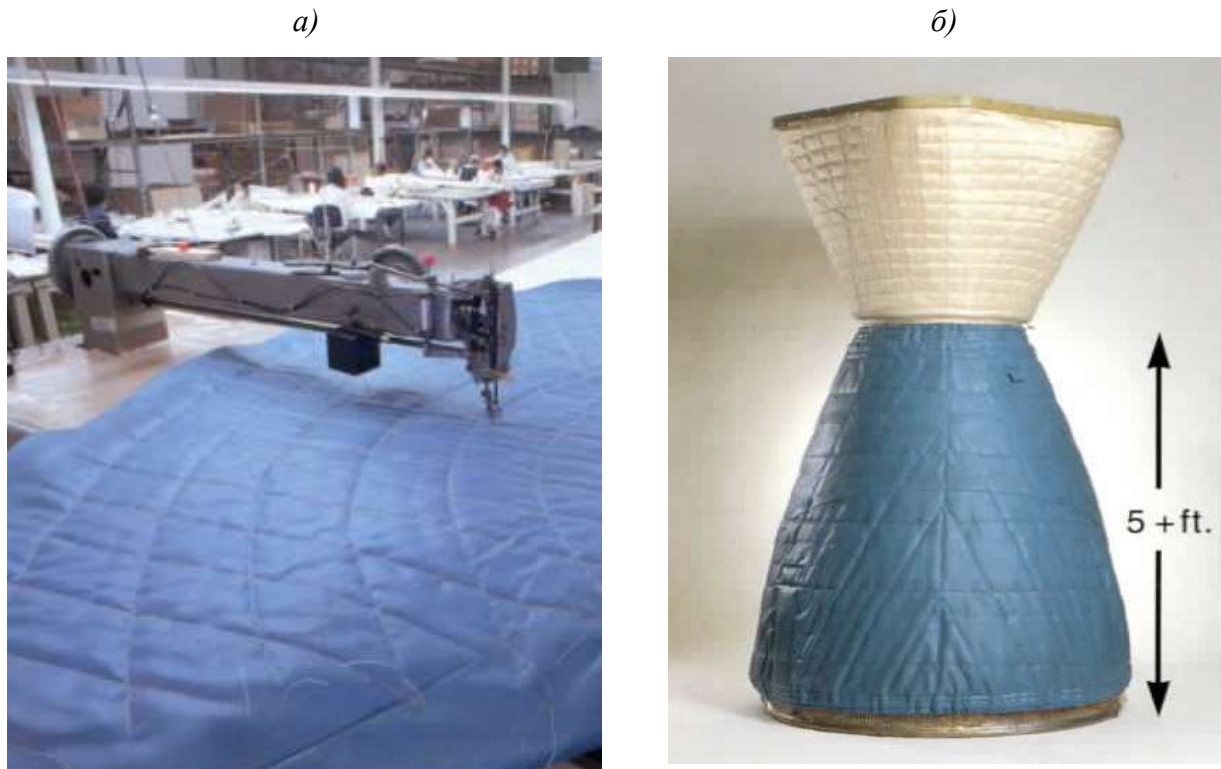


Рис. 3 – Изготовление облицованной защитным материалом теплоизоляции: (а) – простегивание теплоизоляции между защитными слоями; (б) – размещение теплоизоляции на защищаемом объекте [8]

В следующей модификации AFRSI-НТ вместо кварцевого волокна использовали алюмосиликатное волокно, что позволило поднять температуру эксплуатации материала от 760 до 1093°C. Однако из-за хрупкого керамического слоя на поверхности этот материал был чувствительным к разрушению. Стеганая структура AFRSI делает его поверхность шероховатой, что способствует возникновению турбулентных потоков и аэродинамического нагрева. Материал TABI (Tailored Advanced Blanket Insulation) разработан на замену AFRSI и состоит из объемной 3-d ткани, ячейки которой заполнены кварцевым ватином. Для прошивки

используют керамические волокна Nextel на основе оксида алюминия или Nicalon на основе карбида кремния [9].

В настоящее время для высокотемпературного применения используют более дорогостоящие, но гораздо более высокотермостойкие волокна для изготовления гибкой теплоизоляции. На рынок теплоизоляции поступили теплозащитные материалы, выполненные из волокна муллита, оксида алюминия, оксида циркония. Температуры эксплуатации этих волокон намного выше, чем у стеклянных, кварцевых и алюмосиликатных благодаря их тугоплавкости.

Теплоизоляционные материалы на основе волокон оксидов алюминия и циркония разработаны и производятся в США, Японии, Китае, Германии, Великобритании, Франции. Такие волокна получают золь-гель методом из волокнообразующего раствора при комнатной температуре. Хотя этот способ более дорогой, чем получение волокон раздувом расплава, зато он позволяет добиться лучших свойств конечного продукта. Сырые волокна формируют распылением из волокнообразующего раствора прекурсоров, при дальнейшей термообработке сырые волокна превращаются в керамические.

Компания Saffil Ltd, входившая до 1999 г. отдельным подразделением в состав Imperial Chemical Industries (ICI), начала производить короткие волокна состава $Al_2O_3-4\%SiO_2$ под маркой Saffil в 1974 году [10]. В 2011 году компания была приобретена американской корпорацией Unifrax, которая производит ряд теплоизоляционных изделий из этого волокна с рабочими температурами до $1600^\circ C$ [11]. В Японии подразделение Maftec, входящее в Mitsubishi Chemical Corporation, разработало аналогичную продукцию – волокно Maftec муллитового состава [12]. Эта компания, ставшая частью американского холдинга Thermbond Refractory Solutions, производит дискретные волокна, а также гибкие и жесткие теплоизоляционные материалы на их основе. Одно из подразделений компании Denka (Япония), Denka Inorganic Products, разработало и выпускает волокно оксида алюминия

под маркой Denka Alcen и теплозащитные продукты из него [13]. Крупнейшими компаниями по производству дискретного волокна на основе оксидов алюминия и циркония и теплоизоляции из этого волокна являются Unifrax ILLC и Zircar Ceramics Inc. [11, 14].

Гибкая теплоизоляция с плотным наружным покрытием, предназначенная для внешней теплозащиты космического корабля, запатентована немецкой компанией Astrium (US 6497390, Германия) (рисунок 4). Такая теплозащитная система (рисунок 4б) состоит из теплоизоляционного мата 2, крепящегося на поверхность конструкции 1 с помощью связующего 3, покрывного мата 4' и неорганического покрытия 8 на нем, последние два слоя образуют газонепроницаемый слой, предотвращающий проникновение газов в теплоизоляционный мат. Гибкий теплоизоляционный мат выполнен из оксидных волокон. Покрывной мат 4' представляет собой состоящий из нескольких слоев (4-7) материал из волокон Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , заключенных в матрицу из этих же оксидов, либо ткань из волокон карбида кремния в карбидной матрице. Неорганическое покрытие наносят на наружную поверхность покрывного мата. Неорганическое покрытие 8 состоит из связующего, выбранного из группы, содержащей SiOC, SiO_2 , SiC, SiBNC, SiBN₃C, и наполнителя, в качестве которого используют SiB₆, SiC, SiB₂, SiB₃, Si₃N₄, ZrO₂, ZrSiO₄ или их смесь. Слои теплоизоляционной системы 2 и 4' соединяют между собой с помощью адгезивного связующего 9, выбранного из группы, содержащей SiO_2 , Al_2O_3 , SiC, SiOC [15].

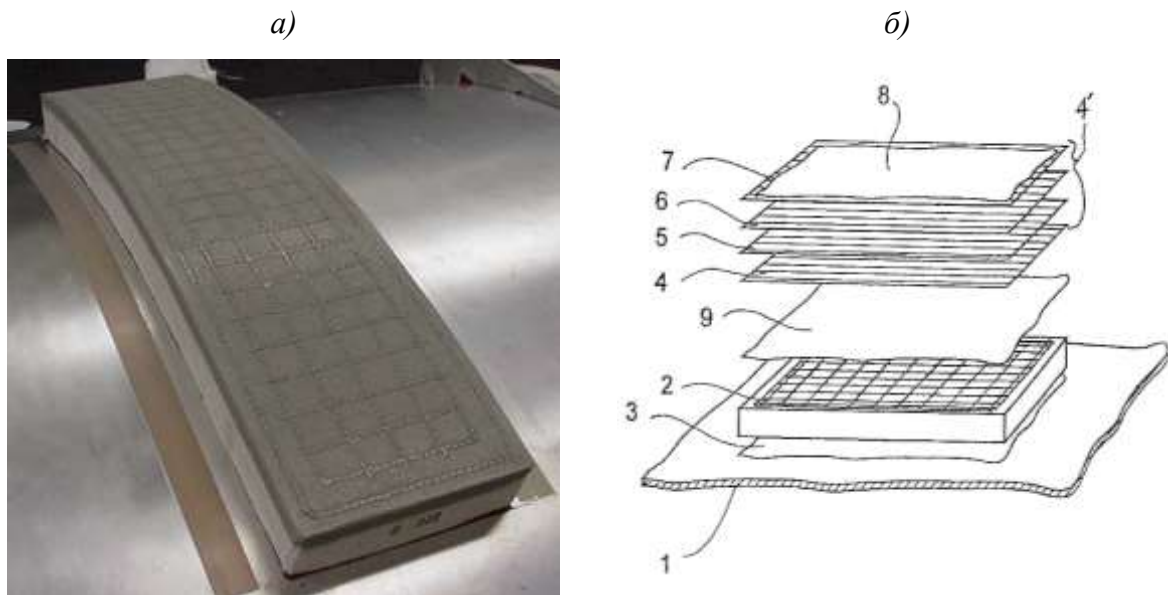


Рис. 4 – Гибкая теплоизоляция с плотным наружным покрытием Astrium (а) и его строение по патенту US 6497390 (б)

Во ФГУП «ВИАМ» (Российская Федерация) также активно ведутся разработки гибких теплозащитных материалов на основе волокон оксида алюминия и оксида циркония. Так, разработанные материалы ВТИ-16 и ВТИ-16У, по теплофизическим свойствам не уступают мировым аналогам. Материалы состоят из матов на основе дискретных волокон из оксида алюминия с добавлением оксида кремния, облицованных тканью на основе высококремнеземных волокон. Материалы имеют рабочие температуры до 1600°С. Плотность материалов ВТИ-16 и ВТИ-16 У составляет 110–170 и 200–220 кг/м³ соответственно [16].

Российские разработчики вводят антипирреновые и гидрофобные добавки в состав волокнистого теплоизоляционного материала для повышения их стойкости к возгоранию и набору влаги, повышают их термостойкие характеристики [17–19]. Наружные покрытия гибких теплозащитных систем модифицируют с целью повышения износостойкости и повышения противопожарных свойств. Для снижения веса материалов используют новые виды пористых тугоплавких наполнителей. Для повышения температуры эксплуатации теплозащитной системы в нее вводят

слои материалов с излучательной способностью, такие как металлическая фольга, вермикулит, порошки оксидов или карбидов.

Заключение

Выбор материалов и конструкций теплозащитных систем зависит от воздействующих тепловых потоков и условий окружающей среды. Конструкционная составляющая продолжает развиваться в сторону увеличения тепловых возможностей материалов, позволяя эксплуатировать теплозащитные системы при экстремально высоких температурах. Одной из целей разработчиков является снижение толщины и веса теплозащиты. Немаловажным фактором является возможность многоразового использования теплозащиты, что позволяет снизить материальные затраты.

Производимые сегодня волокнистые высокотемпературные теплозащитные материалы по составу представляют собой оксидные волокнистые керамические материалы, содержащие связующие, облицовочные покрытия и модифицирующие добавки. Максимальная температура эксплуатации разработанных на сегодняшний день и производимых серийно материалов составляет 1800–2000°C. Плотность материалов составляет от 0,3 до 2,7 г/см³; теплопроводность при повышенной температуре (1300–1650°C) – от 0,34 до 0,75 Вт/м·К. Серийно производимые теплозащитные системы, предназначенные для теплоизоляции корпусов летательных аппаратов и камер сгорания современных летательных аппаратов, имеют ряд недостатков: температура их использования не превышает 1800°C, пористые волокнистые композиты чувствительны к монтажным повреждениям и адсорбции расплавленных частиц пыли и золы топлива. Кроме того, при резких скачках давления газов возможно появление напряжений, связанных с сжатием-расширением газа, находящегося в порах материала. Для решения этих проблем разработчики создают сложные композиционные системы с покрытиями, слоистые и градиентные

материалы, способные проявлять в разных зонах различные свойства, необходимые для конкретного применения.

Тенденции развития волокнистых высокотемпературных теплозащитных систем летательных аппаратов включают:

– повышение температуры эксплуатации материала, реализуемое за счет использования тугоплавких волокон и связующих и создания высокотермостойких защитных покрытий;

– обеспечение целевых свойств материала в заданных областях, реализуемое путем создания слоистых и градиентных материалов;

– снижение удельного веса материала за счет использования компонентов теплозащитных систем с низким удельным весом, высокопористых керамических пен, сфер и аэрогелей, за счет создания конструкций с полостями зазорами.

Литература

1. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины, 2016. №5. С. 8–18.

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 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Каблов Е.Н. Без новых материалов – нет будущего // Metallurg, 2013. №12. С. 4–8.

4. Сайт компании John Manville (США) www.jm.com (дата обращения 25.10.2019).

5. Burn through resistant systems for transportation, especially aircraft: pat US 6565040, No.09/974207; filed 09.10.2001; publ. 20.05.2003.

6. Laminate sheet material for fire barrier applications: pat US 6670291, No.09/291575 ; filed 18.10.2001; publ. 30.12.2003.
7. Сайт компании Hi-Temp Insulation Inc (США) www.hi-tempinsulation.com (дата обращения 25.10.2019)
8. Method to produce flexible ceramic thermal protection system resistant to high aeroacoustic noise: pat US 5657795; No.502209 ; filed 22.05.1995; publ. 19.08.1997.
9. Composite flexible blanket insulation : pat US 5038693, No.410576; filed 21.09.1989; publ. 13.08.1991.
10. Process for producing alumina fiber: pat US 3950478; No.337845 ; filed 05.03.1973; publ. 13.04.1976.
11. Сайт компании Unifrax www.unifrax.com (дата обращения 28.10.2019)
12. Alumina fiber aggregate and its production method: pat US 6746979; No.10/392941 ; filed 20.03.2003; publ. 08.06.2004.
13. Heat resistant alumina fiber mat: pat US 5047289; , No.463010 ; filed 09.01.1990; publ. 10.09.1991
14. Сайт компании Zircar Zirconia www.zircarzirconia.com (дата обращения 28.10.2019).
15. Thermal protection system especially for space vehicles: pat. 6497390, No. 09/669390; filed 25.09.2000; publ. 24.12.2002.
16. Справочник Авиационные материалы: Справочник в 12-ти томах. – 7-е изд., перераб. и доп. /Под общ. ред. Е.Н. Каблова.– М.: ВИАМ. 2010. т. 9 Теплозащитные, теплоизоляционные материалы, керамические композиционные материалы, жаростойкие неорганические покрытия. С. 10–35.
17. Беспалов А.С., Нефедов Н.И., Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Бузник В.М. Особенности гидрофобизации высокопористых керамических материалов с помощью фторолигомеров // Труды ВИАМ: электрон. науч.-

технич. журн., 2019. №1. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.04.2019) DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-41-51

18. Истомина А.В., Беспалов А.С., Бабашов В.Г. Придание повышенной огнестойкости теплозащитному материалу на основе смеси неорганических и растительных волокон // Авиационные материалы и технологии, 2018. №4. С. 74-78. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-74-78.

19. Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М. Пути повышения жаростойкости волокнистых теплоизоляционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №12. Ст.09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.04.2019) [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2015-0-12-9-9](http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-12-9-9).

УДК 681.685; 669.28

Особенности взаимодействия расплава $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}$ с высокотемпературной керамикой на основе TiC

Гнесин И.Б. ¹, к.т.н.; Гнесин Б.А. ¹, д.т.н.

ibgnesin@issp.ac.ru, gnesin@issp.ac.ru

¹*Институт физики твердого тела РАН*

Аннотация:

В работе были исследованы состав, структура и термостабильность образцов, полученных в результате кристаллизации расплава $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}$ на поверхности высокотемпературной керамики на основе TiC .

Ключевые слова:

силициды молибдена, карбид титана, композиционные материалы, фазовый состав, микроструктура

Введение

Поиск новых высокотемпературных материалов, сочетающих высокотемпературную прочность, высокое сопротивление высокотемпературной ползучести, высокую вязкость разрушения, в том числе при комнатной температуре, и стойкость к высокотемпературному окислению (жаростойкость) много лет остается одной из наиболее насущных задач материаловедения. При попытках решения этой задачи силицидам молибдена, известным своей жаростойкостью, традиционно отводилась роль защиты от высокотемпературного окисления [1]. Для этого могли быть использованы как силициды на основе MoSi_2 , так и на основе Mo_5Si_3 , поскольку силицид Mo_5Si_3 может обладать высоким уровнем жаростойкости до 1600°C и выше. Силицид Mo_3Si жаростойкостью не обладает.

Заметные успехи были достигнуты в разработке материалов, в которых силициды применяют в качестве фаз, упрочняющих композиционные материалы. Это сложнолегированные сплавы на основе системы Nb-Si [2, 3] и сплавы на основе Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ [4, 5]. Однако при температурах $\sim 1400^\circ\text{C}$ силициды в этих материалах уже не могут обеспечивать требуемый уровень прочности, эти металлоподобные соединения становятся пластичными, но при этом их прочность значительно снижается. Вторым существенным ограничением для применения подобных материалов является их недостаточная способность к защите от окисления. В случае со сплавами на основе Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ за счет присутствия бора наряду с кремнием еще может быть реализована приемлемая жаростойкость до температур $\leq 1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ [6]. В случае материалов на основе системы Nb-Si жаростойкость и при таких температурах отсутствует, для защиты материала от окисления при высокой температуре остается надеяться только на разработку и применение приемлемого защитного покрытия.

Одним из возможных путей повышения высокотемпературной прочности высокотемпературных материалов может быть введение

карбидных фаз в их состав. Упрочнение тугоплавких металлов карбидами известно давно [7, 8]. Однако в этих работах речь идет о дисперсионном упрочнении, для которого предпочтительно иметь много мелких карбидных частиц, не связанных между собой. Но такая структура не всегда позволяет обеспечить необходимый прирост высокотемпературной прочности сплавов. Более перспективным подходом может оказаться возможность вводить карбиды в больших объемных долях, причем в виде карбидов, образующие связные области в масштабах изделия. Очевидно, что это может негативно сказаться на характеристиках трещиностойкости материала. Тем не менее, не так давно были достигнуты определенные успехи в разработке композитов карбид-металл для высоких температур в которых карбидная фаза образует связные области [9, 10]. В этих материалах карбидной фазе отведена роль компонента отвечающего за высокотемпературную прочность, а металлической фазе – за высокую трещиностойкость, однако приемлемого сочетания низкотемпературной трещиностойкости с высокотемпературной прочностью получить пока не удалось.

Нельзя исключить, что в достижении приемлемого сочетания высокотемпературной прочности и низкотемпературной трещиностойкости может помочь наличие в материале фаз $\text{Mo-Mo}_3\text{Si}$ наряду с карбидными фазами. Среди тугоплавких карбидов относительно малой плотностью, что очень важно для многих практических приложений, обладают SiC (3,21 г/мл) и TiC (4,93 г/мл). При этом керамика на основе TiC обладает высоким уровнем изгибной прочности даже после обработки при высоких температурах [10], тогда как керамика на основе SiC легко вступает в реакцию с металлами при высоких температурах и разрушается, образуя карбиды и силициды, [11]. Поэтому выбор на TiC в качестве карбидного компонента перспективного композиционного материала выглядит достаточно интересным. Для повышения трещиностойкости такого материала, как уже упоминалось выше, предполагается использовать

сочетания фаз Mo-Mo₃Si. Дело в том, что поведение фазы Mo₃Si во время деформации при комнатной температуре оказывается несколько неожиданным. Особенно в случае если в материале одновременно присутствует заметное количество твердого раствора Si в Mo. В работе [12] было отмечено, что у легированного 0,3 мас.% Si (1,02 ат.% Si) Mo прочность и пластичность выше, чем у чистого молибдена, в то время как в случае легирования Mo 0,1 мас. % (0,34 ат. %) Si пластичность оказалась ниже, чем у нелегированного Mo. В работе [13], посвященной сплавам Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ было обнаружено, что трещина, движущаяся по структуре со значительными объемными долями Mo и Mo₃Si, может останавливаться. В работе [14], относящейся к композитам состава Mo₃Si+Mo₅Si₃, с помощью просвечивающей электронной микроскопии были обнаружены дислокации у вершины трещины именно в фазе Mo₃Si, тогда как в фазе Mo₅Si₃ их не обнаружили. Эти данные позволяют рассматривать введение сочетания фаз Mo и Mo₃Si в высокотемпературные композиты как возможность повысить их трещиностойкость при низких температурах.

В данной работе будет предпринята попытка оценить фазовый и химический состав, сформировавшийся в приповерхностной зоне керамики на основе TiC после кристаллизации расплава содержащего Mo₃Si и Mo на ее поверхности. Такая пара керамика - наплавленный слой рассматривается нами в качестве одного из вариантов модульного элемента для разрабатываемого композиционного материала с повышенной трещиностойкостью.

Методики исследования

Силицид Mo₃Si был получен в ИФТТ РАН из порошков технически чистого Mo марки «МЧ» и порошка «солнечного» Si в результате реакционного спекания прессованных при комнатной температуре смесей порошков Mo и Si, взятых в соотношении, близком к стехиометрическому. Перед перемешиванием порошки были просеяны через сито с просветом

ячейки 100 мкм. Реакционному спеканию подвергали компактированные заготовки, которые затем размалывали, а полученный порошок просеивали через сито с просветом ячейки 100 мкм. Максимальная температура в процессе реакционного спекания составила около 1500°C. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, после реакционного спекания в полученном продукте помимо силицида Mo_3Si присутствовало некоторое количество твердого раствора кремния в молибдене и, вероятно, незначительное количество силицида Mo_5Si_3 . Используемая в работе керамика на основе TiC была получена в ИФТТ РАН методами порошковой металлургии из смеси порошка мелкозернистого TiC со специально введенными нами добавками, обеспечивающими спекание керамики при 2000–2100°C. Традиционные для получения керамики на основе TiC добавки Ni, Co, Ni+Mo, Ni-Cr и им подобные, [5], не применяли. Температура спекания в нашем случае составляла 2000–2100°C. Для расплавления полученного после реакционного спекания порошка $\text{Mo}_3\text{Si}+\text{Mo}$ на поверхности керамики использовали высокотемпературную печь сопротивления с графитной тепловой зоной. Температуру технологических процессов контролировали с помощью термопар ВР5/ВР20 и оптического пирометра.

Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью модернизированного рентгеновского дифрактометра ДРОНЗ в монохроматизированном характеристическом излучении молибдена при ускоряющем напряжении 40 кВ. Порошки полученных материалов закрепляли на стеклянных пластинках с помощью небольшого количества пластилина. С помощью рентгеновской дифракции исследовали также шлиф наплавленного покрытия.

Шлифы для исследования микроструктуры образца были получены с помощью алмазных порошков. Шлифовка и полировка велась вручную, используя последовательную смену абразивов различного фракционного состава, начиная с фракции 40/28 мкм и заканчивая фракцией 1/0 мкм.

Поперечные шлифы исследовали на сканирующем электронном микроскопе-микроанализаторе Tescan Vega II XMU с энергетическим спектрометром INCA Energy 450, ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Содержание углерода в фазах оценивали как разность 100 % и атомного содержания Mo, Si, Ti. Значимого содержания других примесей, выявляемых с помощью использованного микроанализатора, обнаружено не было.

Результаты и их обсуждение

Порошок $\text{Mo}_3\text{Si}+\text{Mo}$, полученный размолотом реакционно-спеченного при температуре $\leq 1480^\circ\text{C}$ спека и последующим просеиванием через сито с просветом 100 мкм был расплавлен в печи с графитной тепловой зоной в атмосфере аргона на поверхности образца полученной в ИФТТ РАН керамики на основе TiC. Охлаждение было проведено вместе с печью. Расплав хорошо смочил керамику на основе TiC и кристаллизовался на этой подложке без явных трещин, толщина полученного таким образом плавленого покрытия составила ~ 2 мм.

Исследование состава фаз с помощью микроанализатора провели на поперечном шлифе, захватывавшем всю толщину керамики и всю толщину наплавленного слоя $\text{Mo}_3\text{Si}+\text{Mo}$. Общий вид микроструктуры образца после наплавки представлен на Рисунке 1а.

Нижний подслоя карбидного слоя образован, в первую очередь, частицами карбида TiC с содержанием примеси Mo на уровне около 10 ат. %. Объемная доля этой фазы в данном подслое велика, она образует структуру с высокой степенью связности. В подслое присутствует также карбид TiC, согласно результатам микроанализа, не содержащий заметного количества молибдена. Однако его объемная доля заметно ниже; он представлен отдельно расположенными обособленными зернами, не образующими связных областей. Третьей фазой, содержащейся в данном подслое является силицид Mo_3Si , содержащий до 5-7 ат. % Ti.

С удалением от материала основы нижний подслоя непрерывно меняет структуру, переходя в верхний подслоя (Рисунок 1б). Объемная доля карбидных частиц непрерывно падает, степень их связности также снижается. При этом объемная доля фазы Mo_3Si , содержащей 5-7 ат. % Ti, напротив, растет. Еще одной особенностью является аномальный рост объемной доли карбида TiC, не содержащего заметной примеси Mo, при, как уже говорилось выше, заметном снижении объемной доли карбида TiC с содержанием примеси Mo на уровне около 10 ат. %.

Таким образом, структура карбидного подслоя не является однородной, она меняется по мере удаления от материала основы. Это, очевидно, является следствием постепенного проникновения и взаимодействия расплава Mo_3Si+Mo с керамикой на основе TiC. Во внешних областях, дольше контактирующих с расплавом, степень взаимодействия выше, объемная доля карбидов снижена. В областях, расположенных глубже, по отношению к первоначальной поверхности керамического материала, взаимодействие началось несколько позже, по мере проникновения расплава, и успело реализоваться в меньшей степени. Поэтому там сохранилась высокая степень связности карбидных частиц и мала объемная доля Mo_3Si .

Силицидный слой образует основную часть наплавки. Его фазовый состав достаточно однороден и практически не меняется в зависимости от

расстояния от материала-основы. Основными фазами, образующими этот слой, являются твердый раствор на основе Mo, фазы на основе Mo_3Si , Mo_2C и TiC. Следует отметить, что все фазы, находящиеся в силицидном слое, представляют из себя твердые растворы, содержащие как молибден, так и титан. Причем содержание легирующих элементов различно в различных фазах.

Структура силицидного слоя представляет собой матрицу из дисперсной смеси фаз на основе Mo_3Si - Mo_2C (Рисунок 16). В этой матрице находятся отдельные кристаллиты кубических фаз на основе Mo, TiC, Mo_3Si . Фаза на основе Mo_3Si содержит около 5 ат. % Ti. В твердом растворе на основе Mo содержится до 5 ат. % Si и 3 ат. % Ti. В отличие от ранее обсуждавшегося карбидного слоя, основным, по объемной доле, карбидом в силицидном слое является карбид на основе Mo_2C , содержащий приблизительно 10-12 ат. % Ti. Этот карбид отсутствовал в исходных материалах и его наличие в структуре полученного материала говорит о том, что он образовался именно в результате взаимодействия расплава и композита. Достаточно высокая объемная доля фазы на основе Mo_2C говорит о высокой степени взаимодействия исходного расплава с керамикой на основе TiC, приводящей к растворению карбида на основе TiC и формированию новых карбидных фаз, уже на основе карбида молибдена. Помимо этого карбида, в структуре силицидного слоя обнаружены карбид на основе TiC, содержащий около 7-10 ат. % Mo; а также карбид титана, содержащий около 25 ат. % Mo. Составы карбидных фаз определены приблизительно, т.к. использованный метод анализа химического состава не позволял надежно определять содержание углерода. Однако в рамках всех проведенных измерений, несмотря на затрудненный анализ содержания углерода, были получены непротиворечивые и достаточно устойчивые данные, позволяющие разделить карбидные фазы на указанные выше три типа. Помимо вышесказанного, следует отметить, что в силицидном слое

отсутствует чистый карбид титана, не содержащий заметного количества примеси Мо. Это отличает силицидный слой от обсуждаемого ранее карбидного слоя, где чистый TiC присутствовал.

Данные рентгенофазового анализа кристаллизовавшегося силицидного слоя на шлифе параллельном поверхности керамики на основе TiC представлены на Рисунке 2.

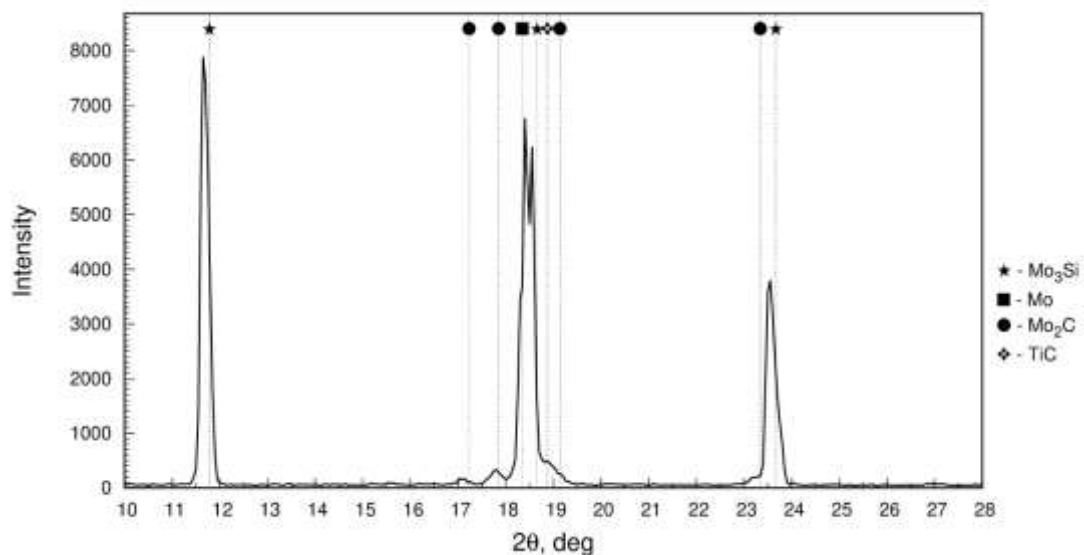


Рис. 2 – Дифрактограмма шлифа силицидного слоя наплавки

Они полностью согласуются с данными СЭМ. Основными фазами, обнаруженными с помощью дифрактометрии в кристаллизовавшемся «силицидном» слое являются твердые растворы на основе Mo_3Si , Mo, TiC и Mo_2C . Помимо приведенных выше данных о химическом составе фаз об этом говорит и тот факт, что периоды решетки обнаруженных в образце фаз не совпадают с табличными данными для чистых Mo_3Si , Mo, TiC и Mo_2C . Помимо этого, следует отметить, что соотношения интенсивностей экспериментальных пиков фаз также отличаются от табличных значений относительной интенсивности. Очевидно, что это связано с наличием у этих фаз преимущественной ориентации зерен (кристаллографической текстуры кристаллизации).

Полученные данные не позволяют надежно определить тип решетки карбида Mo_2C , линии гексагональной и орторомбической модификации которого имеют весьма близкое расположение на дифрактограммах. Следует отметить, что пик, расположенный на $2\theta \sim 19,1^\circ$ может соответствовать только орторомбическому карбиду Mo_2C и по его наличию на дифрактограмме можно было бы сделать вывод о присутствии в образце именно этой модификации фазы Mo_2C . Однако эта линия орторомбического карбида имеет интенсивность на уровне всего 0,1%. В случае наличия текстуры кристаллизации, как в изучаемом образце, существует вероятность, что даже линия со столь низкой интенсивностью может проявиться на экспериментальной дифрактограмме. Но в данном случае этот экспериментальный пик фиксируется не надежно, превышение интенсивности над локальным фоном не слишком велико. Поэтому на данном этапе мы можем лишь констатировать, что карбид Mo_2C явно присутствует в изученном образце, однако не можем надежно определить тип его решетки. Не исключено присутствие одновременно орторомбического и гексагонального карбидов молибдена. Для получения более точных данных по данному вопросу необходимы дальнейшие исследования.

Для оценки высокотемпературной устойчивости структуры, полученной наплавлением $\text{Mo}_3\text{Si}+\text{Mo}$ на поверхности керамики на основе TiC , был проведен отжиг соответствующего образца в вакууме при 1500°C в течение 3 часов 15 минут. Сравнение состояния образца до и после отжига показало, что толщина «карбидного» слоя наплавки не претерпела заметных изменений, Рисунок 3.

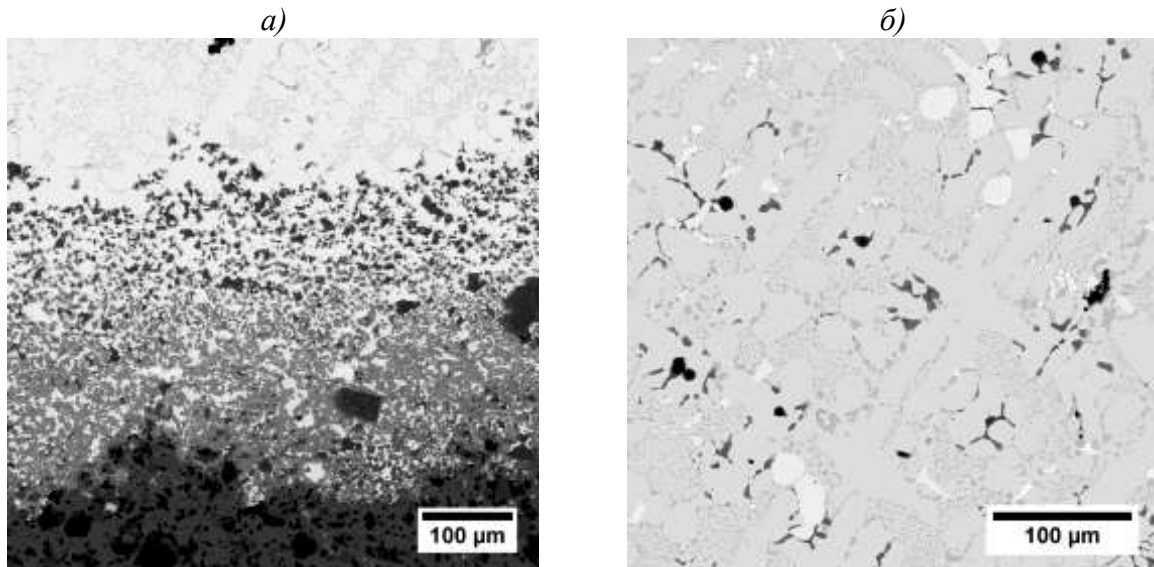


Рис. 3 – Структура образца после отжига 3 ч 15 мин при 1500°C:
(а) – «карбидный» слой, (б) – «силицидный» слой

Практически не изменились концентрации Ti и Si в твердом растворе на основе Mo_3Si . Концентрации Ti и Si в пределах твердого раствора на основе Mo по данным микроанализа, незначительно снизилась, на величину ~0,5-1 ат.%, однако значимость этого снижения не очевидна. Оценка значимости этого снижения концентраций, требующая значительных усилий для получения больших выборок соответствующих данных о составе фаз, на данном этапе исследований не проводилась. Значительного изменения объемных долей фаз не наблюдали ни в силицидном, ни в карбидном слоях. Морфология фаз также не претерпела заметных изменений, границы слоев и подслоев остались примерно на соответствующих состоянии до отжига участках.

Полученные данные демонстрируют, что подобные структуры вполне могут обладать достаточной стабильностью при температурах 1500°C, что свидетельствует в пользу возможности использования их в качестве компонентов высокотемпературных материалов с рабочими температурами до 1500°C.

Выводы

Взаимодействие TiC с расплавом смеси $\text{Mo}_3\text{Si} + \text{Mo}$ приводит к образованию карбидов типа Mo_2C , а также к растворению Mo в карбидах на основе TiC и образованию карбидов (Ti,Mo)C с концентрацией Mo до 25 ат. %. Полученная наплавка содержит два основных слоя: «карбидный» слой толщиной до 300 мкм и значительно более толстый «силицидный» слой. Слои существенно различаются как фазовым, так и химическим составом. Экспериментально продемонстрирована термостабильность полученной структуры. В результате отжига в течение более чем 3 ч при температуре 1500°C структура наплавки не претерпела заметных изменений, что говорит о потенциальной возможности использования подобных сочетаний материалов при разработке новых высокотемпературных жаропрочных композиционных материалов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-33-00471.

Литература

- 1) Sun J., Fu Q.-G., Li T., Wang Ch., Huo C.-X., Zhou H., Yang G.-J., Sun L. A long-term ultrahigh temperature application of layered silicide coated Nb alloy in air, *Applied Surface Science*, v. 439, 2018, pp. 1111–1118.
- 2) Kablov E.N., Svetlov I.L., Karpov M.I., Neiman A.V., Min P.G., Karachevtsev F.N. High-temperature composites based on the Nb–Si system reinforced with niobium silicides, *Inorganic Materials: Applied Research*, July 2017, Volume 8, Issue 4, pp. 609–617.
- 3) B.P. Bewlay, Lewandowski J.J., Jackson M.R. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines, *Journal of Metals*, 1997, v. 49, iss.8, pp. 44–45.

- 4) Schneibe J.H.I, High temperature strength of Mo–Mo₃Si–Mo₅SiB₂ molybdenum silicides, *Intermetallics*, 2003, v.11, Issue 7, p. 625–632.
- 5) Lemberg J.A., Middlemas M.R., Weingärtner T., Gludovatz B., Cochran J.K., Ritchie R.O. On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt.%) alloys at ambient to elevated (1300°C) temperatures, *Intermetallics* 2012, v. 20, p. 141–154.
- 6) Wang F., Shan A., Dong X., Wu J. Oxidation behavior of multiphase Mo₅SiB₂ (T2)-based alloys at high temperatures, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, v. 17, Iss. 6, pp. 1242–1247.
- 7) Warren J., Reznikov G. A comparison of the microstructure and high temperature tensile properties of a novel P/M Mo-Hf-Zr-Ta-C alloy and TZM, 15th International Plansee Seminar, Eds. G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte (2001), Vol. 4, pp. 79–96.
- 8) Takida T., Kurishita H., Mabuchi M., Igarashi T., Doi Y., Nagae T. Mechanical Properties of Fine-Grained, Sintered Molybdenum Alloys with Dispersed Particles Developed by Mechanical Alloying, *Materials Transactions*, 2004, v. 45, No. 1, (2004), pp. 143–148.
- 9) Landwehr S.E., Hilmass G.E., Fahrenholtz W.E., Talmy I.G., DiPietro S.G. Microstructure and mechanical characterization of ZrC-Mo cermets produced by hot isostatic pressing, *Materials Science and Engineering A*, v.497, 2008, p.79–86.
- 10) Cédât D., Fandeur O., Rey C., Raabe D. Polycrystal model of the mechanical behavior of a Mo-TiC 30vol.% metal-ceramic composite using a 3D microstructure map obtained by a dual beam FIB-SEM, *Acta Materialia*, v. 60, 2012, p. 1623–1632.
- 11) Chou T.C., Joshi A., Wadsworth J. High temperature interfacial reactions of SiC with metals, *Journal of vacuum Science&Technology, A:Vacuum, Surfaces and Films*, v.9, iss.3, pp. 1525–1534.

12) Zhang G., Lin X., Wang R., Liu G., Sun J. Tensile properties and strengthening mechanisms of Mo–Si alloy, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29 (2011) 608–613.

13) Lemberg J.A., Middlemas M.R., Weingärtner T., Gludovatz B., Cochran J.K., Ritchie R.O. On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt.%) alloys at ambient to elevated (1300°C) temperatures, *Intermetallics* 2012, v. 20, p. 141–154.

14) Misra A., Petrovic J.J., Mitchell T.E. Microstructures and mechanical properties of a Mo_3Si - Mo_5Si_3 composite, *Scripta Materialia*, 1999, Vol. 40, No. 2, pp. 191–196.

УДК 666.3

Отходы производства высокотемпературного теплозащитного материала – мусор или источник сырья

Истомин А.В.¹, к.т.н.; Колышев С.Г.¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Проведена оценка отходов, образующихся в процессе производства высокотемпературной волокнистой теплоизоляции. Представлен способ переработки отходов с минимальным количеством технологических этапов. Оценена структура и механические характеристики полученного материала. Проведены натурные испытания материала воздействием высокоэнтальпийного потока пламени пропан-кислородной горелки. Полученный материал пригоден для производства футеровки печей, термостойких подложек и контейнеров, пламяотсекающих экранов.

Ключевые слова:

отходы производства, оксид циркония, высокотемпературные волокна, термообработка

С ростом промышленного производства и переходом на современные технологические процессы с применением высоких температур, возрастает потребность в создании высокоэффективных теплозащитных систем как для оборудования, так и для систем управления. Наибольшее распространение среди высокотемпературных теплозащитных материалов, нашли материалы на основе оксида алюминия и твердых растворов оксидов алюминия и кремния. Многими предприятиями и научными группами ведутся активные исследования по разработке технологии получения теплозащитных материалов на основе оксидов циркония и гафния, разрабатываемые материалы будут обладать термостойкостью свыше 2000°С и найдут применение в перспективных энергетических установках (магнетогидродинамических генераторах, турбореактивных установках), ракетно-космической и авиационной промышленности. Во ФГУП ВИАМ организовано производство высокотемпературного оксидного волокна на основе золь-гель технологии с применением хлорсодержащих солей металлов и теплозащитных материалов на основе получаемого волокна. С ростом объемов производства теплоизоляционных материалов увеличиваются и объемы промышленных отходов производства.

Промышленными отходами принято считать вещества, материалы и изделия, образовавшиеся на разных этапах производственного процесса и не пригодные к последующему использованию для получения продукции в рамках применяемого технологического процесса. Выделяют следующие виды отходов: – возвратные отходы; – вторсырье; – невозвратные отходы [1].

Задачей авторов было, найти наиболее эффективный метод переработки возвратных отходов с использованием существующего технологического оборудования, применяемого для производства высокотемпературных теплозащитных материалов по технологии ФГУП «ВИАМ».

Авторами проведен анализ отходов образующихся в процессе производства тугоплавких оксидных волокон и теплозащитных материалов на их основе. Выделены три основных источника образования отходов:

1. Безвозвратные отходы хлороводорода образующиеся в процессе термообработки свежесформованного волокна;
2. Возвратные отходы со стадии получения высокотемпературных оксидных волокон;
3. Возвратные отходы со стадии получения теплозащитных материалов.

Для понимания способов переработки отходов необходимо подробнее рассмотреть основные участки технологического процесса получения высокотемпературных оксидных волокон и теплозащитных материалов на их основе.

Безвозвратные отходы хлороводорода образуются на стадии первичной термообработки свежесформованного дискретного волокна, состоящего из волокнообразующего полимера (поливинилового спирта или поливинилпирролидона) и оксихлорида металла (алюминия, циркония, гафния). Источником хлороводорода является соль металла, деструктурирующая под действием высоких температур.

Для утилизации образующегося хлороводорода, производственная линия оснащена абсорбером, в котором происходит нейтрализация раствором гидроксида натрия выделяющихся продуктов разложения прекурсоров оксидных волокон. Продукт нейтрализации, раствор хлорида натрия, может быть утилизирован без дополнительной подготовки.

Возвратимые отходы образуются на стадиях получения оксидного волокна и изготовления теплозащитных материалов. Сложность в переработки таких материалов заключается в неоднородности их состава и структуры. Отходы представляют собой разрозненные куски оксидного волокна, обрезки гибких теплоизоляционных материалов с включением связующего, фрагменты жестких теплоизоляционных материалов. Неоднородность диктует условия переработки: сортировку, очистку от

связующего, измельчение, для чего необходимо применение специализированного оборудования. Количество образующихся отходов при производстве одного килограмма волокна или теплозащитного материала представлено в таблице 1.

Таблица 1

Отходы, образующиеся при производстве высокотемпературного волокна и теплозащитного материала

Тип отхода	Стадия тех процесса образования отхода	Структура	Количество, г	Метод переработки
Безвозвратные	Термообработка свежесформованного волокна	Газообразный продукт	~250	Нейтрализация раствором гидроксида натрия в абсорберах и утилизация образующегося хлорида натрия
Возвратимые	Получение высокотемпературного оксидного волокна	Жесткие и гибкие волокнистые материалы	25-30	Изготовление термостойких изделий
	Изготовление теплозащитных материалов		~100	

В связи с различной структурой и загрязненностью материала органическим связующим, изготовление гибких волокнистых теплозащитных материалов крайне затруднительно. Авторами предложен метод получения высокоплотных термостойких материалов из отходов производства высокотемпературного оксидного волокна и теплозащитных материалов на их основе.

Вторичной переработке подверглись отходы, образующиеся в процессе получения высокотемпературного волокна на основе оксида циркония и различных теплозащитных материалов. Метод состоит из следующих операций: сортировка отходов; аппретирование оксидного материала; сушка полуфабриката; прессование и спекание заготовки.

Целью авторов было разработать технологию переработки отходов с минимально возможным количеством технологических этапов и как следствие уменьшить затраты на изготовление материала. По этой причине ключевой стадией процесса является сортировка отходов. Она определяет

дальнейший путь сырья. В процессе получения высокотемпературного волокна и теплозащитных материалов образуются следующие возвратимые отходы: гибкие волокнистые; жесткие низкоплотные и высокоплотные. Первые два типа образуют основную долю (порядка 80%) образующихся отходов. Переработка гибких и низкоплотных материалов не требует дополнительной стадии измельчения. В работе будет рассмотрена технология переработки именно первой группы отходов.

Второй стадией является аппретирование, введение полимерного связующего в оксидное сырье. В качестве аппрета возможно применение поливинилового спирта или карбоксиметилцеллюлозы. Нанесение аппрета осуществляли совместно с измельчением отходов с применением верхнеприводной мешалки или лопастного смесителя. Полимер вводили в количестве не более 0,5% от массы волокна в виде водного раствора, гидромодуль равнялся 5. Завершение процесса механического воздействия определяли визуально, в массе материала не должно остаться крупных включений.

Подготовленное сырье сушили при температуре 110–120°C до постоянной массы, периодически перемешивая материал. После сушки был получен гранулированный сыпучий материал, пригодный для прессования в заготовку. Запрессовку проводили при давлении 100–200 МПа по схеме с плавающей матрицей [2]. После формирования прессованием, заготовки готовы для высокотемпературного спекания при температуре 1500–1550°C [3]. Для предотвращения образования трещин в процессе термообработки, скорость нагрева заготовки составила 100–120°C/час [3]. Термостатирование продолжалось 60 мин. Образец охлаждали совместно с муфельной печью без контроля падения температуры.

Полученный материал был подвергнут рентгено-фазовому анализу на установке ДРОН-3 (излучение $\text{Cu K}\alpha$) при комнатной температуре. В материале идентифицирована фаза тетрагонального оксида циркония (угол

$2\theta=30$ соответствует дифракционной линии (111) тетрагональной фазы) [4], также как и в волокнистых отходах из которых изготовлен образец. Интенсивность дифракционного пика у термообработанного материала почти в два раза больше, чем у волокнистых отходов, рисунок 1. Стоит отметить, что термообработка при температуре 1500°C приводит к совершенствованию тетрагональной структуры диоксида циркония, а средний размер кристаллитов увеличивается до 50 нм [5]. Для диоксида циркония спекание осуществляется за счет роста зерна тетрагональной фазы оксида циркония и уплотнения структуры материала [4].

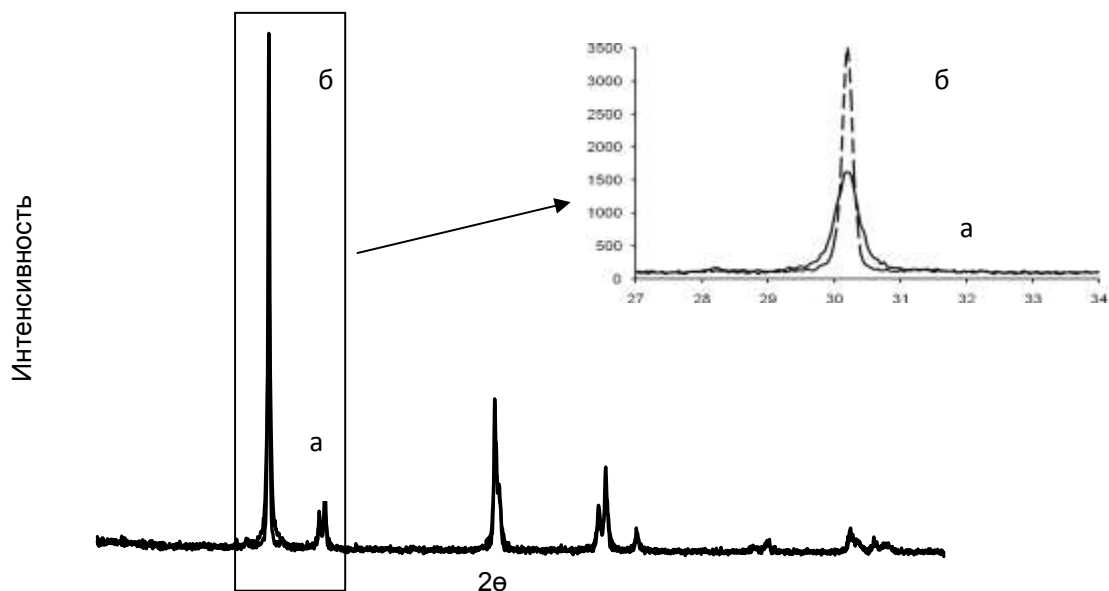


Рис. 1 – Дифрактограммы волокнистых отходов (*a*) и жесткого материала, полученного на их основе (*б*)

На рисунке 2 представлены микрофотографии материала из вторсырья. После механического воздействия при аппретировании и прессовании заготовок, большая часть волокон сохранилась, что видно из микрофотографий, а также подтверждается расчетным значением плотности материала, $\rho=4,14 \text{ г/см}^3$, которая составляет $\sim 70\%$ от теоретической плотности диоксида циркония с тетрагональной кристаллической решеткой [2].

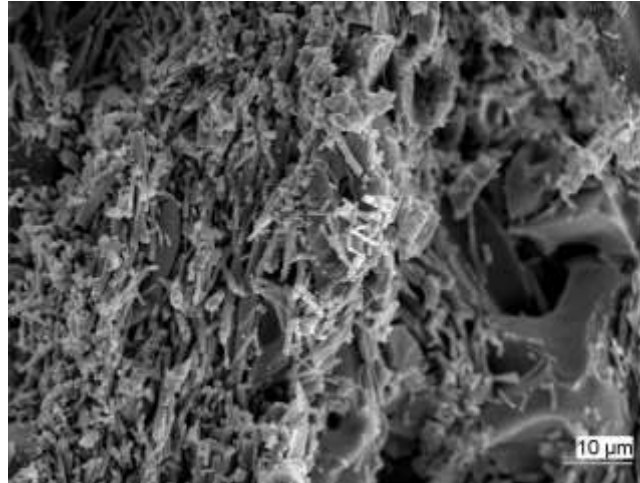


Рис. 2 – Микроструктура материала изготовленного из волокнистого вторсырья диоксида циркония

Для оценки механических характеристик изготовленного материала были проведены исследования прочности при трехточечном изгибе (Instron 5965 с тензодатчиком на 5Кн, скорость движения измерительной головки 2 мм/мин), которая составила 30–32 МПа.

Материал был подвергнут натурным испытаниям воздействия высокоэнтальпийного потока, пламени пропан-кислородной горелки (исследования проводились совместно с МГТУ им. Н.Э. Баумана). Для сравнения стойкости образцов к высокоэнтальпийному воздействию параллельно с экспериментальным материалом в исследованиях участвовал материал, полученный из порошкообразного сырья. Для создания газового потока применяли многосопловой газогенератор высокоэнтальпийного потока, работающий на компонентах топлива «пропан + кислород» с рабочей температурой газа до 2000°C. Целью исследования было сравнение стойкости материала к температурному перепаду при нагревании. На рисунке 3 представлены образцы плотной керамики из диоксида циркония после воздействия газового потока с температурой порядка 1800°C. Оба материала имеют существенные разрушения, но характер дефектов различается кардинально. Материал, изготовленный из порошкообразного сырья, при импульсном нагреве разрушается с образованием мелких фрагментов. В силу возникших внутренних напряжений в образце в момент разрушения осколки

имеют тенденцию разлетаться на значительное расстояние. Иной характер разрушения наблюдается у образца, изготовленного из волокнистых отходов диоксида циркония. На образце наблюдается несколько трещин, отсекающих большие участки материала, но при этом, отдельные элементы не сместились во время образования трещины.

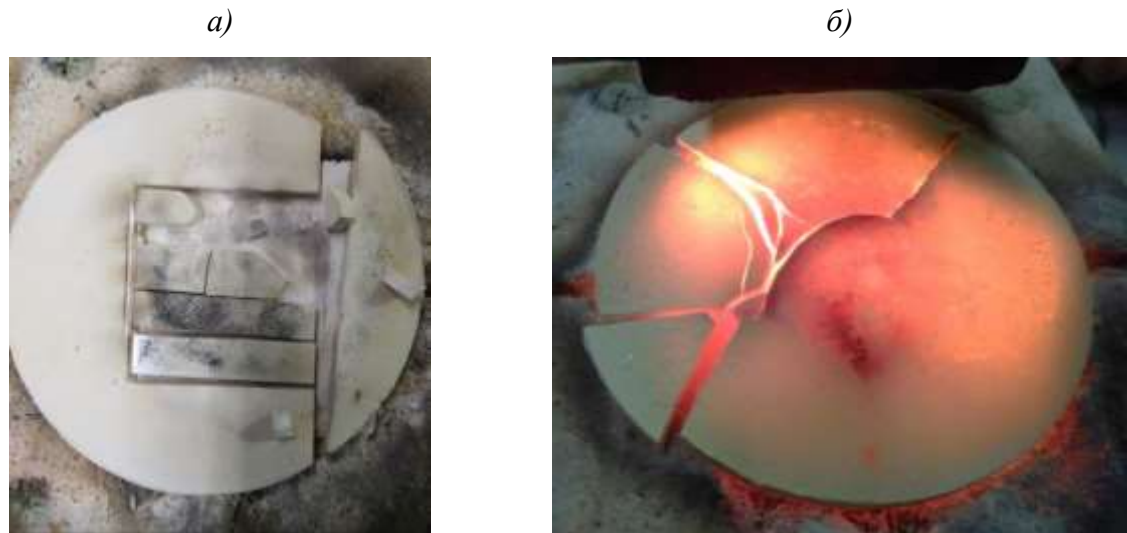


Рис. 3 – Образцы керамики из диоксида циркония после воздействия газового потока
(а – образец, изготовленный из порошка диоксида циркония;
б – из волокнистых отходов производства теплоизоляционных материалов)

Заключение

В работе предложен способ переработки волокнистых отходов образующихся при производстве высокотемпературных теплозащитных материалов. Без применения специализированного оборудования.

Оценена структура, механические характеристики и стойкость к термоудару при нагревании материала полученного из волокнистых отходов производства теплозащитных материалов на основе диоксида циркония.

Термостойкие изделия, изготовленные из отходов производства, могут с успехом применяться в качестве футеровки печей, термостойких подложек и контейнеров, пламяотсекающих экранов и в других малоответственных областях промышленности.

Литература

1. Барабанщиков Д.А., Сердюкова А.Ф. Утилизация промышленных отходов // Молодой ученый. – 2017. – №25. – С. 101–104.
2. Лукин Е.С., Попов Н.А., Здвижкова Н.И. и др. Особенности получения плотной керамики, содержащей диоксид циркония // Огнеупоры. – 1991. – №9. – С.5–7.
3. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. –83, –№3. –P.461–487.
4. Bokhimi X., Garcia-Ruiz A., Xiao T.D. at all. Transformation of yttrium-doped hydrated zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline zirconia //J. Sol. Stat. Chem.1999, v. 142, p. 409–418.
5. Попов В.В., Петрунин В.Ф. Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO_2 // Огнеупоры и техническая керамика. –2007. –№8. –С. 8–13.

УДК 666.3-187

Особенности получения многокомпонентной керамики на основе карбида кремния методом искрового плазменного спекания

Кардашова Г.Д.¹, к.ф.-м.н.; Сафаралиев Г.К.¹, член-корр. РАН, д.ф.-м.н.

gulya-kal1@yandex.ru; safaraliev@yandex.ru

¹ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет.

***Аннотация.** Приведены основные преимущества метода искрового плазменного спекания (SPS) в сравнении с классическим методом горячего прессования для получения высокоплотной керамики на основе карбида кремния. Показана перспектива получения широкой номенклатуры материалов при использовании этого метода. Изучены возможности технологии искрового плазменного спекания многокомпонентной керамики на основе карбида кремния различного состава. Установленные оптимальные режимы SPS для спекания многокомпонентной керамики состава $\text{SiC}(75\%)\text{-AlN}(22\%)\text{-Y}_2\text{O}_3(3\%)$ (1800°C / 50МПа / 15 мин) обеспечивают формирование 100% -плотного композита, что позволяет рекомендовать эти режимы для изготовления легкого и высокоплотного керамического материала заданного состава с прогнозируемыми свойствами.*

***Ключевые слова:** искровое плазменное спекание, карбид кремния, керамика, плотность*

Введение

Благодаря структурным особенностям интерес к керамическим материалам на основе карбида кремния проявляется уже давно (практически ежегодно проходят конференции по всему миру) и обусловлен потребностями всех современных отраслей в качественно новых материалах. Именно керамические материалы на основе карбида кремния среди безкислородных материалов обладают уникальными функциональными и конструкционными свойствами, благодаря чему находят применение в разнообразных областях (коррозионно-стойкие изделия, абразивы, нагреватели, огнеупоры, монокристаллы и подложки в полупроводниковой технике, покрытия для удержания осколков деления в реакторной технике, элементов горячей зоны двигателей и установок новых поколений для авиационной и ракетно-космической техники и др.).

Известно, что преимущественно ковалентный тип химической связи в Si-C не позволяет получать из него обычным спеканием изделия высокой плотности без использования активаторов спекания. Кроме того, увеличение температуры спекания выше 2000°C сопровождается рекристаллизационным ростом зерен карбида кремния. Предотвратить рекристаллизацию и повысить плотность можно путем введения в спекаемый материал нитрида алюминия, имеющего структуру вюртцита, характерную для альфа-модификации карбида кремния, и образующий твердые растворы в системе SiC-AlN.

На основе опыта многих десятилетий и успешного применения классической технологии горячего прессования, установлено, что оптимальная температура спекания керамики на основе SiC-AlN в зависимости содержания AlN составляет 2050-2300 К в течении 1 часа, в среде N₂ или Ar и давлении 10-50 МПа. [1,2]. Прессование проводят обычно в пресс-формах из графита или нитрида бора. Однако, горячее прессование, как метод получения, является продолжительным и энергозатратным, к тому же происходит быстрый износ пресс-форм. В

связи с этим, поиск методов, обеспечивающих активацию процесса спекания для создания высокоплотных керамических материалов с карбидкремниевой матрицей с меньшими затратами ресурсов и энергии продолжает быть актуальным.

Большие перспективы для развития технологии синтеза консолидированного карбида кремния открывает метод искрового плазменного спекания - СПС метод (от англ. Spark Plasma Sintering – SPS), получивший в последние десятилетия интенсивное исследование и развитие. [3-5].

Методы исследования

Искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering, SPS) – которое также известно под названием «технология спекания в электрическом поле» (FAST, Field Assisted Sintering Technology) – это инновационная технология консолидации порошковых материалов. Основным преимуществом данного метода является совмещение в одной операции формования и спекания, что дает значительное сокращение как временных, так и энергетических затрат [6]. С помощью импульсного электротока и т.н. «эффекта плазмы искрового разряда» («spark plasma effect») достигается очень быстрый нагрев заготовки (до 1000 °C/мин), поэтому процесс спекания, как правило, кратковременный (несколько минут). Это позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние, что открывает возможности для создания более прочных керамических образцов с ранее недостижимыми свойствами по сравнению с материалами, полученными традиционным методом (горячее прессование).

Исследуемые образцы керамики SiC-AlN были получены при различных режимах спекания, с введением в исходные смеси порошков дополнительно спекающей добавки оксид иттрия (Y_2O_3), являющейся промотером процесса спекания. При проведении экспериментов использовался комплекс современных методов гранулометрического анализа

порошков SiC, AlN, Y₂O₃; рентгенофазовый анализ; измерение плотности, как методом гидростатического взвешивания, так и газовой пикнометрией.

Задачей исследований являлось оптимизация составов смесей исходных компонентов и режимов SPS для достижения комплекса наибольших физико-механических свойств (плотность, теплопроводность, микротвердость совместно с трещиностойкостью, прочностью).

Проведена оценка влияния концентрации активирующих добавок, температуры и времени выдержки на режиме SPS-спекания на плотность керамики на основе карбида кремния. При использовании модифицирующих добавок, интенсифицирующих процесс спекания керамики на основе карбида кремния, необходимо учитывать тот факт, что добавки, активирующие процесс консолидации основного материала, неизменно становятся дополнительными фазами, обладающими своими собственными характеристиками, которые существенно меняются при высоких температурах. Для эффективного применения спекающих добавок необходимо вводить минимально возможное их количество и повышать однородность их распределения.

Известно активирующее влияние оксида иттрия при спекании керамики на основе SiC-AlN [7-9]. Этот прием мы использовали при SPS спекании композиций системы SiC-AlN. Оксид иттрия вводили первоначально в порошок AlN (3 и 7 % по отношению к вводимому AlN), а затем готовили соответствующие смеси с SiC. Исходные компоненты смешивались в соотношениях, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Состав и дисперсность порошков

	Компоненты составов		
	SiC	AlN	Y ₂ O ₃
Весовые % компонент.	75	25	0
	75	22	3
	75	18	7
Дисперсность, мкм	14.22	5.69	7.72

Гранулометрический анализ исходных порошков проводился на лазерном анализаторе частиц Fritsch Analysette 22 (Германия). Диапазон измерения анализатора 80-2000 нм. Основными параметрами при определении размера частиц являются интенсивность ультразвука, воздействующая на взвесь, и условная мощность работы насоса. Ниже приведены результаты анализа размера частиц исходных порошков и подготовленных для спекания смесей (рисунок 1).

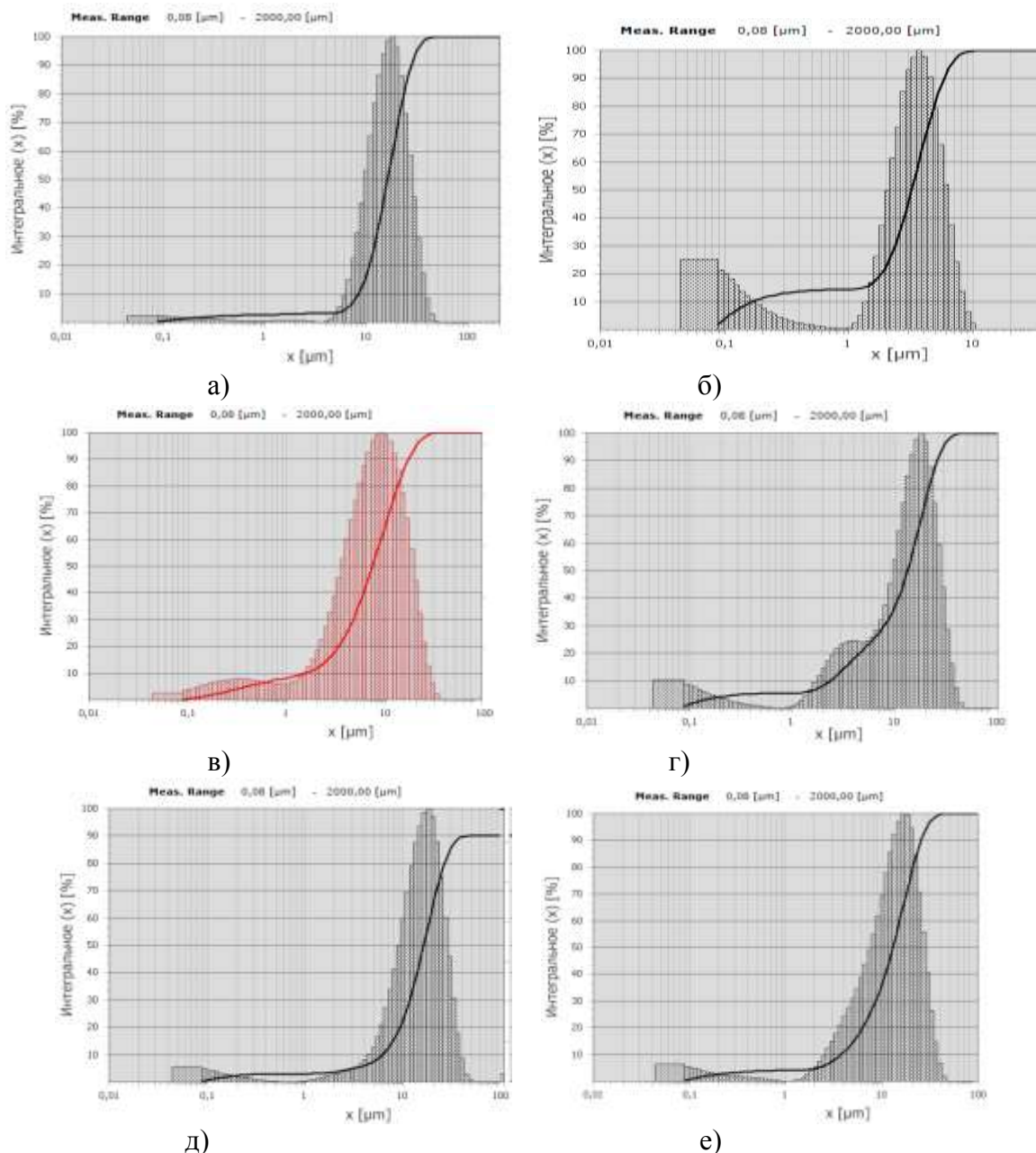


Рисунок 1 - Результаты измерений размера частиц с помощью лазерного анализатора: а) порошок SiC, б) порошок AlN, в) порошок Y₂O₃, г) состав SiC(75 %)-AlN(25%), д) состав SiC(75 %)-AlN(18%)-Y₂O₃(7%), е) состав SiC(75 %)-AlN(22%)-Y₂O₃(3%)

Из рисунка 1 видно, что составы после тщательного смешивания содержат в основном фракцию 8-14 мкм.

Рентгеновские дифрактограммы исходных порошков и приготовленных составов снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Голландия) с твердотельным детектором PIXcel1D, длина волны рентгеновского излучения $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$; сканирование ω -2 θ . Готовая проба помещалась в стандартную приставку для вращения. Измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Результаты исследований приведены на рисунке 2.

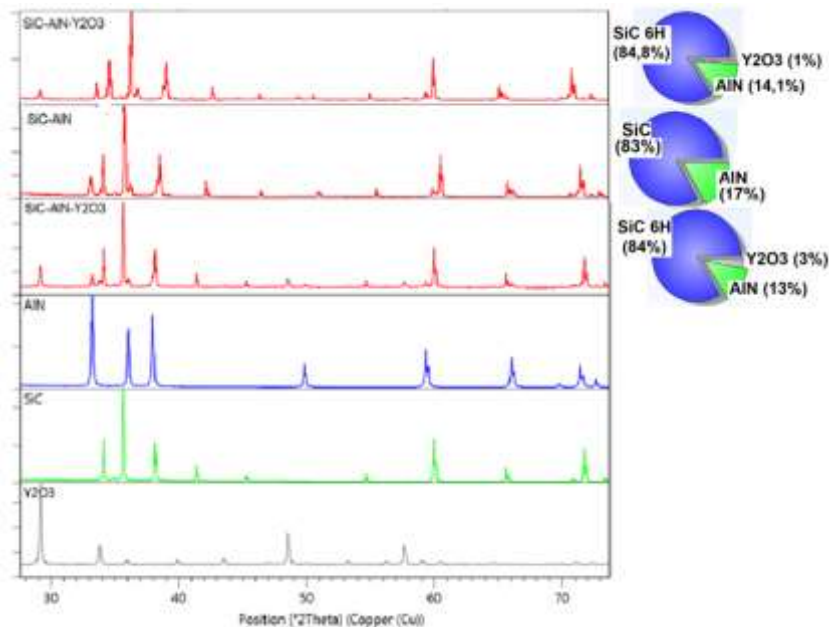


Рисунок 2 - Рентгенограммы исходных компонентов и приготовленных составов

Формование и спекание смеси порошков путем пропускания через заготовку электрического тока осуществлялось в пресс-формах внутренним диаметром 24 мм, изготовленных из изостатического графита И-3 (площадь 4.52см^2), с использованием дополнительного слоя графитовой бумаги между матрицей и порошковой засыпкой и между графитовыми пуансонами и порошком для предотвращения реакции между порошком и материалом оснастки. Загрузка – 10г. Контроль температуры осуществляли оптическим пирометром. В качестве основных варьируемых параметров для плазменного искрового спекания были выбраны следующие параметры:

- температура спекания, °С - 1400, 1500, 1600, 1700, 1800;
- давление прессования - 50МПа;
- длительность спекания при рабочей температуре, мин - 3, 6, 9, 12, 15;
- атмосфера – вакуум (остаточное давление 0.5Па – 0.1Па);
- скорость нагрева до максимальной температуры 100 °С/мин.

Спекание проводили при приложении постоянного давления к порошку в течение всего времени. Охлаждение образцов проходило свободно в камере.

Используя известные и описанные ранее технологические приемы [10], были получены опытные партии образцов керамики различного состава.

Результаты исследований

На рисунках 3 и 4 приведены температурные зависимости плотности конечных компактов на основе карбида кремния различного состава, полученных методом SPS спекания. Установлено, что добавление оксида иттрия значительно увеличивает плотность керамики на основе SiC-AlN. SPS-спекание при температуре 1800 °С высокодисперсных смесей SiC и AlN с добавкой оксида иттрия уже при содержании 18 и 22 % AlN обеспечивает достижение относительной плотности 0.95 и 0.98, соответственно, что значительно превышает значения плотности для керамики, полученной горячим прессованием [1].

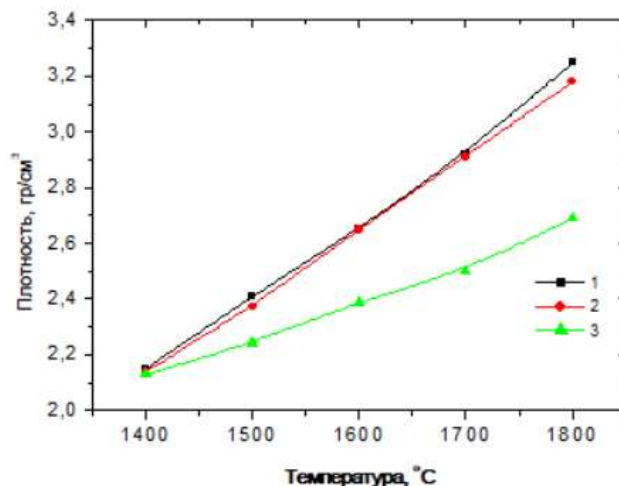


Рисунок. 3 - Зависимость плотности образцов керамики различного состава от температуры спекания (время на режиме 3 минуты): 1– SiC (75%)-AlN(18%)-Y₂O₃(7%), 2– SiC (75%)-AlN(22%)-Y₂O₃(3%), 3– SiC (75%)-AlN(25%)

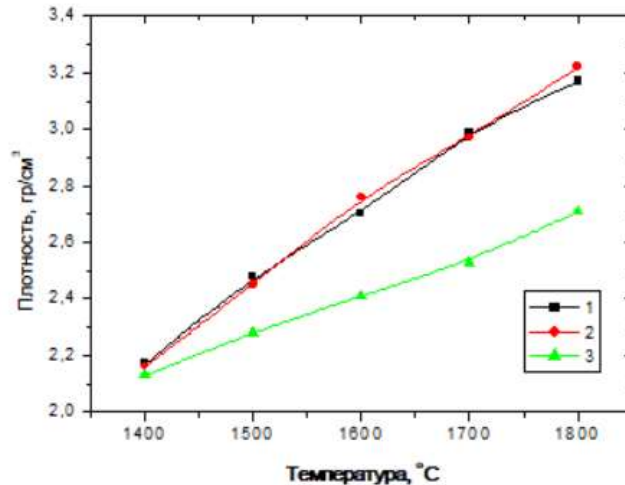


Рисунок 4 - Зависимость плотности образцов керамики от температуры спекания (время на режиме 6 минут):

1– SiC(75%)-AlN(18%)-Y₂O₃(7%), 2– SiC (75%)-AlN(22%)-Y₂O₃(3%),

3– SiC (75%)-AlN(25%)

В ходе эксперимента обнаружено, что при спекании образцов с добавкой 7% оксида иттрия при 1800 °C в пресс-форме наблюдается формирование жидкой фазы, которая разъедает защитную графитовую фольгу и взаимодействует с матрицей пуансона. Увеличение концентрации активирующей добавки приводит к росту испарения оксидов и возрастанию их взаимодействия с карбидом кремния, что также уменьшает и плотность SiC-материала. Получение материалов методом SPS спекания из порошков SiC-AlN с добавлением оксида иттрия приводит к образованию жидкой фазы, заполнению пространства между частицами карбида кремния до образования плотного материала. Однако, при высоком содержании оксидов (≥ 7 % масс.) они заполняют пространство пор, а излишек жидкого расплава выдавливается из спекаемого образца. Оксидный расплав прилипает к графитовой форме и разрушает образец.

Таким образом, установлено, что для керамики SiC-AlN оптимальной является добавка Y₂O₃ до 7 мас.% при температуре спекания 1800 °C. Поэтому, в дальнейшем при проведении исследований по влиянию времени выдержки на режиме спекания при максимальной температуре спекания 1800 °C на плотность получаемых образцов керамики, решено исключить состав с

7%-м содержанием оксида иттрия. Результаты исследований представлены на рисунке 5.

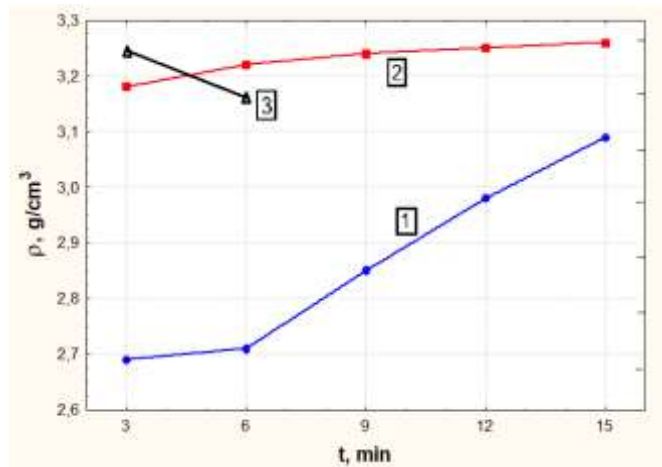


Рисунок 5 - Зависимость плотности образцов керамики от времени спекания на режиме при $T=1800\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1) SiC (75%)-AlN(25%); 2)SiC (75%)-AlN(22%)- Y_2O_3 (3%); 3)SiC (75%)-AlN(18%)- Y_2O_3 (7%)

Изучение кинетики спекания (рис.5) показало, что процесс уплотнения керамики SiC-AlN значительно зависит от времени выдержки на режиме, в то время, как для состава SiC(75%)-AlN(22%)- Y_2O_3 (3%) плотность образцов меняется незначительно.

Установленные оптимальные режимы SPS для спекания многокомпонентной керамики состава SiC(75%)-AlN(22%)- Y_2O_3 (3%) (1800 $^{\circ}\text{C}$ / 50МПа / 15 мин на режиме) обеспечивают формирование 100%-плотного композита, значение микротвердости которого составило 26,7 ГПа, что позволяет рекомендовать эти режимы для изготовления легкого и высокоплотного керамического материала заданного состава с прогнозируемыми свойствами.

Можно заключить, что в настоящей работе при определённых режимах SPS-спекания достигнута относительная плотность образцов близкая к максимальной

Таким образом, применение метода SPS обеспечивает получение высокоплотных керамических материалов, а сам процесс спекания является энергоэффективным и экономически выгодным.

Представленные результаты показывают, что спарк–плазменным методом из порошка микронной фракции могут быть получены высокоплотные образцы керамики на основе карбида кремния с высокой (до 100%) плотностью, что открывает перспективы широкого применения метода SPS для экономичного производства высококачественных керамических изделий из карбида кремния заданного состава с прогнозируемыми свойствами. Исследования этих перспективных результатов продолжаются, и ведутся эксперименты с более мелкодисперсным сырьем.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов внс института физики ДНЦ РАН, к.ф.-м.н. А.К.Ахмедову и внс НИЯУ МИФИ, к.т.н. Д.П.Шорникову.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект № 11.1957.2017/4.6.

Литература

1. Кардашова Г.Д. Процессы спекания и электрофизические свойства керамики на основе карбида кремния с активирующими добавками: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Кардашова Гюльнара Дарвиновна. - Махачкала, 2004. - 159 с.
2. G D Kardashova and Sh Sh Shabanov. Technological features of receiving and research of high density ceramic materials on the basis of silicon carbide. 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 525 012020.
3. Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока - М.: Металлургия, 1987. - 128 с.
4. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания: Учебно-методич. пособие. Нижний Новгород: Нижегород. гос. ун-т. 2012. 59 с.

5. Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems and applications. In: Handbook of Advanced Ceramics. Chapter 11.2.3. 2013. P. 1149–1177.
6. О.Ю. Сорокин, С.Ст. Солнцев, С.А. Евдокимов, И.В. Осин. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения. АВИАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ. №S6 2014.
7. Omori, M. & Takei, H. J Mater Sci (1988) 23: 3744.
8. Eom, JH., Seo, YK., Kim, YW. et al. Met. Mater. Int. (2015) 21: 525.
9. Kim, Yong-Hyeon & Kim, Young-Wook & Lim, kwang-young & Lee, Seoung-Jae. (2018). Mechanical and thermal properties of silicon carbide ceramics with yttria–scandia–magnesia. Journal of the European Ceramic Society.
10. Билалов Б.А., Кардашова Г.Д., Магомедова Е.К., Ахмедов Р.Р. Особенности технологии формирования керамики на основе карбида кремния методом электроимпульсного спекания. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - 2010.- Т. 10. № 1-2. - С. 176-178.

УДК 666.3

Влияние материала контртела на триботехнические характеристики муллита

Бабашов В.Г.¹, к.т.н.; Максимов В.Г.¹

admin@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Развитие машиностроения выдвигает задачи создания новых композиционных материалов, обладающих повышенной износостойкостью, низким значением коэффициента трения и способных работать при высоких скоростях и больших нагрузках. Создание новых материалов для высокоскоростных подшипников качения, скольжения и торцевых уплотнений аэрокосмического применения – одна из актуальных задач материаловедов. В данной работе приведены результаты исследования материала на основе муллита, модифицированного ZrO_2 , определены некоторые триботехнические характеристики с целью оценки пригодности для использования в изделиях новой и традиционной техники.

Ключевые слова:

керамический композиционный материал, муллит, оксид циркония, триботехнические свойства

Введение

Конструкционные керамические материалы постепенно занимают свою нишу среди перспективных материалов, обеспечивающих такие свойства, как низкий коэффициент трения, низкий удельный вес, возможность эксплуатации при высоких температурах и в агрессивных средах, а также относительно невысокая стоимость, обусловленная доступностью сырья и технологии.

Потребность в новых износостойких материалах, способных работать в окислительных средах при повышенных температурах, существует в различных областях народного хозяйства. Материалы, способные надежно работать в условиях сухого трения при высоких температурах и в вакууме, особенно необходимы для узлов трения космических аппаратов и ТНА регенеративных ЖРД на «кислом газе». Также подобные материалы в качестве альтернативы традиционным графиту и силицированному графиту актуальны для использования в уплотнениях некоторых типов ГТД и ТВАД, например, в вертолетных ВСУ, где графит и силицированный графит не желательны из-за высокой коррозионной активности и недостаточной абразивостойкости.

Главным критерием для оценки эффективности работы подшипника является значение коэффициента трения, так как от него напрямую зависит величина потерь в узле. Для обеспечения длительной работоспособности подшипника коэффициент трения скольжения пары должен быть как можно меньше, а тепло, выделяющееся в зоне трения, должно легко отводиться в детали конструкции опоры и через них в окружающую среду.

В настоящее время разработаны новые керамические и металлокерамические материалы, которые могут быть потенциально пригодны для изготовления подшипников скольжения и скольжения. Изменяя структурно-фазовый состав изготавливаемых керамических и

металлокерамических материалов, можно получить лучшие рабочие характеристики узлов и конструкций.

Подобные материалы в настоящее время применяются в составе достаточно многих критических узлов изделий новой и традиционной техники, таких как: скользящие электрические контактные устройства электромашин и электротранспорта (щетки и токосъемники), подшипники, уплотнения и толкатели подвижных узлов космической техники и высокоскоростных летательных аппаратов [1], уплотнения газовых турбин ГТД, уплотнения безмасляных компрессоров и работающих в вакууме оптических приборов.

Так, например, в настоящее время актуальной задачей является повышение надежности работы узлов раскрытия космических аппаратов на целевой орбите, либо траектории, так как именно на узлах раскрытия установлена существенная часть их оборудования космического аппарата, обеспечивающего их штатное функционирование. Длительное нахождение узла раскрытия отложенного срабатывания в условиях открытого космоса приводит к ряду специфических воздействий на поверхности деталей данного узла, что может привести к потере работоспособности [1]. Наиболее надежным способом исключения случаев «прихватавания» подобных узлов по нашему мнению является использование для изготовления их соприкасающихся участков из материалов, не склонных к вакуумному схватыванию и имеющих стабильные коэффициенты сухого трения.

Физико-механические свойства конструкционной керамики по сравнению со всеми видами металлов, которые в настоящее время применяются в качестве главных материалов для изготовления деталей машин, имеют такие отличительные характеристики, как высокую температуру плавления, твердость, низкую плотность. Ее применяют для изготовления деталей, к которым предъявляются повышенные требования по жаростойкости, износостойкости, коррозионной стойкости, стойкости к

воздействию химикатов. Кроме того в настоящее время существует потребность в материалах способных безопасно изнашиваться при высокоскоростных «затирах» в среде горячего кислорода.

В тех случаях, когда узел трения работает при умеренных температурах или при отсутствии высокоагрессивной окислительной среды, хорошие результаты показывают узлы трения, изготовленные из материалов на основе твердых смазок и разнообразные углеродные керамические композиционные материалы УККМ, в том числе графитонаполненные и углеграфитовые, разрабатываемые и выпускаемые многими производителями.

Для экстремальных условий эксплуатации используют ряд изделий из высокотемпературной и химостойкой технической керамики – карбидов кремния и вольфрама, оксида алюминия, диоксида циркония. Преимущество данных материалов состоит в том, что они способны длительное время эксплуатироваться при температурах до 1850°C в различных агрессивных газовых и жидких средах. Однако, карбидная керамика (SiC, WC) химически стойка только лишь в бескислородных средах, а образующая защитные пленки (SiC) – при отсутствии трения, тогда как оксидная керамика (Al_2O_3 , ZrO_2) обладает стойкостью и в окислительных средах. Поэтому в условиях воздействия высокой температуры или агрессивной окислительной среды оптимальным материалом узлов сухого трения становятся оксидные керамики.

Керамические материалы и, в частности, оксидную керамику Al_2O_3 - ZrO_2 рассматривают в качестве кандидата для деталей высоконагруженных узлов трения горных машин и оборудования, для изготовления таких узлов насосов гидросистем, как плунжерные пары и подшипниковые опоры скольжения кривошипно-шатунного механизма – наиболее изнашиваемые узлы, лимитирующие работу всего насоса [3].

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к износостойким материалам на основе оксидной керамики, такой как оксид алюминия,

муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), а также композиционные материалы на их основе с добавлением оксида циркония. Уплотнения из оксидной конструкционной керамики предлагают, например, российские фирмы «Термокерамика», ООО «Вириал», Химпром технология, китайская компания «Shanghai Vital Industrial Co ltd» и другие. Также производится достаточно широкий ассортимент антифрикционных материалов на основе традиционных твердых смазок, таких как продукция АО «Корпорация «ВНИИЭМ» На рисунке 1 приведены виды продукции АО «Корпорация «ВНИИЭМ» (а) и ОАО «Термокерамика» (б), Россия [4, 5].



Рис. 1 – Металлические, углеграфитовые и керамические уплотнения АО «Корпорация «ВНИИЭМ» (а); Керамические уплотнители ОАО «Термокерамика», Россия [4, 5]

В данном докладе приведены данные по результатам исследования материала на основе муллита, модифицированного ZrO_2 , с определением некоторых триботехнических характеристик с целью оценки пригодности для использования в изделиях новой и традиционной техники.

Эксперимент

Во ФГУП «ВИАМ» был создан и паспортизован (паспорт № 1796) высокотермостабильный керамический КМ ВМК-1 с плотностью не более $3,8 \text{ г/см}^3$ на основе оксидной поликристаллической матрицы на $T_{\text{раб}}=(1100\text{--}1200)^\circ\text{C}$ с прочностью на изгиб при рабочих температурах - $(250\text{--}300) \text{ МПа}$ [6,

7]. Позднее был синтезирован материал ВМК-4 на основе муллита, модифицированного ZrO_2 .

Исходным порошком для получения этих материалов является композиционный порошок на основе муллитовой матрицы с включениями ZrO_2 . Для синтеза исходных порошков был применен метод соосаждения гидроксидов аммиаком из смешанного водно-ацетонового раствора, содержащего растворимые соли оксидообразующих металлов и частично гидролизованный тетраэтоксисилан (ТЭОС), использованный в качестве источника оксида кремния, причем оксид циркония осаждают совместно с основными компонентами из однородного раствора.

Технологическая схема получения керамического композиционного материала представлена на рисунке 2.

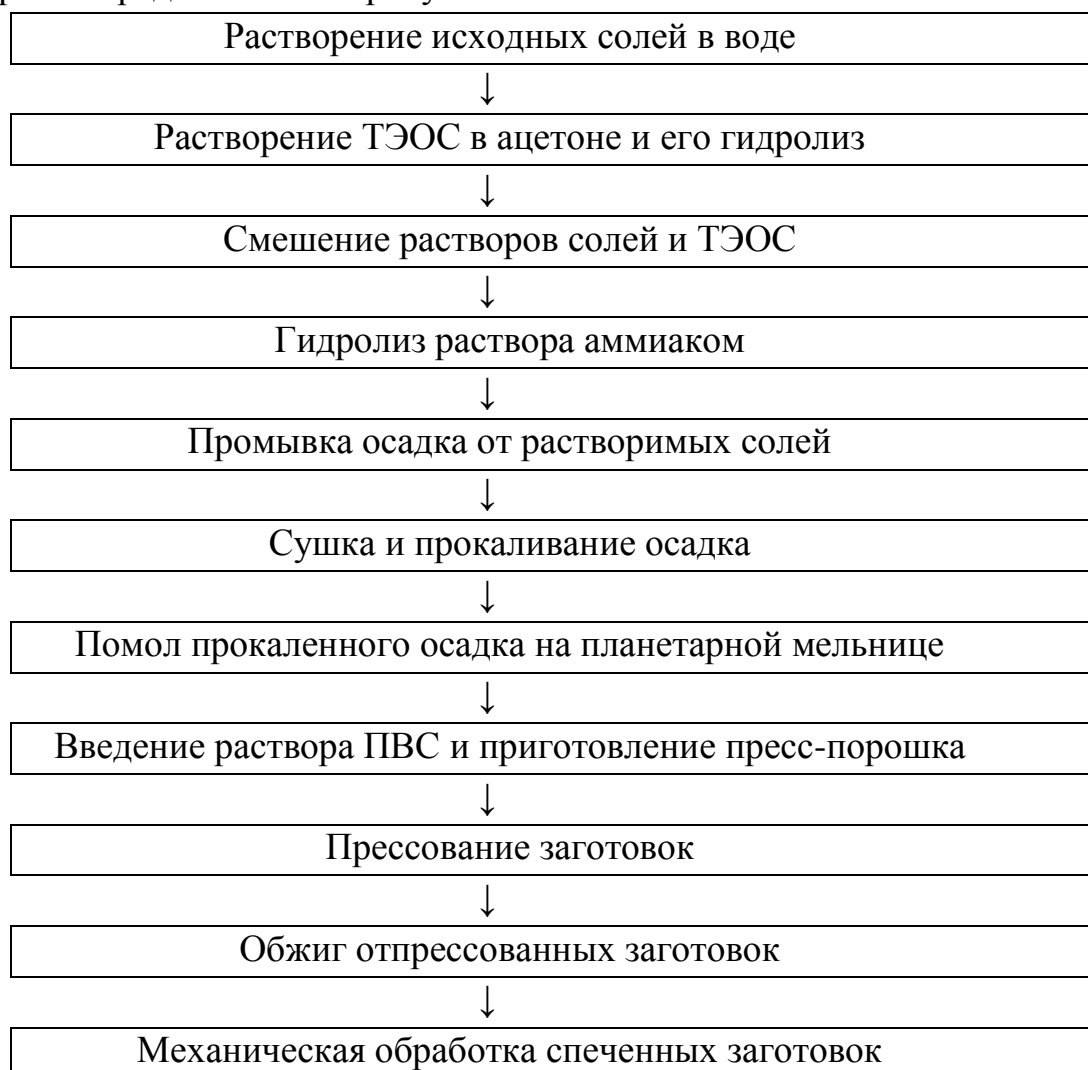


Рис. 2 – Технологическая схема получения керамического изделия муллита- ZrO_2

Исследовали образцы керамики на основе муллита, модифицированного 10% оксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (3% от оксида циркония). Оксид циркония вводили в качестве спекающей добавки и упрочнителя материала при низких (до 800°C) температурах. Исходные порошки для получения заготовки синтезировали золь – гель методом из оксихлоридов циркония, алюминия, хлорида иттрия и этилового эфира кремневой кислоты. Далее полусухим двусторонним прессованием полученного пресспорошка на связке из водного раствора поливинилового спирта в стальной форме получали сырые заготовки керамических блоков. Обжиг сырца проводили на воздухе при температуре 1670°C (точка солидуса данного состава – 1710°C) с выдержкой при максимальной температуре в течении одного часа. Выбор достаточно высокой температуры и времени обжига объяснялся тем, что материал оптимизировали на получение возможно более высокой термостабильности в температурном интервале 1200÷1350°C, в том числе максимально возможной устойчивости к короблению и ползучести при воздействии длительно действующих (например, установочных) нагрузок, что требовало получения структуры, состоящей из достаточно крупных и стабильных зерен основной фазы – муллита. Заготовки для вырезки исследованных в данной работе образцов подвергали дополнительному отжигу в корундовой засыпке при 1710°C в течении 1,5 часа. Дополнительный отжиг был проведен с целью укрупнения зерна основной функциональной фазы материала – муллита, и достижения максимально возможного повышения его термостабильности. Рентгенофазовый контроль полученного материала, а также исследование его микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали, что материал состоит из матрицы, составленной кристаллами муллита размером 2÷8 мкм с включениями равноосных частиц оксида циркония размером от 0,5 мкм и менее; армированной крупными, до 25–50 мкм в длину, пластинами муллита, видимыми на срезах и изломах в виде

«игл» шириной $2\div 5$ и длиной до 50 мкм. Полученные керамические блоки разрезали алмазным кругом на образцы в форме пластин толщиной $5,0\div 5,3$ мм, которые затем шлифовали корундовым микропорошком M24 до удаления видимых поверхностных дефектов. Круглые диски для установки в шпиндель машины трения высверливали с использованием кольцевого алмазного инструмента.

Контртела из керамики со сферической поверхностью изготавливали с использованием технологии сферошлифования на пересекающихся осях. На первом этапе обработки из блочной заготовки с использованием кольцевого алмазного сверла высверливали цилиндрический стержень диаметром на $10\div 15\%$ больше целевого диаметра шара и длиной не менее трех диаметров. Далее полученная промежуточная заготовка устанавливалась в цанговый патрон установленный на токарном станке и шлифовалась кольцевым алмазным инструментом с диаметром внутренней кромки несколько меньшим чем диаметр стержня, установленным под углом более 45° к оси вращающейся заготовки. Шлифовка продолжалась до прохода кромки инструмента через ось заготовки. Далее сформировавшийся сегмент сферы с углом охвата более 270° отрезался от стержня и использовался в дальнейшей работе.

Для полученного таким образом материала были определены некоторые триботехнические характеристики с целью оценки пригодности для использования в качестве пар трения. Специфической особенностью материалов, содержащих оксид циркония в сочетании с корундом и муллитом (и некоторыми иными оксидами), является пониженная межзеренная адгезия, обеспечивающая низкую склонность материала к схватыванию и эффект блокировки трещин, дополнительный к тому, что обеспечивается трансформационным упрочнением (вследствие фазового перехода под напряжением в частично стабилизированном диоксиде циркония ЧСДЦ).

Кроме того, испытания пар трения «Твердое по твердому» в большинстве случаев проводится по схеме «плоскость – плоскость», либо «вал – втулка», либо по близким схемам [2]. Однако при испытаниях традиционных материалов, особенно при работе со смазкой, чаще используется схема шарик – поверхность, поэтому с целью получения сопоставимых результатов работа выполнялась с ее использованием.

Исходя из изложенного, были проведены исследования коэффициентов сухого трения разработанного нами ранее муллитового материала ВМК-1 по схеме шарик – поверхность. Исследовались зависимости коэффициента трения от:

- 1) материала контртела
- 2) скорости трения
- 3) усилия (ограничено)

Испытания проводили на машине UMN Tribolab «Bruker». Из муллитового материала была выполнена плоская деталь, а из материала контртела – шарик. Полученные зависимости K_f от скорости, усилия и материала контртела представлены на диаграммах. Сравнительно малое число экспериментальных точек объясняется поисковым характером данной работы.

Из представленных данных можно видеть, что зависимости от усилия и скорости в целом находятся в согласии с полученными в других работах, например в [2]. Однако можно заметить существенную разницу в поведении пары трения от сочетания материалов: K_f в симметричной паре ощутимо ниже чем в разнородных, что не соответствует традиционному правилу по составлению пар «мягкое – твердое».

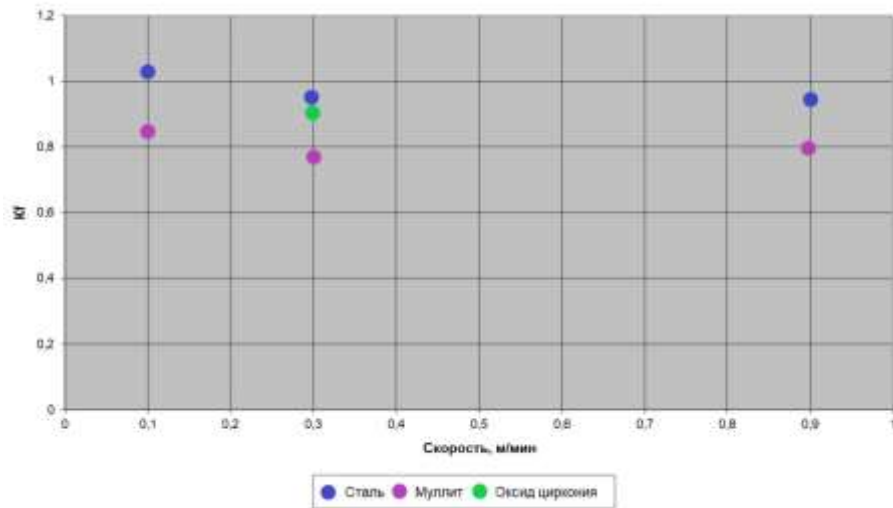


Рис. 3 –Зависимость коэффициента трения от скорости и материала контртела

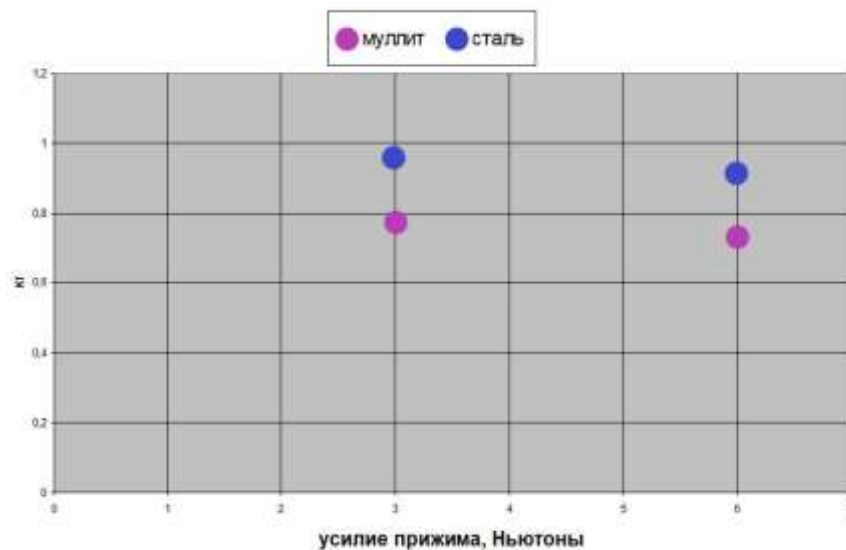


Рис. 4 – Зависимость коэффициента трения от усилия прижима

Также следует указать на разницу K_f полученного нами по данной методике и по схеме «плоскость – плоскость» ранее. Коэффициент трения ВМК-1 по ВМК-1 в схеме «плоскость по плоскости» не превышал 0,27.

Выводы

Проведены предварительные исследования зависимости коэффициента трения материала на основе муллита в паре с аналогичным материалом,

сталью "ШХ" и керамикой из оксида циркония, по схеме «плоскость - сферический палец».

В результате проведенных исследований установлено, что зависимости коэффициента трения K_f от нагрузки и скорости соответствуют общеизвестным, т.е. коэффициент трения при увеличении нагрузки существенно уменьшается, при увеличении скорости проходит через пологий минимум. Уменьшение коэффициента трения при увеличении давления в контакте объясняется тем, что все три основных процесса создающие усилие трения: деформация микронеровностей, их разрушение, и поверхностное взаимодействие зависят в первую очередь от свойств материала, и незначительно от контактного давления.

Из исследованных пар заметно меньший K_f имел место в паре с контртелом, изготовленным из материала, аналогичного материалу образца, отличия стального контртела от циркониевого при трении по муллиту находятся в пределах разброса экспериментальных данных. Это позволяет говорить о существенно меньшей эффективности керамики из оксида циркония как антифрикционного материала, в сравнении с ее монокристаллами.

Литература

1. Штокал А.О., Рыков Е.В., Добросовестнов К.Б. и др. Пути повышения надежности работы узлов раскрытия космических аппаратов с отложенным раскрытием // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. 2017. № 4. С. 60–67.
2. Алисин В.В., Рошин М.Н., Лукьянов А.И., и др. Разработка и исследование узлов трения, работающих при высоких температурах, применительно к космическим аппаратам. // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. 2019. № 1. С. 61–66.

3. Вержанский А.П., Островский М.С., Шубина Н.Б. Износостойкость конструкционной керамики в горном оборудовании // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск №3, 2011 с.340-440. Горный инженер. Интеграция науки, профессионального образования и производства. Москва. 400 с.
4. Сайт АО «Корпорация «ВНИИЭМ» (Россия) www.vniiem.ru (дата обращения 14.11.2019)
5. Сайт ОАО «Термокерамика» (Россия) www.termokeramika.com (дата обращения 14.11.2019)
6. Способ получения порошка керамического композиционного материала: пат.РФ 2292320, № 2005125772/03, заявл. 15.08.2005, опубл. 27.01.2007.
7. Способ получения керамического изделия: пат.РФ 2486159, № 2011125560/03, заявл. 22.06.2011, опубл. 27.12.2012.

УДК 629.7.023.224

Оценка термостойкости жаростойких реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов

Малинина Г.А.¹, к.х.н.; Денисова В.С.¹;

Лонский С.Л.¹; Куршев Е.В.¹; Власова О.В.¹

vdenisova@outlook.com

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Проведены испытания на термостойкость и исследованы методом сканирующей электронной микроскопии жаростойкие реакционноотверждаемые покрытия, преимущество которых является возможность их формирования при температурах, близких к рабочим. Реакционноотверждаемое покрытие на основе тугоплавких барийалюмосиликатных фритт и тетраборида кремния обладает термостойкостью 127 термоциклов по режиму 1200°C↔20°C при толщине покрытия 90–120 мкм.

Ключевые слова:

стекло, тетраборид кремния, структура, никелевые сплавы, реакционное отверждение, термостойкость

Введение

Перспективным направлением в области высокотемпературной защиты коррозионноустойчивых сталей, жаропрочных никелевых сплавов и керамических композиционных материалов является разработка жаростойких реакционноотверждаемых покрытий, главной особенностью которых является повышенная температура эксплуатации и температура формирования, близкой к рабочей [1–3]. Данное преимущество решает проблему высокотемпературного обжига покрытий на рабочие температуры до 1250°C, так как обжиг традиционных составов покрытий на указанные рабочие температуры сопряжен с короблением и окислением защищаемых материалов.

Увеличение температуры газа сопровождается увеличением интенсивности нагрева стенок жаровых труб излучением, для чего требуется их дополнительное охлаждение, приводящее к повышению перепада локальных температур защищаемого материала. В связи с этим актуальной задачей является оценка температурной устойчивости реакционноотверждаемых покрытий, которые за счет своей композиционной структуры являются перспективным материалом для высокотемпературной защиты теплонагруженных элементов.

Отработка оптимального диапазона толщин реакционноотверждаемых покрытий необходима для исключения технологических трудностей, и, что более важно, снижения градиента температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), являющегося причиной дефектов в виде сколов по кромкам деталей, раковин, несплошностей при термоциклических нагрузках. В прямой зависимости от толщины покрытия находится и адгезия (прочность сцепления) реакционноотверждаемого покрытия к защищаемому материалу. Высокий градиент ТКЛР субстрата и покрытия приводит к появлению внутренних напряжений и дефектов, что ограничивает

возможность нанесения покрытий с толщиной слоя, позволяющей реализовать их теплозащитные свойства [4–5].

Структура реакционноотверждаемых покрытий, для которой характерно явление релаксации термоупругих напряжений за счет легкоплавкой боросиликатной фазы, способствует получению стабильных покрытий, стойких к термоциклическим воздействиям. Для оценки термостойкости покрытий необходимо проведение микроструктурных исследований реакционноотверждаемых покрытий после испытаний на термостойкость.

В данной работе проведены испытания реакционноотверждаемых покрытий, методом сканирующей электронной микроскопии изучена структура покрытий после испытаний, а также определено влияние толщины покрытия на его термостойкость.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования данной работы являются реакционноотверждаемые покрытия на основе барийалюмосиликатных стекол – многокомпонентного стекла (матричного) в барийалюмосиликатной системе и стекла стехиометрического состава $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ (модифицирующего), а также тетраборида кремния. Тетраборид кремния производства ФГУП «ВИАМ» вводили в исследуемые составы в количестве 0–5% масс. Покрытия наносили на субстраты из жаропрочного никелевого сплава марки ВЖ171, упрочненного внутренним азотированием [6]. В соответствии с массовой долей матричной фритты, модифицирующей фритты и тетраборида кремния соответственно производили маркировку образцов, например – 85-10-5.

Испытания на термостойкость проводили согласно ГОСТ 25535-2013 на 10 образцах каждого состава. Режим испытаний – $1200^\circ\text{C} \leftrightarrow 20^\circ\text{C}$, 1 цикл – 5 мин. Испытания продолжали вплоть до появления дефектов на образцах.

Покрyтия после испытаний на термостойкость исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TESCAN VEGA 3 XMU. Обработка полученных структур проводилась с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScore Color. Для исследований был выбран режим отражённых электронов (BSE – Back-Scattered Electron), так как данный способ позволяет получать изображения, контраст которых зависит от рельефа и электронной плотности исследуемых образцов. В установке JFC-1100 (JEOL) проводили ионно-плазменное травление образцов в течение 5 минут. С целью устранения эффекта зарядки на поверхность микрошлифов наносили токопроводящий слой (слой золота толщиной 20 нм).

Толщину покрытий определяли с помощью микрометра гладкого МКЦ-25. Варьирование толщины обеспечивалось технологически за счет числа проходов и условной вязкости гидросуспензий реакционноотверждаемых покрытий.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных испытаний на термостойкость выявлено, что наилучшей термостойкостью по режиму $1200^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 20^{\circ}\text{C}$, 1 цикл – 5 мин обладают составы 80-15-5 и 85-10-5 – 127 термоциклов и 119 термоциклов соответственно (минимальные значения из 10 результатов). На рисунке 1 представлена зависимость термостойкости исследуемых реакционноотверждаемых покрытий от содержания тетраборида кремния.

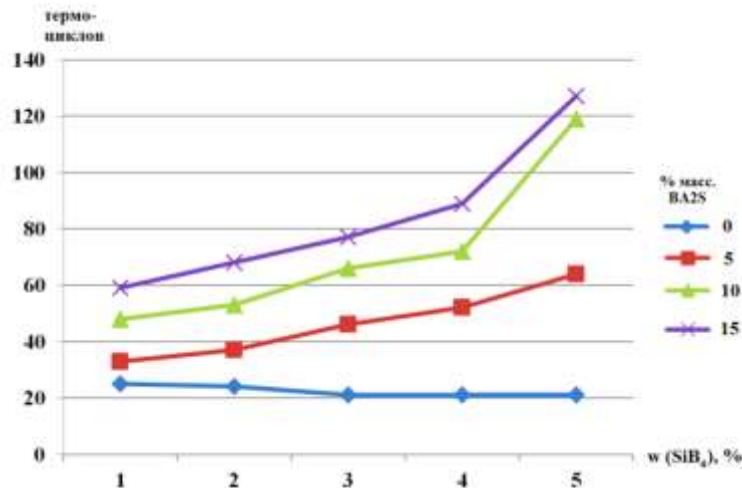


Рис. 1 – Зависимость термостойкости покрытий от содержания тетраборида кремния

Полученный уровень термостойкости является результатом сложных процессов, протекающих при высокотемпературных воздействиях в различных зонах покрытия – на границе «субстрат-покрытие», непосредственно в материале покрытия и на границе с окислительной средой. Полученные результаты коррелируют с имеющимися результатами испытаний на жаростойкость [...], в связи с чем можно полагать, что механизм защитного действия аналогичен и связан с влиянием тетраборида кремния на свойства покрытия. Ресурс покрытий при окончании испытаний был исчерпан не полностью, так как для всех образцов испытания были закончены с появлением сколов на острых краях образцов, при этом основное покрытие оставалось сплошным, плотным и матовым.

Необходимо отметить, термостойкость современного жаростойкого стеклокерамического покрытия ВЭС-104М по режиму $1000^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 20^{\circ}\text{C}$, 1 цикл – 5 мин. составляет 200 термоциклов, однако при испытаниях по режиму $1200^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 20^{\circ}\text{C}$, 1 цикл – 5 мин. покрытие оказывается неработоспособным.

Исследования влияния толщины покрытия на термостойкость проведены с использованием состава 80-15-5, показавшего наилучшую термостойкость. На рисунке 2 представлена зависимость термостойкости покрытия 80-15-5 от его толщины.

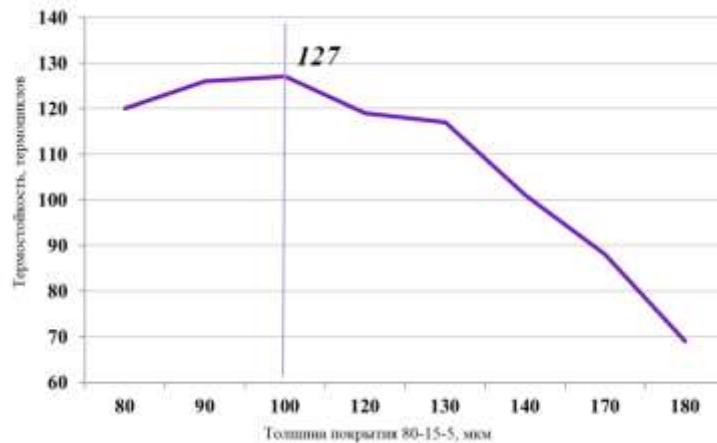


Рис. 2 – Влияние толщины покрытия 80-15-5 на его термостойкость

Выявлено, что диапазон оптимальных толщин составляет 90-120 мкм, как и для серийных жаростойких эмалей типа ЭВК. При увеличении толщины разрушение покрытий происходит под действием термических напряжений в упругой области (прежде всего, на острых кромках). Накопление остаточных деформаций и изменений имеет место и в покрытии, и в материале субстрата.

На рисунке 3 представлены результаты исследований методом сканирующей электронной микроскопии образцов покрытия 80-15-5 при увеличении $\times 1000$ до (рисунок 3а) и после (рисунок 3б) испытаний на термостойкость. После испытаний отмечается уплотнение структуры покрытия, пористость поверхности не до металла, а также равномерное распределение кристаллической фазы, преимущественно представляющей алюмосиликаты бария и формирующейся при кристаллизации барийалюмосиликатных стекол, являющихся основой покрытия.

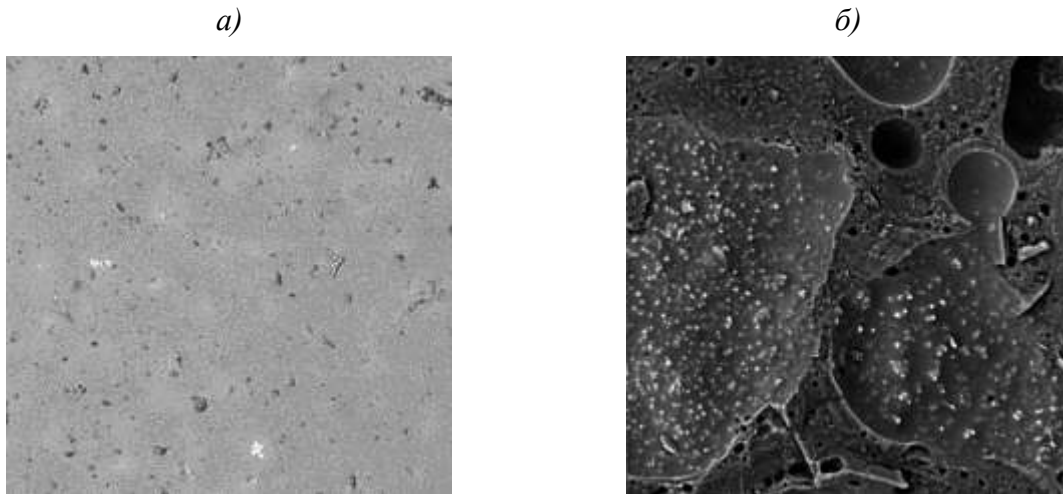


Рис. 3 – Микроструктура покрытия 80-15-5 ($\times 1000$): *а* – до испытаний на термостойкость (после обжига), *б* – после испытаний на термостойкость

Выводы

1. Максимальной термостойкостью по режиму $1200^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 20^{\circ}\text{C}$ (1 цикл – 5 минут) обладают составы 80-15-5 (127 термоциклов) и 85-10-5 (119 термоциклов);
2. Оптимальный диапазон толщин реакционноотверждаемых покрытий, обеспечивающий наилучшую термостойкость – 90–120 мкм;
3. По достижении 127 термоциклов ресурс реакционноотверждаемого покрытия с маркировкой 80-15-5 исчерпан не полностью, в процессе испытаний формируется плотная структура с образованием кристаллической фазы алюмосиликатов бария;
4. Реакционноотверждаемые покрытия обладают высокими защитными свойствами при температурах до 1200°C и характеризуются температурой формирования, близкой к рабочей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00207 мол_а.

Литература

1. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических материалов и бериллиевых сплавов //Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 1. Ст. 5. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 03.02.2019).
2. Howard E. Goldstein, Leiser D.B. and Katvala V. Reaction cured borosilicate glass coating for low density fibrous silica insulation. Borate Glasses: Materials science research. Volume 12. Plenum press, New York and London, 1978. P.623–634.
3. Meng Wang, Xiaolei Li, Dong Su, Huiming Ji, Huijie Tang, Zhihao Zhao, Jian He. 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.
4. Minghui Chen, Shenglong Zhu, Fuhui Wang. High temperature oxidation of NiCrAlY, nanocrystalline and enamel-metal nano-composite coatings under thermal shock // Corrosion Science. 2015. №100. P. 556–565.
5. Wu Yongbin, Ma Xiaofei, Zhang Huazhen, Zhou Yang. A New High Emissivity Coating on Ni-Based Superalloy Substrate // Rare Metal Materials and Engineering. 2016. V. 45. I. 3. P. 588–592.
6. Лукина Е.А., Овсепян С.В., Давыдова Е.А., Ахмедзянов М.В. Структурные особенности жаропрочного сплава на основе системы Ni-Co-Cr, упрочняемого объёмным азотированием // Цветные металлы. 2016. № 7 (883). С. 76–82.
7. 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.

8. Солнцев С.С., Денисова В.С., Агарков А.Б., Гаврилов С.В. Влияние добавок стекол системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ на свойства реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. №1. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 09.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-11-11.

УДК 666.766

Исследование влияния содержания нитрида кремния на свойства нитридной композиции AlN - Si₃N₄

Орехов А.С.¹; Дитц А.А.¹, к.т.н.; Погребенков В.М.¹, д.т.н.

alex.orekhov94@gmail.com, ditts@tpu.ru

¹ФГАОУ ВО НИ ТПУ, г. Томск

Аннотация

Исследованы и представлены результаты влияния содержания нитрида кремния в составе композиции AlN - Si₃N₄ на относительную плотность, предел прочности при 3-точечном изгибе и предел прочности при сжатии.

Ключевые слова

нитрид кремния, нитрид алюминия, композиционная керамика

Введение

Большая часть материалов, применяемых в производстве огнеупоров, – это минеральное сырье природного происхождения. Из-за повышения требований по чистоте и свойствам огнеупорных материалов все более широко применяется синтетическое сырье, которое выпускается специализированными производителями и часто поставляется с заданным гранулометрическим составом или измельченным до конкретной фракции [1].

Из синтетических сырьевых материалов высокую температуру плавления имеют бескислородные соединения в виде карбидов и нитридов [2]. Так большое промышленное значение в производстве бескислородных огнеупоров приобрели следующие соединения: SiC, TaC, TiC, WC, B₄C, ZrC, UC, UC₂, Si₃N₄, AlN, BN. Материалы на их основе характеризуются твердостью, прочностью и химической стойкостью, что делает их перспективными для применения в качестве термостойких, жаропрочных и огнеупорных изделий.

Получение материалов и изделий на основе карбидов и нитрида бора связано с большими энергетическими затратами, в то время как изделия на основе нитридов алюминия и кремния можно получать традиционными способами при относительно низких температурах.

Нитрид алюминия уже нашел широкое применение в технике высоких температур в качестве огнеупорного и электроизоляционного материала. Из него изготавливают электроизоляционную соломку для термопар и электроизоляционные конструкционные детали, работающие в агрессивных средах. Высокая огнеупорность нитрида алюминия и его химическая стойкость позволяют использовать его для футеровок электролизеров, ванн, резервуаров, тиглей для получения расплавленных алюминия, олова, галлия, расплавленного стекла и борного ангидрида. Пленки из нитрида алюминия

применяют в микроэлектронике при изготовлении микромодулей и интегральных схем [3].

Материалы на основе нитрида кремния получили более широкое распространение в машиностроении, электронике и других областях современной техники [4]. Своеобразная кристаллическая структура накладывает отпечаток на характер взаимодействия Si_3N_4 с тугоплавкими соединениями и металлами, сказывается на анизотропии некоторых физических свойств. Небольшой температурный коэффициент линейного расширения и низкая плотность делают нитрид кремния особенно привлекательным в качестве термостойкого и жаростойкого материала с высокими удельными характеристиками [5].

Химическое сродство нитрида алюминия и нитрида кремния в сочетании с высокой огнеупорностью и высокими физико-механическими характеристиками данных соединений, позволяют получить композиционный материал для производства огнеупорной оснастки, используемой в производстве высокотемпературной технической керамики, в частности нитридной, которая играет важную роль в развитии высокотехнологичных областей современной техники.

В связи с изложенным, целью работы являлось разработка составов шихты композиционной керамики и исследование влияния компонентов на свойства получаемого материала.

Методика исследования

В качестве исходных компонентов использовались: порошок нитрида алюминия марки «А100» производства фирмы «Плазмотерм» и порошок нитрида кремния марки «ТУ 6-09-03-312-77» производства ООО МП «Комплекс».

Для оценки влияния компонентов на свойства были выбраны следующие процентные соотношения $\text{AlN/Si}_3\text{N}_4$: 50/50, 60/40, 70/30.

Смешивание порошков осуществлялось в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта. Образцы формовали методом полусухого прессования из гранулята при удельном давлении прессования 200 МПа. В качестве органического связующего применялся поливинилбутираль (ПВБ). Перед прессованием смесь в форме подвергали виброуплотнению для разрушения «мостиков» и «арок», которые могут образовываться при засыпке порошка в пресс-форму. Прессование осуществлялось по двухстадийной технологии. На первом этапе набиралась половина от рассчитанной нагрузки, после чего давления с образца снималось. На втором этапе прессование осуществлялось до полной нагрузки. Такой способ позволяет облегчить выход воздуха, присутствующего между частицами порошка и, как следствие, увеличить плотность и качество образцов.

Так как спекание образцов проводится в среде азота, когда удаление органических составляющих затруднено, был осуществлен термический процесс удаления временной органической связки в окислительной атмосфере в муфельной печи.

Обжиг образцов осуществлялся в вакуумной электропечи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 при температуре 1800°C с выдержкой в 2 часа.

После обжига, методом гидростатического взвешивания определяли относительную плотность. Прочность при 3-точечном изгибе и предел прочности при сжатии определяли в соответствии с ГОСТ 24409-80. Для оценки структуры материала использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6000.

Экспериментальная часть

Согласно физико-химическим принципам получения огнеупорных материалов, структура черепка огнеупора состоит из твердой части и пор. Твердая часть состоит из тугоплавкого наполнителя, скрепленного керамической связкой. Зерна наполнителя обычно имеют больший размер относительно зерен связки. Основное значение связки состоит в надежном

скреплении крупных зерен наполнителя с обеспечением фрагментарной структуры черепка, которая обеспечивает необходимую термостойкость и прочность.

В данной работе в качестве связки применялся нитрид алюминия со среднем размером частиц 6 мкм, а наполнителем являлся порошок β - Si_3N_4 , средний размер частиц которого равен 12 мкм.

Применение нитрида кремния полиморфной модификации β связано с ее стабильностью. Самыми распространенными и стабильными являются модификации α и β . По сравнению с β -фазой, α -фаза химически неустойчива. При высоких температурах, будучи нагретой до жидкой фазы, α -фаза переходит в β -фазу. Таким образом, β - Si_3N_4 является основной формой, используемой в керамическом деле [6].

Нитриды кремния и алюминия являются ковалентными соединениями, для которых характерна низкая подвижность дефектов решетки и заторможенность диффузионных процессов, поскольку в решетках ковалентных соединений подавлены процессы диффузионно-вязкого течения, ответственные за массоперенос и уплотнение при твердофазном спекании. Для интенсификации спекания таких соединений используют различные активирующие добавки, образующие с нитридами твердые растворы. К числу наиболее активных добавок среди оксидов можно отнести Li_2O , BeO , MgO , CaO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , ZrO_2 , а также двойные оксидные смеси, вводимые в состав нитридных материалов, как в виде исходных компонентов, так и в виде бинарных эвтектических соединений [7].

Для исходных порошков нитрида кремния и алюминия характерна адсорбция кислорода процессе хранения и переработки. Адсорбционный кислород образует на поверхностях частиц оксиды Al_2O_3 и SiO_2 , которые отрицательно сказываются на огнеупорности и термомеханических свойствах изделий. Поэтому, помимо интенсификации процесса спекания, спекающая добавка должна образовывать бинарные эвтектические

соединения с примесными оксидами, тем самым очищая кристаллическую решетку материала от нежелательных примесей.

В качестве спекающей добавки в работе использовался оксид иттрия производства фирмы Н.С. Starck Grade С со средним размером частиц 1,5 мкм.

Стабильные соединения Y_2O_3 с Al_2O_3 и SiO_2 обладают высокой жаропрочностью, повышенной износостойкостью и механической прочностью. Стоит также отметить близкие к спекаемым нитридам значения ТКЛР данных соединений.

Рассмотрим фазовую диаграмму $Y_2O_3-Al_2O_3$ (рис. 1). Данная система характеризуется наличием трех бинарных соединений: моноклинного $Y_4Al_2O_9$ (YAM), кристаллической фазы типа перовскита $YAlO_3$ (YAP) и кристаллов со структурой граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) – с молярными соотношениями $Y_2O_3:Al_2O_3$, равными 2:1, 1:1 и 3:5 соответственно. При нагреве смесей оксидов выше $1500^\circ C$ в системе образуются все 3 соединения.

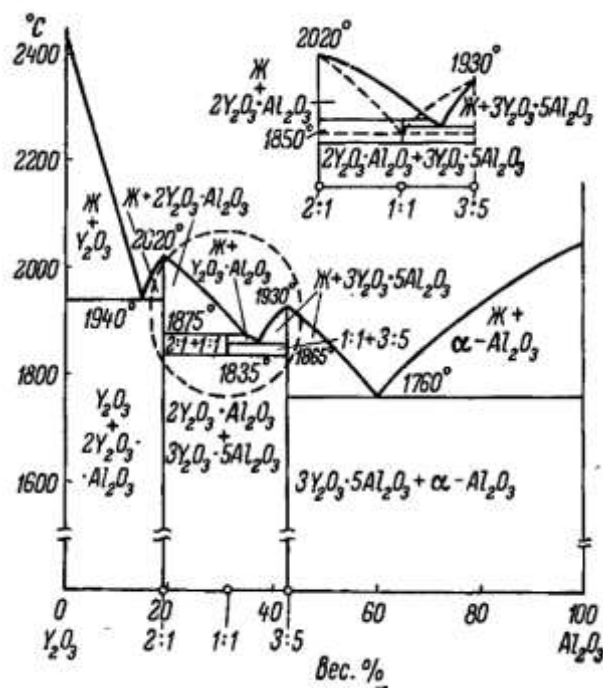


Рис. 1 – Диаграмма состояния системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ (по Торопову с сотрудниками) [8]

Варшау и Рой полагают, что в системе устойчиво существуют два стабильных соединения: $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) и $Y_4Al_2O_9$ (YAM). Третье соединение $YAlO_3$ (YAP) устойчиво в очень узком интервале температур – между 1875 и 1835°C. При 1875°C оно плавится с разложением на $Y_4Al_2O_9$ (YAM) и жидкость; при 1835°C происходит его распад на смесь соединений $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) и $Y_4Al_2O_9$ (YAM) [8]. Также в последнее время было установлено наличие обратимого фазового перехода YAM при 1370°C [9]. Исходя из вышесказанного, алюмоиттриевый гранат (YAG) является самым стабильным соединением системы с температурой плавления 1930°C, что делает получение его в процессе спекания для связывания оксида алюминия целесообразным. Существенную роль играет так же формирование твердого раствора Si_3N_4 в алюмоиттриевом гранате с образованием фаз Si–Al–O–N, называемых «сиалонами» [7].

Бинарная система Y_2O_3 - SiO_2 была изучена Н.А. Тороповым и А.М. Бондарем. Диаграмма состояния системы показана на рисунке 2.

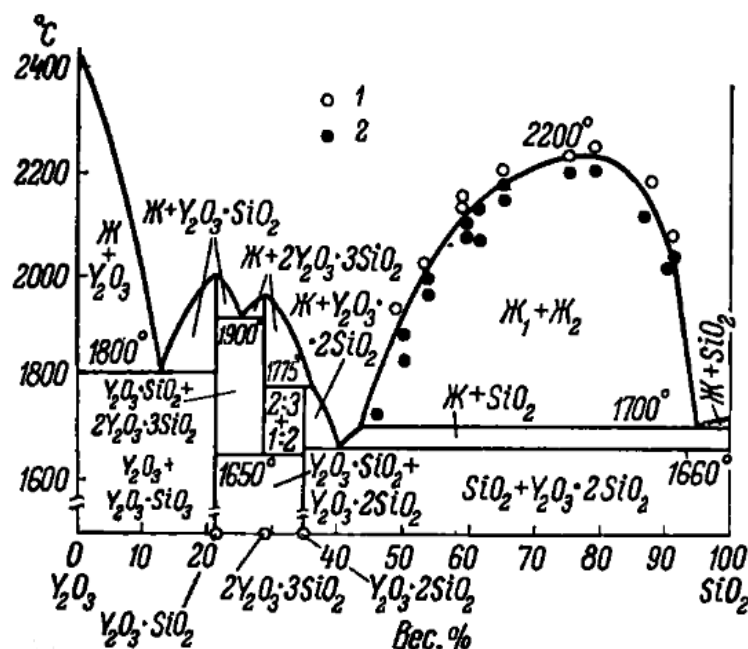


Рис. 2 – Диаграмма состояния системы Y_2O_3 - SiO_2 [8]
1 – одна жидкость; 2 – две жидкости

В данной системе известны три двойных соединения: $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ – оксиортосиликат, $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ – ортосиликат и $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – пиросиликат иттрия.

Соединение $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ плавится конгруэнтно при $1980^\circ C$, а $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – инконгруэнтно при $\sim 1790^\circ C$. Соединение $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ устойчиво в температурной области $1350\text{--}1650^\circ C$. При $1650^\circ C$ это соединение претерпевает распад с образованием смеси двух соединений: $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ и $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$, причем указанный процесс является обратимым [10]. Исходя из всех факторов, наиболее стабильным и имеющим высокую температуру плавления веществом является оксиортосиликат.

Проведя анализ диаграмм состояния, можно сделать вывод, что перспективным соединением для связывания Al_2O_3 является $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), а для SiO_2 – $Y_2O_3 \cdot SiO_2$. Эти соединения образуются при достаточно низких температурах и в дальнейшем имеют высокую температуру плавления, что позволяет нам одновременно интенсифицировать процесс спекания и избежать в дальнейшем появления жидкой фазы в изделиях.

В таблице 1 приведены экспериментальные составы, разработанные с учетом спекающей добавки.

Таблица 1

Экспериментальные составы

Соотношение AlN/Si_3N_4	Содержание компонентов, мас. %		
	AlN	Si_3N_4	Y_2O_3
50/50	44,7	44,7	10,6
60/40	54,5	36,4	9,1
70/30	64,8	27,8	7,4

Свойства полученных композитов после обжига представлены в табл. 2.

Свойства керамического композиционного материала в зависимости от состава

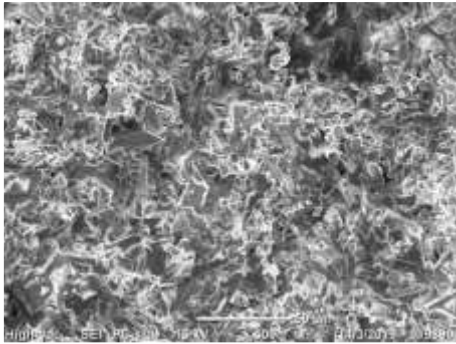
Свойства	Соотношение AlN/Si ₃ N ₄ , мас. %		
	50/50	60/40	70/30
Плотность, г/см ³	2,10	2,12	2,12
Относительная плотность, %	61,3	64,5	65,3
Прочность при 3-точечном изгибе, МПа	47	67	45
Предел прочности на сжатие, МПа	172	154	157

При уменьшении содержания нитрида кремния с 50 до 30 мас. % в композите наблюдается увеличение относительной плотности. Связано это с увеличением содержания нитрида алюминия, частицы которого имеют меньший размер, вследствие чего процесс спекания проходит интенсивнее.

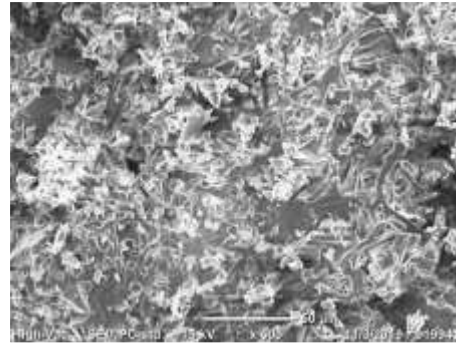
Прочность при 3-точечном изгибе возрастает при уменьшении содержания нитрида кремния с 50 до 40 мас. %. Это связано с тем, что нитрид кремния имеет модуль упругости ниже, чем нитрид алюминия. С увеличением количества нитрида алюминия, частицы которого формируют связку, увеличивается модуль упругости, тем самым предотвращая развитие трещин при нагрузке.

При дальнейшем уменьшении содержания нитрида кремния до 30 мас. % прочность уменьшается. Для объяснения данного явления следует обратить внимание на структуру материала, так как механические свойства являются структуро-чувствительными. На рисунке 3 показаны микрофотографии сколов образцов.

а)



б)



в)

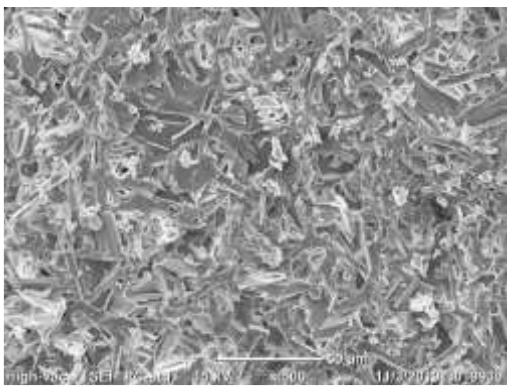


Рис. 3 – Микрофотографии образцов с соотношением AlN/Si₃N₄:
а – 50/50, *б* – 60/40, *в* – 70/30

На изображениях структуры можно заметить, что состав с соотношением AlN/Si₃N₄ 70/30 обладает сплошной структурой, в отличие от других составов, обладающих фрагментированной структурой, которая, согласно теории, обеспечивает прочность материалу. Из-за уменьшения содержания нитрида кремния в композите уменьшается фрагментированность структуры, что влечет за собой свободное распространение трещин и снижение прочности.

Предел прочности на сжатие при уменьшении содержания нитрида кремния с 50 до 40 мас. % уменьшается. Это объясняется уменьшением количества спекающей добавки, которая образует в процессе спекания жидкую фазу. Происходит снижение площади контакта частиц и соответственно снижается степень спекания материала, вследствие чего

уменьшается прочность связи между частицами. При дальнейшем уменьшении содержания нитрида кремния до 30 мас. % прочность на сжатие незначительно увеличивается. Это связано с доминированием нитрида алюминия в структуре материала, который имеет модуль упругости выше, чем нитрид кремния, и за счет размера и форм частиц спекается плотнее.

Заключение

В работе были получены керамические композиции на основе AlN и Si₃N₄ с различным соотношением компонентов при температуре 1800°C и изотермической выдержкой в 2 часа. С уменьшением доли нитрида кремния в составе композиции происходит увеличение относительной плотности, связанное с увеличением количества нитрида алюминия, имеющего меньший размер и более равновесную форму частиц, что обеспечивает большую структурную плотность при спекании. Прочностные свойства композиций изменяются нелинейно. При снижении содержания нитрида кремния до 40 мас. % наблюдается наибольшая прочность при 3-точечном изгибе. Это связано с формированием фрагментированной структуры, обладающей матрицей с высоким модулем упругости, что в совокупности обеспечивает остановку или изменение в направлении роста трещин при деформации, и, как следствие, увеличение прочности при изгибе. При дальнейшем уменьшении доли нитрида кремния до 30 % происходит падение прочности, связанное с увеличением сплошности материала, что является благоприятным для роста трещин при деформации. Прочность на сжатие имеет обратную прочность при 3-точечном изгибе зависимость. Максимальная прочность на сжатие наблюдалась при содержании нитрида кремния в количестве 50 мас. %. При данном соотношении количество спекающей добавки является максимальной среди составов, что способствует более прочному контакту между зернами материала. С уменьшением доли нитрида кремния в составе уменьшается количество спекающей добавки, вследствие чего прочность на сжатие падает.

Литература

1. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник / под ред. Г. Роучка., Х. Вутнау. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 392 с.
2. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. – М: Metallurgia, 1996. – 608с.
3. Афонин Ю.Д., Бекетов А.Р., Бекетов Д.А., Черный Н.А. Способ получения порошка нитрида алюминия. Патент РФ № 2312060, 10.12.2007.
4. Андриевский Р.А. Нитрид кремния – синтез, свойства // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 311–329
5. Самсонов, Г. В. Получение и методы анализа нитридов / Г.В. Самсонов, О.П. Кулик, В.С. Полищук. – Киев: Наукова думка, 1978. – 300 с.
6. Косолапова Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова и др. – М.: Metallurgia, 1985. – 224 с.
7. Дитц А.А. Синтез нитрида алюминия при горении алюминиевой пудры в воздухе / А.А. Дитц, А.А. Громов // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: материалы III Всероссийской научной конференции, Томск, 2–4 сентября 2004 г. / Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева; Томский политехнический университет. – 2004. – С. 17–18.
8. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы /Н.А. Торопов, и др. – Л: Наука, 1969. – 882с.
9. Саркисов П.Д. Фазообразование в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ и высокотемпературное применение силикатов иттрия. (Обзор) [Электронный ресурс] / П.Д. Саркисов, Н.В. Попович, Л.А. Орлова, Ю.Е. Лебедева, Н.Е. Уварова // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – №6. – Режим доступа: <http://www.viam.ru/public>.
10. Лебедева Ю.Е. Синтез и перспективное применение материалов в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ / Ю.Е. Лебедева, Н.В. Попович, Л.А. Орлова, А.С.

Чайникова // *Авиационные материалы и технологии*. – 2014. – №56. – С. 59–66.

УДК 661.657:661.883

Синтез порошков диборида циркония методом борокарботермии

Соколов П.С.¹, к.х.н.; Комиссаренко Д.А.¹, к.х.н.;

Волков П.А.¹; Досовицкий А.Е.²

sokolov-petr@yandex.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА)*

²*ЗАО «Неохим»*

Аннотация:

Субмикронные порошки ZrB₂ были синтезированы методом борокарботермии из нанокристаллического диоксида циркония. Фазовая чистота была изучена рентгенофазовым методом, микроморфология порошков была изучена методом растровой электронной микроскопии. Химический анализ показал высокую чистоту исходного сырья и полученных порошков.

Ключевые слова:

диборид циркония; высокодисперсный порошок; высокотемпературный синтез

Введение

Порошки диборида циркония (ZrB_2) и композитные порошки на его основе используются в качестве основного компонента для изготовления сверхвысокотемпературной керамики (СВТК). СВТК на основе диборидов циркония и гафния является перспективным классом конструкционных материалов. Высокая температура плавления ZrB_2 и HfB_2 ($>3000^\circ C$) в совокупности с их фазовой стабильностью, высокой твердостью и износостойкостью, высокой тепло- и электропроводностью, способностью в ходе эксплуатации в агрессивных средах при экстремальных температурах образовывать барьерные защитные покрытия делает их потенциальным кандидатом для длительной работы при температурах более 1800 градусов Цельсия.

С начала 2000-х годов в России и в мире наблюдается возрождение интереса к данному классу керамических материалов. Одной из ключевых проблем в технологии СВТК является вопрос качества исходного сырья. В 70-80 гг. производство порошков ZrB_2 и HfB_2 (по ТУ 6-09-03-46-75 и ТУ 6-09-03-418-76, соответственно) категории «чистый» было налажено на Донецком заводе химических реактивов, однако данные производственные подходы и заложенные в ТУ требования к порошкам уже морально и технически устарели. Основные проблемы, на которую в последнее время обращают внимание ведущие исследователи в открытой зарубежной литературе – это вопросы фазовой и химической чистоты исходных порошков [1–4]. Основной эффект на ключевые характеристики керамики оказывает кислород и прочие примеси неметаллической природы в ней (обычно в виде оксидов циркония, оксида бора, прочих примесных оксидов, углерода и пр.) [1]. Кроме того, недавно было показано что примеси поливалентных металлов даже в количестве единицы атомных процентов [2, 3], а также наличие изоморфной примеси гафния в количестве десятых долей

процента [3, 4] в ZrB_2 существенно снижают теплопроводящие и прочие теплофизические свойства керамики.

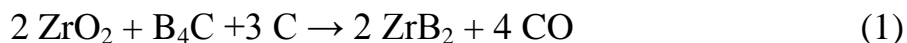
В литературе описано более дюжины различных способов получения порошков ZrB_2 , каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. В настоящей работе представлены первые результаты синтеза методом борокарботермии высокодисперсных порошков диборида циркония, полученных из моноклинного ZrO_2 и стабилизированного оксида циркония [5] высокой чистоты, используя специально отобранное сырье – источник бора и углерода.

Экспериментальная часть

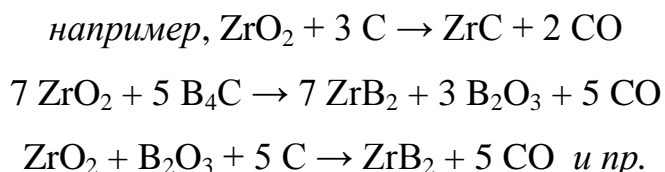
Субмикронный порошок диборида циркония (ZrB_2) был получен в «мягких условиях» (1300–1500°C) из нанокристаллического диоксида циркония [5], субмикронного карбида бора марки ХЧ и газовой сажи в вакуумной печи с графитовой оснасткой. Все исходные реактивы отечественного производства.

Расчитанные количества исходных порошков смешивали с использованием изопропилового спирта и ацетона марки ОСЧ с использованием лабораторной ультразвуковой ванны. Затем реакцию смесь сушили на воздухе, протирали через сито и прессовали таблетки методом одноосного прессования. Затем проводили её термическую обработку под вакуумом.

В ходе термической обработки протекает преимущественно химическая реакция:



Однако следует отметить, что в силу близкой термодинамики, возможно параллельное протекание и ряда иных реакций:



Реакция (1) была выбрана в силу простоты и доступности исходных реагентов. Отсутствие среди исходных реагентов и продуктов оксида бора (легколетучий жидкости в условиях протекания реакции), позволяет получить порошки диборида циркония состоящих из субмикронных частиц с узким распределением по размерам [6–8].

Результаты

Согласно анализу, исходное сырье было весьма чистым с химической точки зрения. Общее содержание примесей в газовой саже не превышало 600 ppm. Карбид бора (параметры решетки $a = 5,600 \text{ \AA}$, $c = 12,096 \text{ \AA}$) близок к своему стехиометрическому составу бор к углероду 4 к 1. Содержание катионных примесей в карбиде бора согласно методу атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИПС-АЭС) составило Al – 210 ppm; Ca – 880 ppm; Fe – 520 ppm; K – 370 ppm; Na - 420 ppm. Диоксид циркония содержал Hf < 0,7 вес.%; Fe < 100 ppm. Дополнительно фазовая чистота исходного сырья подтверждалась методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния. Количество летучих примесей (например воды) в исходных порошках не превышало 0,02 вес.%

Исходная таблетка из реакционной смеси обычно однородного светло-коричневого цвета и не проводит электрический ток. После протекания реакции, цвет таблетки менялся на светло-серый, с металлическим оттенком, и появлялась электропроводимость. Потеря массы, слегка больше ожидаемой – 34-36 вес.% против 33% по теории для реакции (1), что говорит о возможном протекании иных реакций. Таблетка после синтеза легко растирается в тонкий порошок.

При использовании в качестве исходного компонента оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия, в качестве примеси получается соединение $YZrO_3$ (Рисунок 1а). При использовании стехиометрических количеств исходных компонентов в продукте наблюдается небольшая

примесь из оксида циркония в моноклинной и тетрагональной модификации (Рисунок 1б). При использовании небольшого (5–10 вес.%) избытка сажи в следовых количествах заметен карбид циркония (Рисунок 1в). При использовании небольшого избытка карбида бора получался фазово чистый ZrB_2 без видимых кристаллических примесей (Рисунок 1г).

Микроструктура порошка ZrB_2 , полученного в небольшом избытке B_4C , представлена на рисунке 2. Видно, что получившиеся частицы имеет гексагональную огранку и их размер составляет порядка 1 мкм.

Согласно химическому анализу порошка диборида циркония содержание бора более 19 %, содержание $Zr+Hf$ более 80%. Содержание железа, титана и алюминия не превышает 200 ppm, содержание щелочных и щёлочноземельных элементов не более 100 ppm.

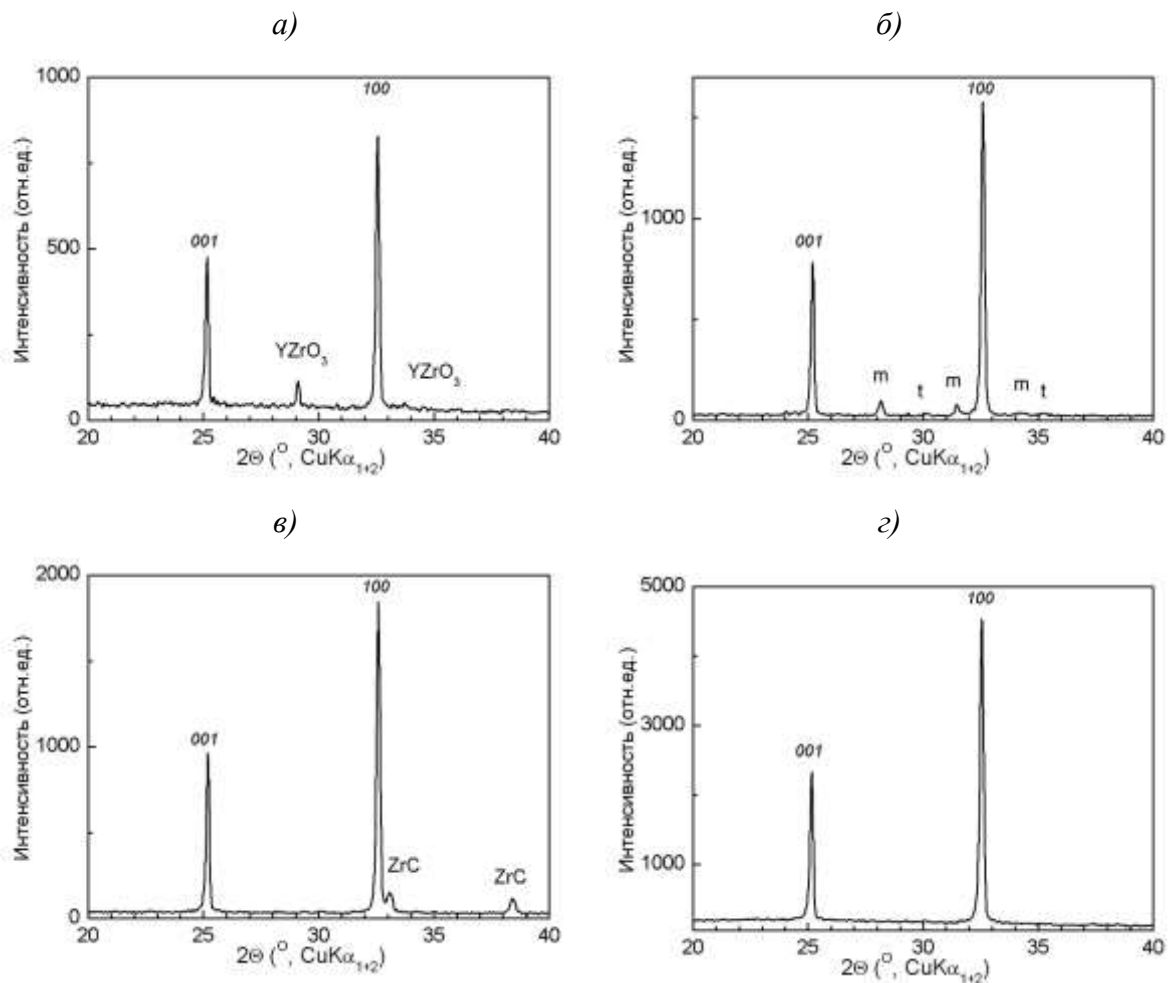


Рис. 1 – Результаты рентгенофазового анализа порошков ZrB_2 , полученных в разных условиях. Описание см. текст

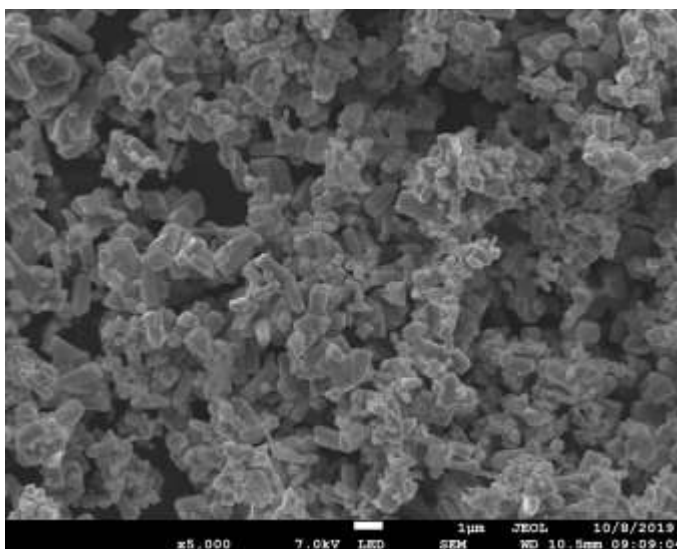


Рис. 2 – Репрезентативное изображение растровой электронной микроскопии порошка ZrB_2

Выводы

1. Были получены лабораторные образцы высокодисперсных порошков ZrB_2 с размерами частиц около 1 мкм.
2. Фазовая чистота была доказана методом рентгенофазового анализа.
3. По совокупности характеристик полученный порошок как минимум не уступает большинству имеющихся сегодня на российском рынке.

Благодарности

Авторы выражают признательность И.В. Слюсарю, Д.А. Кузнецовой, С.К. Белусь, П.А. Жданову за техническую помощь на отдельных этапах работы. Отдельное спасибо К.Б. Богатову за конструктивные замечания.

Для исследования использовалось оборудование ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА.

Литература

1. Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Mechanical behavior of zirconium diboride–silicon carbide–boron carbide ceramics up to 2200 C // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35. – pp. 463–476.

2. McClane D.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal properties of (Zr,TM)B₂ solid solutions with TM = Ta, Mo, Re, V, and Cr // J. Am. Ceram. Soc. – 2015. – V. 98. – pp. 637–644.
3. McClane D.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal properties of (Zr,TM)B₂ solid solutions with TM = Hf, Nb, W, Ti, and Y // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – V. 97. – pp. 1552–1558.
4. Lonergan J.M., McClane D.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal properties of Hf-doped ZrB₂ ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2015. – V. 98. – pp. 2689–2691.
5. Соколов П.С. и др., Наноструктурированные порошки на основе стабилизированного оксида циркония для твердооксидных топливных элементов // Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – С. 536–543.
6. Ni D.W., Zhang G.J., Kan Y.M., Wang P.L. Synthesis of monodispersed fine hafnium diboride powders using carbo/borothermal reduction of hafnium dioxide // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – pp. 2709–2712.
7. Qiu H.Y., Guo W.-M., Zou J., Zhang G.-J. ZrB₂ powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂: The effects of carbon source and reaction atmosphere // Powder Technology – 2012. – V. 217. – pp. 462–466.
8. Zhang G.J., Guo W.-M., Ni D.-W., Kan Y.M. Ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB₂ and HfB₂ systems: powder synthesis, densification and mechanical properties // Journal of Physics: Conference Series – 2009. – V. 176. –012041.

УДК 666.3; 666.3.016; 546.05; 535.8

Прозрачный керамический материал в системе $MgAl_2O_4 - Ga_2O_3$

Ульянова А.В.¹; Сенина М.О.¹; Лемешев Д.О.¹, к.т.н.

alengkachim@mail.ru, snnmarina@rambler.ru, diolem@muctr.ru, gum.e@yandex.ru

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Аннотация:

Рассматривается получение прекурсора керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели методом обратного гетерофазного соосаждения, а также изучение влияния температуры обжига и концентрации добавки оксида галлия на оптические и керамические свойства изделий.

Ключевые слова:

прозрачная керамика, алюмомагниева шпинель, спекающие добавки, оксид галлия, вакуумное спекание

На сегодняшний день активно развивается производство оптически прозрачной керамики. Это связано с применением керамических изделий в оборонной промышленности в качестве забрал для шлемов и броневых окон гражданской и военной техники, а также для изготовления линз для лазеров, приборов ночного видения.

В настоящее время активно применяются технологии получения прозрачной брони на основе оксинитрида алюминия (AlON) и оксида алюминия, также называемого поликристаллическим сапфиром, которые обладают превосходными функциональными свойствами. Но процесс производства изделий из этих материалов требует больших финансовых и энергетических затрат из-за использования дорогостоящего оборудования, высоких температур в процессе получения, сложного синтеза исходным порошков [1, 2].

Во второй половине прошлого столетия была получена керамика из алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ (АМШ), которая по своим свойствам не уступает AlON и сапфиру, которые являются аналогами. На данный момент прозрачная поликристаллическая керамика на основе алюмомагниевого шпинели является одним из наиболее выгодных материалов для изготовления прозрачной брони, ввиду изотропности своей структуры, что дает возможность достичь высокой степени светопропускания до 95% в видимой области спектра; невысокой плотностью ($3,58 \text{ г/см}^3$), одновременно имея отличные механические характеристики; также получение материала отличается простотой в сравнении с изготовлением оксинитрида алюминия и прозрачного оксида алюминия путем выращивания монокристаллов из расплава [3].

Для получения материалов с высокой степенью прозрачности необходимо применять химические методы подготовки шихты. Одним из наиболее перспективных методов следует считать соосаждение из водных растворов, поскольку он не требует применения специального оборудования

и высоких температур, а также характеризуется относительно коротким временем проведения реакции. Обязательным условием создания прозрачной керамики является полное отсутствие пористости в ней. Этого добиваются, применяя дорогостоящие и трудоемкие способы, такие как искровое плазменное спекание (ИПС), горячее прессование (ГП) и горячее изостатическое прессование (ГИП).

Для достижения высоких оптических и механических свойств керамического материала из алюмомагниевого шпинели требуется введение спекающих добавок, например, Ga_2O_3 , B_2O_3 , LiF и некоторых других соединений. Это благоприятно влияет на понижение температуры спекания и подавление высокоскоростного роста зерен, что способствует понижению пористости материала и увеличению светопропускания.

У каждой вводимой добавки свой характер взаимодействия с основным оксидом. В связи с этим добавки подразделяются на 4 группы [4]:

I. Полностью растворяющиеся в кристаллической решетке основного оксида;

II. Нерастворимые в кристаллической решетке основного оксида, но которые образуют жидкую фазу при спекании в результате плавления или взаимодействия с основным оксидом с дальнейшим образованием эвтектического расплава;

III. Инертные добавки, т.е. нерастворимые в кристаллической решетке основного оксида и не взаимодействующие с ним.

IV. Вступающие в химическое взаимодействие с основным оксидом, образуя при этом новое химическое соединение.

Добавки первой группы широко применяются для повышения скорости твердофазного спекания оксидов. Их действие основано на варьировании концентрации вакансий в катионной или в анионной подрешетке кристалла.

Добавки второй группы в качестве ускорителей процесса спекания, в результате интенсификации процессов диффузии в жидкой фазе.

Принцип действия добавок третьей группы заключается, наоборот, в снижении роли поверхностных явлений и замедлении процесса спекания. Благодаря таким добавкам, не реагирующих с основным оксидом и вводимых в область эвтектических составов, получают мелкокристаллическое строения материала из двух или более фаз. Такие материалы имеют довольно высокие свойства.

Добавки четвертой группы вводятся для интенсификации или, наоборот, замедления процесса твердофазного спекания в зависимости от вида образующегося соединения [4].

Одним из более результативных методов снижения температуры спекания и варьирования необходимых оптических и физико-механических свойств прозрачной керамики является введение спекающих добавок. Важную роль при этом играет выбор материала добавки и способ его введения в состав шихты.

Практически все добавки, которые вводят в $MgO \cdot Al_2O_3$, обеспечивают удаление практически всей пористости, и посредством их введения могут добиться образования в данной системе твердых растворов в одной из подрешеток соединения оксидов. Пытаясь получить большую прозрачность керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, при изучении этого материала вводили добавки Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Sc_2O_3 , SrO , оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ). Оксид иттрия малорастворимый в подрешетке MgO ; Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CaO – в MgO ; MgO – в Al_2O_3 ; Sc_2O_3 растворяется в обеих подрешетках оксидов, составляющих соединение; SrO и некоторые РЗЭ могут растворяться в MgO [5].

На данном этапе изучения алюмомагнезиевой шпинели появилась возможность создания таких условий введения добавок в получаемый материал, чтобы они растворялись в подрешетке того оксида, с которым добавка образует твердый раствор. Если введение добавки осуществлять свыше 100%, то растворение ее в какой-либо подрешетке будет

способствовать образованию вакансий по аниону или катиону в другой подрешетке. Благоприятное воздействие на процесс уменьшения или полное удаления пористости имеют добавки, введение которых значительно повышает концентрацию вакансий в подрешетке Al_2O_3 за счет их растворения в подрешетке MgO [6].

Подающими большие надежды для получения высокой степени прозрачности шпинели могут стать добавки оксида галлия, скандия или других редкоземельных элементов, которые будут способствовать образованию твердых растворов с MgO и Al_2O_3 . Перечисленные добавки играют большую роль в образовании твердых растворов в обеих подрешетках шпинели с возникновением вакансий, что обеспечит на этапе спекания достижение плотности близкой к теоретической. Светопропускание керамики из шпинели может достигать до 85 % в видимой области излучения [7].

Поскольку алюмомагнезиальная шпинель содержит катионы различной валентности, добавка Ga_2O_3 будет инициировать как гетеровалентное (с магнием), так и изовалентное (с алюминием) замещение. Согласно [8] ионные радиусы катионов составляют: $Al^{3+} - 0,062$ нм; $Mg^{2+} - 0,086$ нм; $Ga^{3+} - 0,076$ нм. Керамические материалы, состоящие из кристаллов с кубической решеткой, могут достигать высокой прозрачности в видимой области спектра. Так как оксид галлия, Ga_2O_3 является одним из немногих оксидов, образующих с $MgAl_2O_4$ кубический твердый раствор, а также наиболее доступным сырьевым материалом, перспективным является использование данной добавки для получения керамики, обладающей высокими оптическими и физико-механическими свойствами.

Целью работы являлось исследование влияния концентрации и способа введения спекающей добавки оксида галлия, а также температуры обжига на свойства керамики на основе алюмомагнезиевой шпинели, полученной методом обратного гетерофазного соосаждения.

Экспериментальная часть

Высокодисперсные порошки двойного гидроксида магния-алюминия строго стехиометрического состава, $MgAl_2(OH)_8$, являющиеся прекурсорами алюмомагнезиальной шпинели, синтезированы методом обратного гетерофазного соосаждения. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали водные нитраты алюминия и магния ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), взятые в соотношении 50:50 мол. %.

Соли, взятые в стехиометрическом соотношении (в пересчете на оксиды: Al_2O_3 – 71,67 мас. %, MgO – 28,33 мас. %), с учетом потерь при прокаливании (табл. 1) растворяли в дистиллированной воде при нагревании.

Таблица 1

Потери при прокаливании исходных солей магния и алюминия

Исходная соль	П.П.П., %
6-водный нитрат магния	83,3
9-водный нитрат алюминия	86,8

Полученный раствор выпаривали до насыщенного состояния, распыляли сжатым воздухом под давлением через стеклянный капилляр диаметром 1,2 мм в (25%) охлажденный раствор гидроксида аммония. Частицы, вылетающие из капилляра, кристаллизовались и, попадая в раствор аммиака, переходили в двойной гидроксид магния-алюминия. Полученный осадок (пульпу) переносили на воронку Бюхнера и фильтровали под вакуумом дистиллированной водой до показателя pH фильтрата 9-11. Затем осадок промывали ацетоном для предотвращения агрегации частиц и удаления адсорбированной воды. С целью определения температуры термообработки прекурсора был проведен дифференциально-термический анализ, результаты которого представлены на рисунке 1 (а).

По полученным данным можно сказать, что 1 пик ($150^\circ C$) – удаление физически связанной воды; 2 пик ($270^\circ C$) – удаление химически связанной

воды; 3 пик (610°C) – начало кристаллизации шпинели; 4 пик (1150°C) – окончание кристаллизации шпинели.

На основании результатов дифференциально-термического анализа подобрана оптимальная температура синтеза порошка прекурсора для получения фазы АМШ, равная 1200°C. Выбор метода синтеза и температуры обжига подтверждается данными рентгенофазового анализа: соединение стехиометрического состава алюмомагнезиальной шпинели - единственной кристаллической фазы (рис.1 (б)).

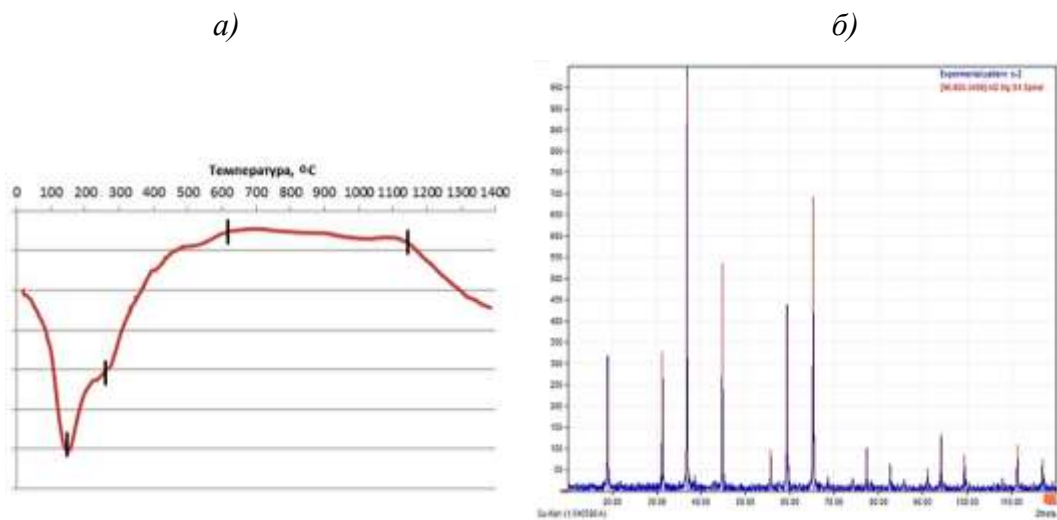


Рис. 1 – а) ДТА прекурсора шпинели, полученного методом обратного гетерофазного соосаждения; б) Дифрактограмма MgAl₂O₄, полученной при 1200°C

На рисунке 2 (а, б) представлены результаты сканирующей электронной микроскопии фотографиями микроструктуры порошка прекурсора и шпинели.



Рис. 2 – Фотографии микроструктуры порошка а) прекурсора, б) шпинели

По данным СЭМ, прекурсор и шпинель имеют полифракционный состав с частицами разной формы и размеров. В результате такого состава в материале могут образоваться поры.

Для снижения пористости в качестве добавки выбран оксид галлия, поскольку он способствует возникновению вакансий при образовании твердых растворов в обеих подрешетках шпинели, что улучшает спекание. Добавка в виде соли нитрата галлия ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) вводилась в количестве 5 и 7 мол. % в пересчете на оксид галлия в порошок шпинели мокрым способом различным методом введения: непосредственно в прекурсор и в синтезированную шпинель. Суспензию высушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C .

Синтез твердых растворов алюмомагнезиальной шпинели происходит при температуре $T = 1200^\circ\text{C}$.

Термообработанные при соответствующих температурах порошки были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Данные рентгенофазового анализа (рис.3) подтверждают образование соединения оксида галлия и алюмомагниевого шпинели переменного состава.

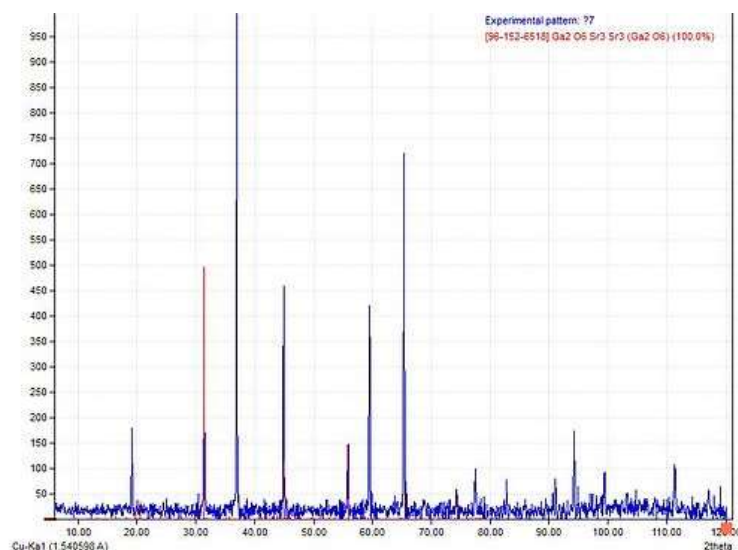


Рис. 3 – Дифрактограмма твердых растворов Ga_2O_3 в MgAl_2O_4

Вводимая легирующая добавка не выделяется в виде самостоятельной фазы, что позволяет предположить образование твердого раствора замещения в решетке алюмомагнезиальной шпинели.

Высокая дисперсность полученных порошков обеспечивает их активность к спеканию, что может приводить к припеканию частиц и способствовать процессу агрегации уже на начальных стадиях обжига прессовок. Вероятно, что целесообразным является проведение синтеза твердых растворов при более низких температурах.

Формование полуфабрикатов осуществлялось методом одноосного двухстороннего прессования. В качестве временной технологической связки (ВТС) использовали парафин, который вводили через жидкую фазу, в количестве 5 мас. %. Растворителем являлся раствор четыреххлористого углерода. Полученную массу тщательно перемешивали, высушивали в сушильном шкафу при 60°C. Далее формовали образцы в виде дисков диаметром 22 мм и толщиной 2–3 мм.

Формование проводили на прессе П-50 полусухим прессованием при давлении 100 МПа. Такое высокое давление необходимо для получения высокоплотной заготовки. В смазанную пресс-форму диаметром 22 мм засыпали массу, усредняли, закрывали верхним пуансоном. Прессование проводилось одноступенчатое. Далее из пресс-формы извлекали образец толщиной 2–3 мм. Образцы высушивали, и выжигали временную технологическую связку.

В производстве прозрачных керамических изделий предусматриваются обычно 2 обжига. Первый обжиг производится при сравнительно низких температурах и имеет целью полностью удалить органическую связку из полуфабриката и придать ему достаточную прочность. Остатки органической связки при окончательном обжиге в вакууме или восстановительной среде могут придавать изделию темноватую окраску, что, также недопустимо. Обжиг до полного спекания и достижения материалом прозрачности

производится в высокотемпературных вакуумных печах или печах со специальными газовыми средами.

В связи с этим заготовки предварительно обжигали на воздухе при температуре 1100°C для удаления временной технологической связки, а затем в вакууме $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па при температуре 1700°C с выдержкой при конечной температуре в течение 3 часов.

В результате проведенных исследований были получены следующие данные (таблица 2) о свойствах обожженных образцов при температуре 1700°C.

Таблица 2

Свойства керамики, полученной при температуре обжига 1700°C

Концентрация легирующей добавки (Ga ₂ O ₃), мол. %	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, П _о , %
5	2,16	13,2
7	2,21	11,0

Лучшие показатели средней плотности, открытой пористости наблюдаются при введении 7 мол. % оксида галлия.

Далее были исследованы свойства образцов разными методами введения добавки с концентрацией 7 мол. % – в прекурсор и в синтезированную шпинель при температуре 1700 и 1750°C По результатам проведенных анализов выявлено, что увеличение температуры обжига приводит к значительному улучшению свойств керамики (таблица 3)

Таблица 3

Влияние температуры обжига на образцы с 7 мол. % Ga₂O₃

Температура, °C	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, П _о , %
1700	2,21	11,0
1750	3,24	3,1

Лучшие свойства изделий подтвердились при повышении температуры обжига.

За счет увеличения температуры, удалось понизить пористость, повысить среднюю плотность образцов. В таблице 4 представлены свойства

образцов керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия, полученной при температуре обжига 1750°C, полученные разными способами введения.

Таблица 4

Свойства керамики, полученной при температуре обжига 1750°C

Концентрация легирующей добавки (Ga ₂ O ₃) - 7 мол. %	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, П _о , %
Способ введения		
В прекурсор	3,20	8,3
В шпинель	3,24	3,1

Образец с 3,1% пористостью, полученный методом введения в шпинель при температуре 1750°C имеет лучшие свойства, полученная в ходе эксперимента средняя плотность составляет 91% от теоретической.

На рисунке 4 представлена микроструктура образца 7 мол. % оксида галлия, обожженных при температуре 1750°C. В результате повышения температуры спекания были получены образцы с однородной структурой, включающей небольшое количество межкристаллических и внутрикристаллических пор, размеры кристаллов варьируются от 5 до 20 мкм.

Рис. 4 – Микроструктура керамики из АМШ с добавкой Ga₂O₃, T_{обж}=1750°C

На рис. 5 представлена фотография образца керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия в количестве 7 мол. %.



Рис. 5 – Фотография образца керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия.

Светопропускание материала была измерена на спектрометре SHIMADZY UV-3600 на образцах с различным типом введения добавки. Графики представлены на рис. 6 (а, б).

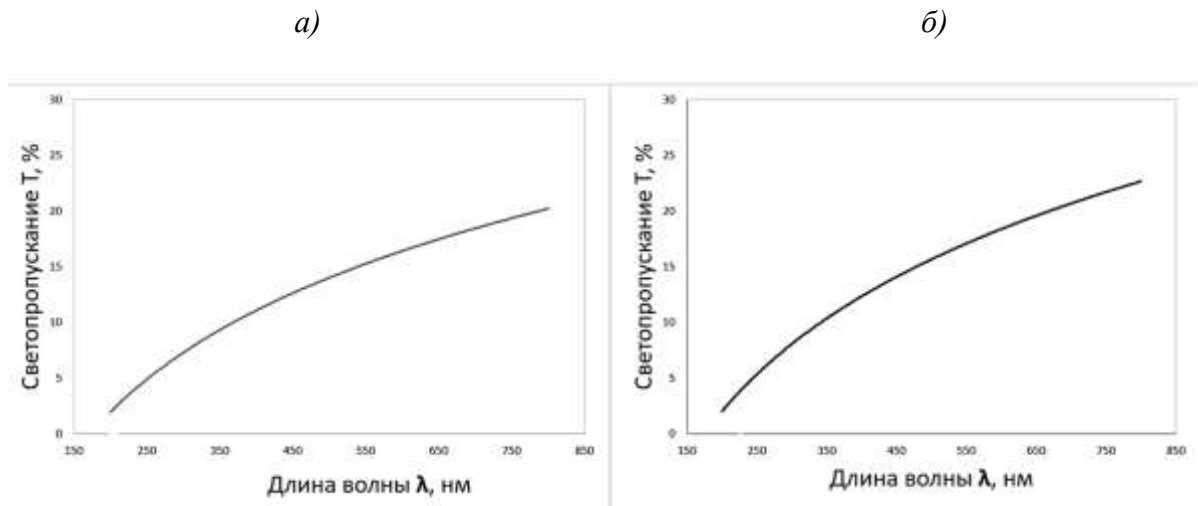


Рис. 6 – Зависимость светопропускания от длины волны, образца 7 мол. % оксида галлия, введенного а) в прекурсор, б) в шпинель.

Из графиков видно, что при концентрации добавки 7 мол. %, введенной разными способами, при температуре обжига до 1750°C, что у образца, полученного методом введения добавки в шпинель светопропускания образцов выше.

Таким образом, из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Методом обратного гетерофазного соосаждения получены порошки с размером агрегатов от 5 до 20 мкм.

2. При увеличении концентрации оксида галлия наблюдается увеличение средней плотности с $2,16 \text{ г/см}^3$ до $2,21 \text{ г/см}^3$, при этом лучшие показатели открытой пористости и средней плотности наблюдаются при добавлении 7 мол. % оксида галлия, введенного после синтеза шпинели.

3. Увеличение температуры обжига также положительно влияет на свойства получаемой керамики. С увеличением температуры обжига с 1700 до $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ значения средней плотности при введении добавки оксида галлия в синтезированную шпинель увеличились с $2,21 \text{ г/см}^3$ до $3,24 \text{ г/см}^3$, а содержание открытой пористости уменьшились с $11,0\%$ до $3,1\%$.

4. По данным определения светопропускания при концентрации добавки 7 мол. %, введенной в шихту разными способами, после обжига при 1750°C , у образца, полученного методом введения добавки в шпинель, светопропускание выше, что может быть связано с более полным прохождением реакции дефектообразования и формирования твердого раствора с кубической решеткой.

Литература

1. Лукина Е.С. (Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 3. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 1996.– №7.

2. Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - № 3. - С. 24–36.

3. Легкие баллистические материалы: пер. с англ. / под ред. А. Бхатнагара. – М.: Техносфера, 2011. - 392 с.

4. Левит Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия. 1979. – 472 с.

5. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть: Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 583 с.

6. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч.VI. Получение оптически прозрачных оксидных керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. - 1997. - № 7. - С. 4–10.

7. Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - № 3. - С. 24–36.

8. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1-3 / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. — М.: Сов. Энциклопедия, 1988 - 623 с.

УДК 546, 547, 544

**Формирование интерфазы и матричного материала
для получения композита класса $C_f/(Zr-Si-C)$
методом реактивной инфильтрации расплава**

Хасков М.А., к.х.н.; Шестаков А.М., к.х.н.; Синяков С.Д., Зеленина И.В.,
Сорокин О.Ю., к.т.н.; Гуляев А.И., к.т.н.; Давыдова Е.А., к.т.н.;
Валуева М.И., к.т.н.; Сульянова Е.А., к.ф.-м.н.

khaskov@mail.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Исследованы условия формирования интерфазы состава Si-C-N на углеродном волокне. Изучен процесс получения углеродной матрицы с оптимальной пористой структурой и реакционной способностью к процессам карбидообразования.

Ключевые слова:

керамоматричные композиционные материалы; интерфазное покрытие; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; пиролиз; реактивная инфильтрация расплавом.

Введение

С развитием технологий требования к материалам все более ужесточаются [1]. Так, наиболее теплонагруженные компоненты перспективных летательных аппаратов, такие как, камера сгорания, сегменты турбины высокого давления, створки сопла с управляемым вектором тяги и др., должны сохранять высокие физико-механические свойства в условиях повышенных температур, воздействия продуктов сгорания топлива, переменных механических и тепловых нагрузок [2]. Возможными перспективными материалами для эксплуатации в указанных высокоагрессивных условиях являются керамоматричные композиционные материалы (ККМ) с высокотемпературной керамической матрицей и добавками тугоплавких соединений, например, на основе карбида кремния и карбида циркония ($ZrC-SiC$). Одним из перспективных методов получения данного класса ККМ с низкой пористостью является метод реактивной инфильтрации расплавом (РИР), где реагирующий карбидообразующий инфильтрат подается в пористую углеродную матрицу под действием внешнего давления или за счет капиллярных сил. В условиях пропитки сложнопрофильных изделий действие давления может происходить в основном за счет капиллярных сил, поэтому в углеродной матрице должна быть предварительно сформирована система открытых пор определенного размера, создающая, как необходимое для пропитки капиллярное давление, так и оптимальные параметры массопереноса. Более того, для получения возможности проведения карбидообразования при различном распределении пор и капиллярном давлении, необходимо создание углеродных матриц с различной реакционной способностью по отношению к карбидообразующему расплаву.

Стоит отметить, что в случае использования в качестве армирующего наполнителя углеродных волокон, они должны быть предварительно покрыты защитным интерфазным покрытием, как предотвращающим

взаимодействие углеродной структуры волокна с карбидообразующим инфильтратом на стадии РИР, так и обеспечивающим оптимальное взаимодействие на границе армирующий наполнитель / керамическая матрица в конечном ККМ.

Целью работы являлось исследование условий формирования интерфазного покрытия состава Si-C-N из керамообразующих полимеров на углеродном волокне, а также процессов получения углеродной матрицы с оптимальной пористой структурой и реакционной способностью к процессам карбидообразования.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали поликарбосилан ПКС-М, олиговинилсилазан «Полисил 04М», «Роливсан МВ-1», фенол, мета-крезол, пара-крезол, параформальдегид, этиленгликоль, пара-толуолсульфохлорид, эвтектическую смесь состава $ZrSi_9$. Керамообразующие композиции готовили при растворении соответствующих компонентов в толуоле. В состав каждой композиции входил поликарбосилан (обозначение состава ПКС). В название композиции, в состав которой входил олиговинилсилазан и Роливсан, добавлялась буква З и Р, соответственно. Отверждение и пиролиз керамообразующей композиции проводили по температурно-временной программе, рассчитанной на основе термокинетических исследований, в атмосфере аргона. В качестве термореактивной составляющей композиций для приготовления углеродного матричного материала использовали резольные смолы на основе чистой фенол-формальдегидной смолы и с частичным замещением фенола на мета-крезол (мК) или пара-крезол (пК). Для создания пористой структуры углеродной матрицы в качестве порообразователя использовали этиленгликоль, а в качестве катализатора поликонденсации пара-толуолсульфохлорид. Порообразующие композиции на основе чистой фенолформальдегидной смолы и с частичным замещением фенола на мета-крезол или пара-крезол обозначали как ФЭТ, мКЭТ и пКЭТ,

соответственно. Формирование пористой структуры проводили при различных температурах стадии микрофазового разделения с последующим доотверждением при 180°C в атмосфере воздуха и пиролизом в атмосфере аргона по температурно-временному режиму, рассчитанному на основании термокинетических исследований. Для получения ККМ предварительно изготавливались углепластики на основе обработанных волокон и порообразующих композиций, которые затем пиролизовали по температурно-временному режиму, рассчитанному для порообразующих композиций, с получением углерод-углеродных заготовок. Для изготовления ККМ углерод-углеродную заготовку пропитывали методом «дождевания» расплавом эвтектической смеси $ZrSi_9$.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере азота (150 мл/мин) или аргона (150 мл/мин). Дифференциальную сканирующую калориметрию при температурах выше 600°C и в тиглях высокого давления, а также термогравиметрию проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере аргона (150 мл/мин) или синтетического воздуха (150 мл/мин). Время гелеобразования определяли с использованием гель-таймера GelNorm (Gel Instruments, Швейцария). Термомеханический анализ проводили на приборе TMA 402 F1 Hyperion (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере азота (150 мл/мин). Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (Carl Zeiss, Великобритания).

Результаты

Для формирования интерфазного покрытия на углеродном волокне был выбран метод нанесения композиции, включающей в состав керамообразующие полимеры на основе поликарбосилана с последующим отверждением и пиролизом. Для увеличения выхода керамического остатка при отверждении поликарбосилана была исследована возможность

частичной замены поликарбосилана Роливсаном – органическим соединением с высоким коксовым остатком и повышенным содержанием двойных связей для реакции силилирования поликарбосиланом [3]. Для уменьшения разницы коэффициентов термического расширения углеродного волокна и керамической матрицы в состав интерфазы вводился азот за счет частичной замены поликарбосилана олиговинилсилазаном [4]. Показано, что замена поликарбосилана олиговинилсилазаном или Роливсаном приводит к частичному изменению механизма отверждения керамообразующей композиции, при этом, не сильно влияя на смачиваемость углеродного волокна. Исследования краевого угла смачивания и реологических свойств керамообразующих композиций, а также оптимизация условий их отверждения и пиролиза позволили получить равномерное интерфазное покрытие состава Si-C-N, увеличивающее термоокислительную устойчивость волокна [5].

Для оценки влияния интерфазы, нанесенной на углеродное волокно, как на прочность самого волокна, так и на свойства углепластика на его основе были изготовлены и исследованы образцы на основе эпоксидного связующего ЭДТ-69НМ и углеродной ткани ВТКУ-2.200 с интерфазным покрытием различного состава. Свойства полученных углепластиков представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства углепластиков

Состав интерфазы	Содержание Роливсана ¹ , мас.%	Содержание связующего, мас.%	Сохранение прочности при статическом изгибе ² , %	Сохранение модуля упругости при статическом изгибе ² , %
ПКСЗ	0	40,0	88	93
ПКСЗР	15	41,4	85	88
ПКСР	30	40,1	75	86

¹В керамообразующей композиции, ²За 100% приняты свойства углепластика на основе ткани без неорганической интерфазы и органического аппрета

Как видно из полученных значений, при одинаковом содержании связующего прочность при изгибе и модуль упругости углепластиков уменьшаются с увеличением содержания Роливсана. Наблюдаемые закономерности могут быть связаны с высоким содержанием кислорода в Роливсане, представляющем собой циклизирующиеся ненасыщенные полиэферы. Кислородсодержащие продукты разложения Роливсана могут окислять углеродные волокна, приводя к уменьшению их прочности.

Стоит отметить, что, несмотря на негативное влияние Роливсана на свойства волокна и углепластика на его основе, защитные свойства интерфазы при реактивной инфильтрации карбидообразующим составом сохраняются. Так, на рис. 1 представлены фотографии образцов ККМ, полученных при обработке углерод-углеродных заготовок, полученных на основе порообразующей композиции мКФЭТ и волокон с интерфазным покрытием с добавлением Роливсана (Образец 1) и без интерфазного покрытия (Образец 2).

Как видно из рис.1, после нагрева углерод-углеродных заготовок с нанесенным на лицевую сторону эвтектическим составом, на тыльной стороне карбидная фаза фиксируется только в случае защищенного интерфазой волокна. При отсутствии интерфазы карбидообразующий состав расходуется также и на взаимодействия с армирующим волокном, и, как следствие, может не доходить до тыльной стороны образца.



Рис. 1 – Фотографии ККМ, полученных на основе порообразующей композиции мКЭТ и волокон с интерфазой состава ПКСЗР (Образец 1) и без интерфазы (Образец 2).

А – лицевая сторона, Б – тыльная сторона

Для формирования пористой структуры, обеспечивающей необходимое капиллярное давление для реактивной инфильтрации расплавом, в качестве порообразующего агента использовали этиленгликоль и явление микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП) термореактивного компонента порообразующей композиции. Показано, что с увеличением температуры МРИП происходит уменьшение размера макропор, образуемых вследствие удаления этиленгликоля при доотверждении и пиролизе [6]. Стоит отметить, что с увеличением температуры увеличивается скорость отверждения термореактивной составляющей, что приводит к увеличению скорости изменения энтальпии смешения, сопровождающееся разделением фаз. Распределение пор, полученное с использованием метода термoporометрии [6], представлено в таблице 2.

Совокупный размер пор пиролизованных композиций ФЭТ

Температура МРИП, °С	Совокупный объем пор для радиуса пор, см ³ /г		
	<10 нм	<50 нм	<250 нм
50	0,000	0,006	0,024
60	0,072	0,118	0,320
70	0,118	0,181	0,414

Как видно из таблицы 2, с увеличением температуры МРИП совокупный объем пор в диапазоне от 10 до 250 нм увеличивается. Стоит отметить, что по результатам оценки, основанной на уравнении Юнга-Лапласа (с учетом краевого угла смачивания и поверхностного натяжения для системы углерод - жидкий кремний [7]), капиллярное давление для жидкого кремния в пористой углеродной матрице с порами от 5 нм до 250 нм варьируется от $2,3 \cdot 10^8$ до $4,7 \cdot 10^6$ Па.

Реакционную способность полученной углеродной матрицы по отношению к карбидообразующему расплаву исследовали методом ДСК в области температур плавления эвтектической смеси $ZrSi_9$. Полученные результаты представлены на рис. 2 и таблице 3.

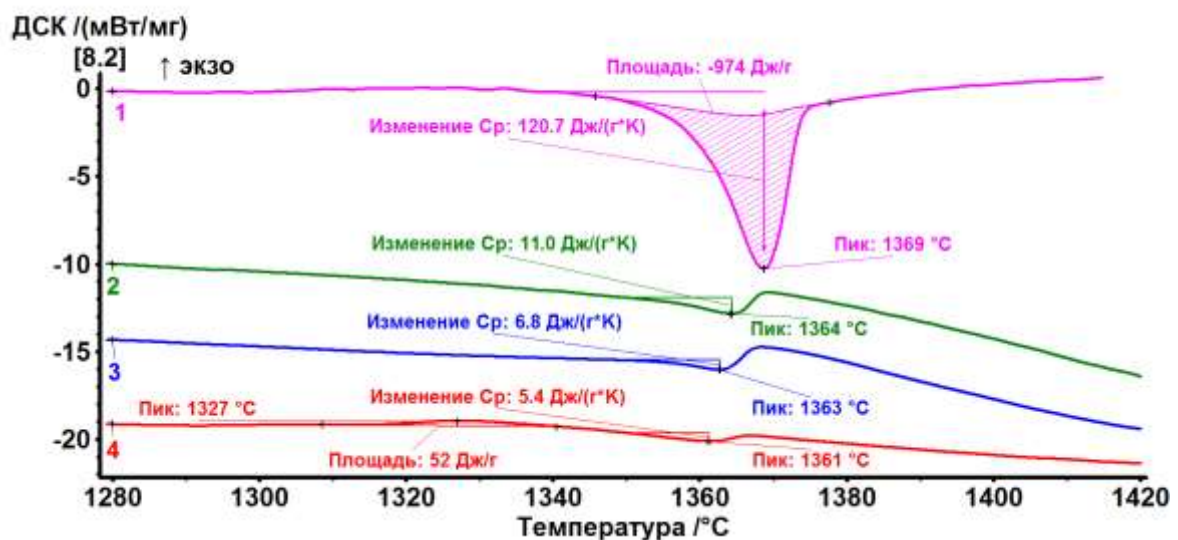


Рис. 2 – ДСК кривые образцов: 1 – $ZrSi_9$ и смесей $ZrSi_9$ с пиролизатами на основе ФЭТ, с температурой МРИП: 2 – 50°C, 3 – 60°C, 4 – 70°C

Таблица 3

Характеристики эндотермического эффекта $ZrSi_9$ и смесей пиролизованных композиций ФЭТ и $ZrSi_9$

Исследуемый состав	Температура МРИП, °С	Максимум пика, °С	ΔC_p^1 , Дж/(г*К)
$ZrSi_9$	-	1369	120,7
Пиролизованные композиции ФЭТ и $ZrSi_9$	50	1364	14,9
	60	1363	9,2
	70	1361	7,3

¹Увеличение теплоемкости за счет плавления эвтектической смеси, приведенное к массе $ZrSi_9$ в смеси (74 мас.%)

Как видно из рис. 2 на кривых ДСК смесей $ZrSi_9$ и пиролизатов порообразующих композиций с различными временами МРИП фиксируются суперпозиции как минимум двух эффектов – эндотермического эффекта плавления эвтектического состава и экзотермического эффекта реакции карбидообразования. Вследствие суперпозиции экзотермического и эндотермического эффекта рассчитать величины эффектов представляется затруднительным, поэтому для сравнения использовались температуры пика плавления и увеличение теплоемкости (ΔC_p) образца вследствие плавления кристаллической фазы $ZrSi_9$. Как видно из таблицы 3, увеличение температуры МРИП пиролизатов приводит к уменьшению температуры пика плавления и уменьшению значения ΔC_p . Более того, при температуре МРИП равной 70°С на кривой ДСК перед плавлением $ZrSi_9$ отчетливо фиксируется экзотермический эффект, вероятно, связанный с тепловыделением при карбидообразовании. Наблюдаемые закономерности указывают на то, что реакционная способность пиролизатов с повышением температуры МРИП увеличивается. Наблюдаемые явления могут быть связаны с повышением реакционной способности как за счет увеличения капиллярного давления, так за счет увеличения степени дефектности углеродной матрицы с увеличением

температуры МРИП. Стоит отметить, что продуктами пиролиза порообразующих композиций является рентгеноаморфный материал с включениями кристаллической фазы графита, причем температура МРИП несущественно влияет на размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения [8].

Выводы

В работе изучены условия формирования интерфазного покрытия и матричного материала для получения керамоматричного композита класса $C_f/(Zr-Si-C)$. Комплексными методами изучены условия формирования интерфазного покрытия на углеродном волокне с использованием керамообразующих композиций на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана. Показано, что, несмотря на обеспечение защитных свойств, при реактивной инфильтрации карбидообразующим составом, интерфазное покрытие, полученное с добавками Роливсана, приводит к ухудшению физико-механических свойств армирующего наполнителя, что, как предположено, связано с наличием кислорода в его составе. С использованием метода микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, в системе резольная смола / этиленгликоль / пара-толуолсульфохлорид исследована возможность получения углеродных матриц с различной пористостью и характеристиками массопереноса, а также с различной реакционной способностью к процессам карбидообразования.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.

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. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevast'yanov V.G. Glass and ceramics based high-temperature composite materials for use in aviation technology //Glass and Ceramics, 2012. Vol.69. No.3-4. P.109–112.
3. Khaskov M.A., Sul'yanova E.A., Valueva M.I., Davydova E.A. Production of an Interphase Coating of Polycarbosilane and Rolivsan Ceramic-Forming Compounds on Carbon Fiber //Fibre Chemistry, 2019, V.51, №2, p.92–96
4. Khaskov M.A., Zelenina I.V., Sorokin O.Yu., Gulyaev A.I. Ceramic Interfacial Coating on Carbon Fibers Based on Polycarbosilane and Oligovinylsilazane //Glass Physics and Chemistry, 2018, V.44, №6, p.601–606.
5. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu., Gulyaev A.I., Davydova E.A., Sulyanova E.A., Sinyakov S.D., Valueva M.I., Zelenina I.V. The formation of Si-C-N interfacial coating on carbon fibers //Materials Today: Proceedings, 2018, V.5, №12 (3), P.26046–26051.
6. Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – Ethylene glycol –p-toluenesulfonyl chloride // Materials Chemistry and Physics.2019. V.233. P.236–241.
7. Nelson E.S., Colella P. Parametric Study of Reactive Melt Infiltration //NASA Technical report, 2000, v.209802, p.1-10
8. Хасков М.А., Сульянова Е.А., Гуляев А.И., Зеленина И.В. Влияние условий стадии микрофазового разделения в системе резольная смола/этиленгликоль на свойства пиролизатов //Неорганические материалы, 2020, №4, Принята к печати.

УДК 533.6.011.6

Применение спектральной пирометрии для определения температуры поверхности нагреваемого высокоэнтальпийным потоком воздуха металлического композиционного материала в условиях сильного излучения потока и пограничного слоя

Гордеев А.Н.¹; Чаплыгин А.В.¹;
Березовский В.В.²; Шавнев А.А.², к.т.н.

a_gord@mail.ru, alchapl87@gmail.com, woislawber@gmail.com, as151@mail.ru

¹*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва*

²*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Проведены исследования термохимической стойкости образцов высокотемпературного металлического композиционного материала на основе сплава титана в дозвуковых струях высокоэнтальпийного воздуха, создаваемых высокочастотным индукционным плазмотроном ВГУ-4. Показано, что стандартные методы пирометрии не позволяют надежно определить температуру поверхности образца из-за влияния на результаты измерений излучения потока и пограничного слоя. Применение для определения температуры поверхности метода спектральной пирометрии позволило исключить влияние паразитного излучения на результаты измерений температуры.

Ключевые слова:

металлический композиционный материал, индукционный плазмотрон, высокоэнтальпийный воздух, спектральная пирометрия

Введение

Измерение температуры поверхности нагретых тел методом спектральной пирометрии основано на относительных измерениях интенсивности излучения в широком спектральном интервале. Важнейшими его отличиями от пирометрии спектрального отношения является использование большого числа длин волн и наличие возможности убедиться в тепловом характере зарегистрированного излучения.

При измерениях на коротких волнах (коротких по сравнению с длиной волны планковского максимума λ_{\max}) зависимость интенсивности излучения от длины волны является исключительно сильной. Например, при температуре поверхности 2000 К в интервале длин волн 200–400 нм интенсивность изменяется на 6 порядков, а в интервале 400–700 нм – на 2 порядка [1].

В диапазоне длин волн $\lambda < \lambda_{\max}/3$ даже селективно излучающие объекты можно рассматривать как серые излучатели. Закон Вина, то есть закон излучения Планка в приближении $C_2/\lambda T \gg 1$

$$I_{\lambda,T} = \varepsilon * (C_1/\lambda^5) * \exp(-C_2/\lambda T),$$

где C_1 и C_2 первая и вторая константы закона излучения Планка соответственно, I – интенсивность излучения, λ – длина волны, T – термодинамическая температура, можно переписать в так называемых в координатах Вина $C_2/\lambda - \ln(\lambda^5 * I)$:

$$\ln(\lambda^5 * I_{\lambda,T}) - \ln(\varepsilon * C_1) = -(C_2/\lambda)/T$$

откуда по тангенсу угла наклона графика можно определить температуру по тангенсу угла наклона получившейся прямой. Применение метода спектральной пирометрии при исследовании термохимической стойкости материала в потоке высокоэнтальпийного воздуха проиллюстрировано рисунком 1, где на рисунке 1 а показан прокалиброванный спектр излучения поверхности образца с наложенным на него излучением струи высокоэнтальпийного воздуха, а на рисунке 1 б – аналогичный спектр в

координатах Вина и аппроксимирующая прямая, построенная по экспериментальным точкам, находящимся в интервале 22200–30500 К, что соответствует диапазону длин волн 470–650 нм. При более коротких длинах волн излучение молекулярных полос радикала CN и молекулярного иона N_2^+ полностью перекрывает излучение поверхности образца.

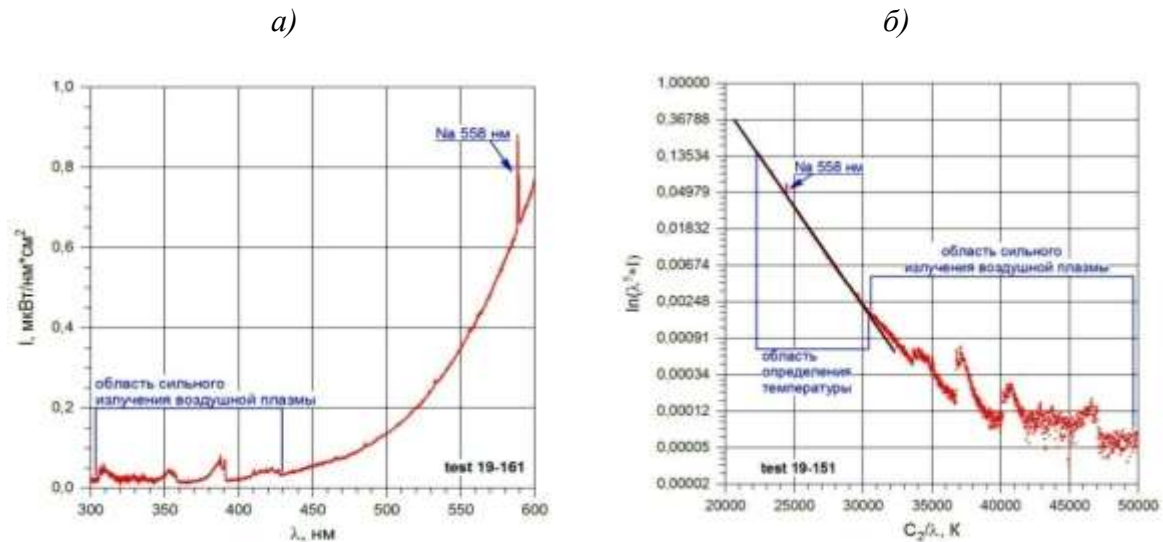


Рис. 1 – Иллюстрация применения метода спектральной пирометрии.

- а) реальный спектр излучения образца и струи высокоэнтальпийного воздуха;
 б) тот же спектр излучения в координатах Вина

Техника спектральной пирометрии подробно описана в [1].

1 Экспериментальная установка

Эксперименты проводились дозвуковых струях высокоэнтальпийного воздуха 100-киловаттного высокочастотного индукционного плазмотрона ВГУ-4, основные характеристики которого представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики установки ВГУ-4

Мощность анодного питания, кВт	12 – 72 (кратковременно до 85)
Частота, МГц	1.76
Диаметр разрядного канала, мм	80
Расход воздуха, г/с	2 - 6
Режим течения потока плазмы	Дозвуковой и сверхзвуковой
Давление в испытательной камере, гПа	6 - 1000

Подробное описание плазмотрона ВГУ-4 приведено в [2].

2 Методика испытаний

Объектом испытаний были образцы из разработанного ФГУП ВИАМ металлического композиционного материала на основе сплава титана, которые имели форму дисков диаметром 14 мм и толщиной 5 мм. Образцы устанавливались в водоохлаждаемую медную евромодель на трении с использованием трех жгутиков из ваты на основе нитевидных кристаллов SiC. Такой способ установки образцов в модель позволяет избежать прямого контакта нагретого образца с водоохлаждаемой моделью.

Испытания проводились в дозвуковых струях высокоэнтальпийного воздуха, истекающих из дозвукового сопла с диаметром выходного сечения 50 мм при давлении в барокамере установки 100 гПа и расходе воздуха 2,4 г/с. Модель располагалась на расстоянии 50 мм от среза сопла. Схематический чертеж модели и конфигурация испытаний показаны на рисунке 2.

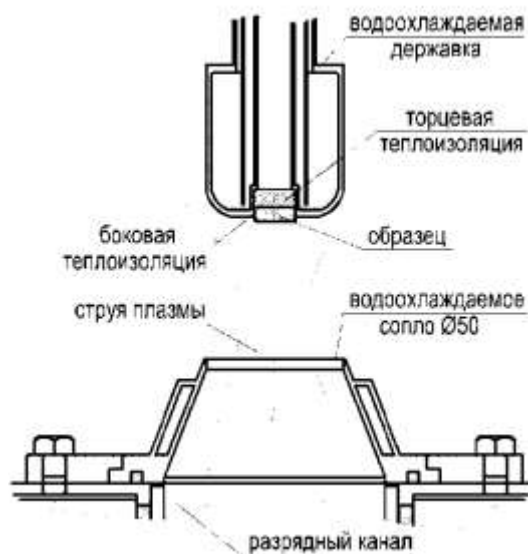


Рис. 2 – Схематический чертеж модели и конфигурация испытания образцов из металлического композиционного материала

Регистрация полей температуры на лицевой поверхности образца осуществляется с помощью термовизора «Тандем VS-415U», прокалиброванного по модели абсолютно черного тела в диапазоне температур 700–2300°C. Термовизор требует предварительной установки

спектральной степени черноты поверхности на рабочей длине волны (в проводившихся экспериментах – 0.9 мкм). Для исследованного материала достоверная информация о спектральной излучательной способности отсутствовала. Таким образом, показания термовизора позволяют дать в большей степени качественные, чем количественные данные о распределении температур на поверхности образца. В процессе экспериментов возможен подбор спектральной степени черноты, при которой показания термовизора будут находиться в соответствии с температурами, измеренными иным способом, например, пирометром спектрального отношения.

Управление режимом испытаний велось на основе показаний пирометра спектрального отношения «Mikron M-770S», с помощью которого определялась цветовая температура образца в области визирования (пятно визирования наводилось на геометрический центр лицевой поверхности образца). Для серых тел, то есть тел, излучательная способность которых не зависит от длины волны, цветовая температура совпадает с истинной и не зависит от величины излучательной способности.

Для реализации метода спектральной пирометрии в настоящей работе был использован портативный дифракционный спектрометр «Ocean Optics HR-4000», работающий в диапазоне длин волн 200–650 нм. В качестве приемника излучения в этом спектрометре используется CCD-линейка, содержащая 3648 элементов. Изображение нагретой лицевой поверхности образца строилось в плоскости входного отверстия приемного световода спектрометра с помощью линзы из кварца КУ с фокусным расстоянием 300 мм таким образом, чтобы регистрировалось излучение поверхности образца в окрестности критической точки.

3 Экспериментальные результаты

Зависимости от времени максимальной температуры на всей поверхности образца (розовая линия), средней температуры в окрестности критической точки (красная линия), цветовой температуры в окрестности критической точки (синяя линия), а также давления в барокамере (зеленая линия) и мощности ВЧ-генератора плазмотрона по анодному питанию (серая линия) в эксперименте 19-202, выполненном без использования дозвукового сопла, приведены на рисунке 3. При термовизионных измерениях температуры лицевой поверхности образца использовалось предустановленное значение спектральной степени черноты 0,5 (на длине волны 0,9 мкм).

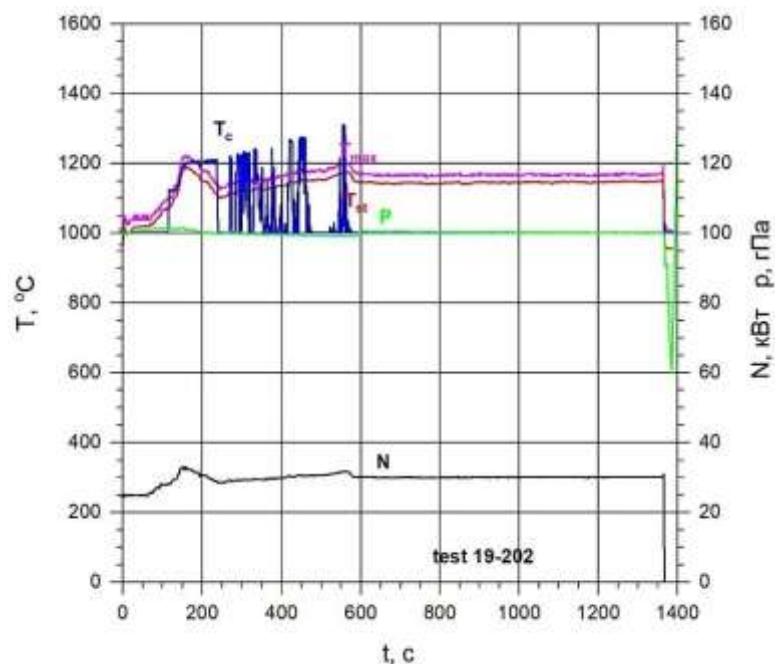


Рис. 3 – Зависимости от времени основных параметров работы плазмотрона и температур поверхности, измеренных пирометром спектрального отношения и термовизором, в эксперименте 19-202

Из рисунка 3 видно, что в начале испытания заданная температура 1200°C была установлена по показаниям пирометра спектрального отношения, причем для ее поддержания на постоянном уровне пришлось уменьшать мощность. В конце 4-й минуты испытания показания пирометра

спектрального отношения начали «скакать», а на 10-й минуте испытания пирометр прекратил давать показания. В результате эксперимент был доведен до конца при постоянной мощности равной ее значению в конце 4-й минуты испытания, когда начались сбои в показаниях пирометра спектрального отношения.

Некалиброванный спектр излучения поверхности образца в эксперименте 19-202 приведен на рисунке 4, из которого видно, что спектр излучения твердого тела очень сильно «забит» излучением потока высокоэнтальпийного воздуха (на длинах волн меньше 500 нм) и излучаемыми из пограничного слоя спектральными линиями атомов, уносимых с поверхности исследуемого материала. Рабочие области спектра у используемого пирометра спектрального отношения находятся в окрестности длин волн 650 и 900 нм, где имеются достаточно интенсивные атомные линии, которые не могут не вносить систематические погрешности в показания пирометра и даже, как показала практика, полностью блокировать его работу.

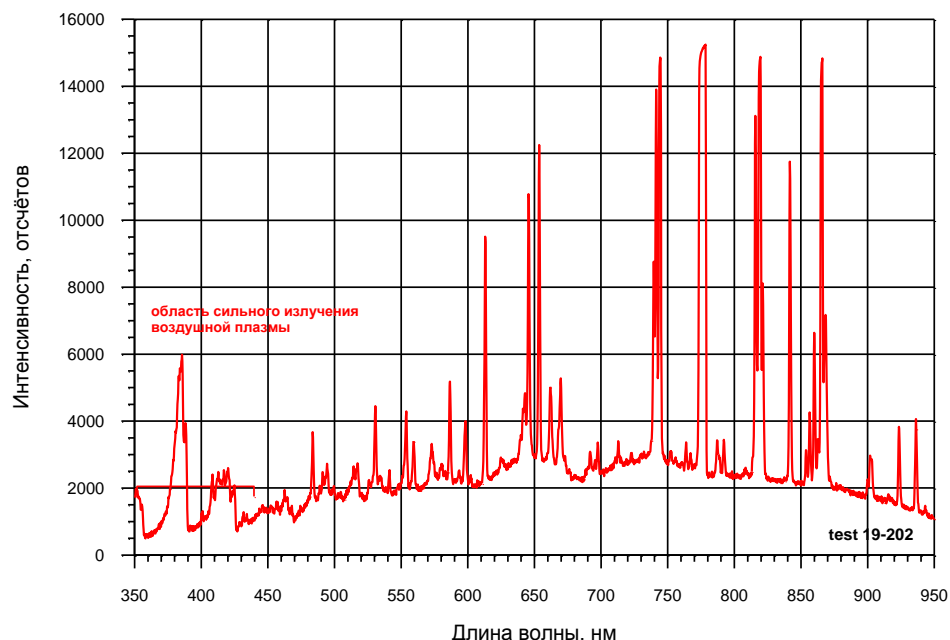


Рис. 4 – Некалиброванный спектр излучения поверхности образца из металлического композиционного материала с наложенными на него спектрами высокоэнтальпийного потока воздуха и пограничного слоя в эксперименте 19-202

Заданный режим испытания был реализован не полностью из-за сбоев в показаниях пирометра спектрального отношения, вызванных ростом коэффициента отражения поверхности образца и влиянием на показания пирометра отраженного излучения разряда и струи (последующая проверка на образце из карбида кремния показала, что пирометр был исправен).

В дальнейшем был предпринят поиск режимов испытаний с существенно меньшим излучением высокоэнтальпийного потока воздуха и пограничного слоя и последующие эксперименты проводились с использованием дозвукового сопла с диаметром выходного сечения 50 мм, что привело к росту скорости потока и, как следствие, к уменьшению толщины пограничного слоя, однако возникшие проблемы были полностью решены только посредством применения метода спектральной пирометрии.

На рисунке 5 представлен очищенный от атомных линий, излучаемых пограничным слоем, и построенный в координатах Вина спектр излучения лицевой поверхности образца из металлического композиционного материала на основе сплава титана на 270-й секунде испытания в эксперименте 19-244. Как видно из рисунка 5, линейный участок, по которому может быть определена температура поверхности, реализуется в достаточно узкой области спектра.

Зависимости от времени максимальной температуры на всей поверхности образца (розовая линия), средней температуры в окрестности критической точки (красная линия), цветовой температуры в окрестности критической точки (синяя линия) в эксперименте 19-244 приведены на рисунке 6. Черными звездочками показаны результаты измерения температуры поверхности методом спектральной пирометрии.

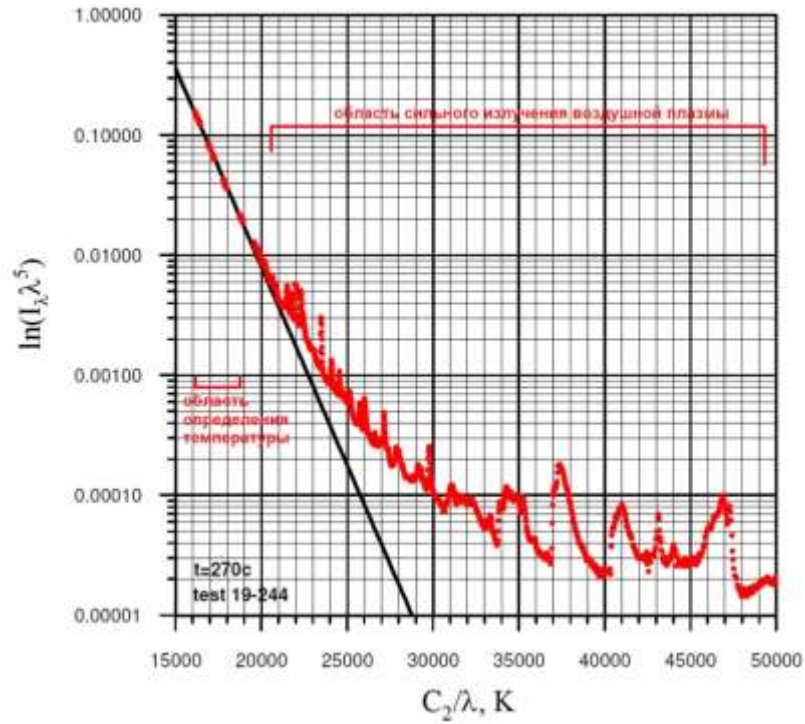


Рис. 5 – Применение метода спектральной пирометрии на 270-й секунде испытания в эксперименте 19-244

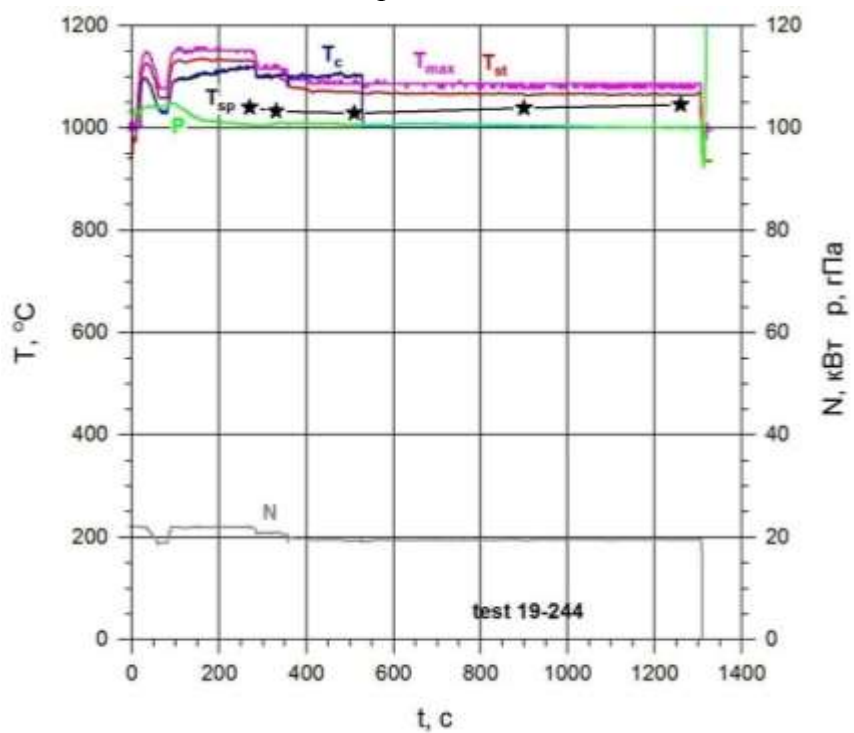


Рис. 6 – Зависимости от времени температур поверхности, измеренных в эксперименте 19-244 пирометром спектрального отношения и термовизором, а также методом спектральной пирометрии

Как видно из рисунка 6, и при новой конфигурации испытания отличие между результатами применения различных методов оказалось весьма велико, так что единственно возможным методом надежного определения температуры поверхности металлического композиционного материала на основе сплава титана нагреваемого потоком высокоэнтальпийного воздуха следует признать спектральную пирометрию, позволяющую исключить влияние излучения потока и пограничного слоя на результаты измерений. К сожалению, в своих современных реализациях этот метод не позволяет осуществлять управление плазмотроном в реальном времени, в частности, реализовать режим постоянной температуры.

С использованием спектральной пирометрии были проведены испытания при температурах поверхности 1000–1200°C. Все исследованные образцы выдержали испытание продолжительностью 20 минут на заданном режиме без образования очагов разрушения. На лицевой поверхности всех образцов образовывался светло-серый или серо-бежевый оксидный слой, что приводило к небольшому увеличению толщины образцов и приросту их массы после испытания.

Заключение

Регистрация спектров излучения поверхности образцов из металлического композиционного материала на основе сплава титана, обтекаемых высокоэнтальпийным потоком воздуха, показала, что в спектральных областях, используемых термовизором «Тандем VS-415U» (0,9 мкм) и пирометром спектрального отношения «Mikron M-770S» (0,65 и 0,9 мкм), на фоне сплошного спектра излучения твердого тела наблюдаются сильные атомные линии излучения, вносящие систематические ошибки в результаты измерения температуры поверхности, а иногда и блокирующие работоспособность пирометра спектрального отношения при температурах поверхности 1200°C и ниже. Возникшие проблемы были решены посредством применения метода спектральной пирометрии.

С использованием спектральной пирометрии были проведены испытания при температурах поверхности 1000–1200°C и давлении в барокамере 100 гПа. Все исследованные образцы выдержали испытание продолжительностью 20 минут на заданном режиме без образования очагов разрушения. На лицевой поверхности всех образцов образовывался светло-серый или серо-бежевый оксидный слой.

При всех исследованных температурах унос массы после 20 минут воздействия высокоэнтальпийного потока воздуха отсутствовал, более того, наблюдалось увеличение массы образцов, но оно практически не зависело от температуры и не превышало нескольких миллиграммов. При всех исследованных температурах было обнаружено увеличение толщины образцов, которое при всех исследованных температурах было постоянным и составило 0.01 мм.

Литература

1. Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. Высокочастотные индукционные плазмотроны серии ВГУ // Сб. Актуальные проблемы механики: Физико-химическая механика жидкостей и газов. Москва, Наука. – 2010. – С. 151–177.
2. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012 г., 248 С.

УДК: 54.05, 544.4, 536.7

Окисление алюминия жидкой водой как способ создания сырьевой базы для алюмосодержащих керамики и керамометаллических материалов

Шайтура Н.С.¹; Ларичев М.Н.¹; Ларичева О.О.¹

¹ ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова» РАН

Аннотация:

Работа посвящена изучению параметров твердых продуктов, образующихся при окислении водой дисперсного алюминия. Эти продукты могут быть использованы в качестве сырья для производства керамических и керамометаллических материалов. Полученные результаты демонстрируют возможность получать продукты окисления с заданными параметрами: степенью конверсии алюминия в оксиды, формой, размерами, пористой структурой и фазовым составом гидроксида. При этом, в случае необходимости, может быть гарантирована неизменность элементного состава окисляемой композиции. Результаты могут быть использованы при создании сырьевой базы производства композиционных и других материалов, содержащих алюминий.

Ключевые слова:

алюминия гидроксид, гиббсит, байерит, окисление алюминия водой, алюминаты кальция, керамометаллические материалы

Введение

Широкое использование гидроксидов, оксигидроксидов и оксидов алюминия в современных областях промышленности, медицины, строительства обеспечивается уникальными свойствами этих соединений. Они используются, в частности, при разработке уникальных керамических и керамометаллических материалов. Спектр применения таких материалов захватывает как строительство (теплозащитные, огнеупорные, строительные материалы), химическую промышленность (катализаторы, адсорбенты, защитные покрытия), микроэлектронику (производство лейкосапфира, преобразователи солнечной энергии) и многое другое.

Нанодисперсные порошки гидроксида алюминия в основном получают золь-гель методом. Гидроксиды, полученные по золь-гель технологии находят свое применение в качестве сырьевых материалов для производства катализаторов и сорбентов в США и других развитых странах, в том числе и европейских странах. К недостаткам этого метода следует отнести высокую стоимость исходных веществ, большое количество технологических циклов в процессе производства, сложность процессов фильтрации и сушки геля.

В настоящее время из разрабатываемых в нашей стране и за рубежом способов получения наноразмерных частиц гидроксидов и оксидов алюминия можно выделить электрохимический способ синтеза оксидных композиций металлов при действии переменного тока, плазмохимический метод, а также технологию, основанную на процессе электрического взрыва проводника. Однако низкая производительность и большая энергоемкость процессов затрудняют их использование в промышленных масштабах.

Несмотря на то, что в настоящее время разрабатывается ряд технологий [1–3], позволяющих получать наноразмерный гидроксид алюминия, все они, как указывалось выше, не свободны от недостатков. Получение нанодисперсных и наноструктурных гидроксидов алюминия методом окисления алюминия водой представляется перспективным, т.к. позволяет организовать комплексное использование образующихся при окислении

продуктов (водорода, тепла и гидроксида алюминия). Одновременное с получением твердых продуктов окисления получение товарного водорода (ценного химического продукта) позволяет существенно понизить себестоимость производства гидроксида алюминия. Реализация возможностей управления процессом окисления металлического алюминия водой позволяет получать гидроксид алюминия с заданным размером, формой и фазовым составом.

Экспериментальная часть

В работе исследовалось окисление дистиллированной водой алюминиевого порошка АСД-4 (ТУ 48-5-226-87) со средним размером сферических частиц около 4 мкм, серийно производимого российской промышленностью. Порошок не подвергался какой-либо специальной обработке, а использовался в состоянии поставки. Масса окисляемой навески обычно составляла 2 г. Масса воды от 4 до 22 мл. Для химической активации процесса окисления применялся СаО марки ХЧ (содержание не менее 99% масс.).

Исходный порошок алюминия и твердые продукты его окисления водой исследовались методами РЭМ на микроскопе JSM-7401F. РФА образцов проводился на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Получение распределений пор по размерам проводилось оригинальным методом лимитированного испарения (ЛИ) [4], в качестве адсорбата использовался циклогексан. Скорость процесса окисления металлического алюминия определялась путем измерения скорости образования водорода, поток которого, вытекающий из реактора, измерялся с помощью расходомеров фирмы Aalborg.

Результаты

Анализ кинетических кривых скорости окисления алюминия, проводившийся совместно с исследованием структуры образующихся твердых продуктов показал, что используемый режим окисления

определяет структуру и состав образующихся твердых продуктов реакции. Из полученных в настоящей работе данных следует, что для микронных порошков алюминия по характеру полученных зависимостей скорости выделения водорода от времени (их форме и найденным из них степени превращения алюминия) с высокой степенью точности можно предсказать структуру образовавшихся продуктов окисления. Такая закономерность является справедливой и не зависит от применяемого метода активации (например, УЗ или химическая активация) процесса окисления. При этом все наблюдаемые кинетические кривые газовыделения можно разделить на 3 группы:

1. Первая группа это кинетические кривые выделения водорода, характеризующиеся единственным максимумом газовыделения, при этом после прохождения максимума и окисления относительно небольшого (до 30%) количества Al процесс окисления практически останавливается и далее протекает с крайне низкой, уменьшающейся со временем скоростью (несколько $\text{см}^3/\text{мин}\cdot\text{г}$ и менее). Достигаемая в процессе окисления максимальная скорость может быть как крайне низкой – несколько десятков $\text{см}^3/\text{мин}\cdot\text{г}$, так и достаточно высокой – около $500 \text{ см}^3/\text{мин}\cdot\text{г}$ и даже более. При таком протекании процесса образуются частицы, имеющие металлическое ядро со структурой металла, соответствующей структуре исходной частицы, и оболочку, состоящую из аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ толщиной до нескольких сот нм. Значение удельной поверхности продуктов окисления превышает $60 \text{ м}^2/\text{г}$ для окисленного образца (металл+гидроксидAl), а в пересчете только на образующийся гидроксид - $110 \text{ м}^2/\text{г}$. Такая структура поверхности образующихся продуктов окисления известна в литературе как «nanowalls» (рис.1 а). Как показано в работе [5], возможно осуществить эпитаксиальный рост других материалов на «наностентках» гидроксида алюминия с целью создания новых технологий наноэлектроники. Толщина гидроксидной оболочки составляет $\sim 300\text{--}400$ нм (это видно из снимков электронного

микроскопа частиц, прогретых при температуре 287°C, когда гидроксидная оболочка растрескалась (рис. 2) и соответствует степени конверсии алюминия ~ 20%. При температурах выше 60°C или при проведении процесса в режиме накопления тепла может образовываться небольшая примесь ламеллярных частиц гидроксида алюминия (рис. 1 б, в). Исследование структуры «первой группы» методом ЛИ (см. экспериментальную часть) показывает наличие микропор с радиусом ~ 1 нм (рис. 3 а), которые, как видно из рис.3 б, и определяют высокую удельную поверхность продуктов. Поры с таким размером являются характерными для оксидов и гидроксидов алюминия.

2. Вторая группа характеризуется высокой степенью переработки металлического алюминия и наличием двух (а в некоторых случаях и трех) максимумов на кинетической кривой скорости выделения водорода. Скорость окисления алюминия обычно составляет несколько десятков см³/мин·г. Продуктами окисления в этом случае являются кристаллы гидроксида алюминия, размером несколько микрон (рис. 1 д, е), с удельной поверхностью около 15 м²/г.

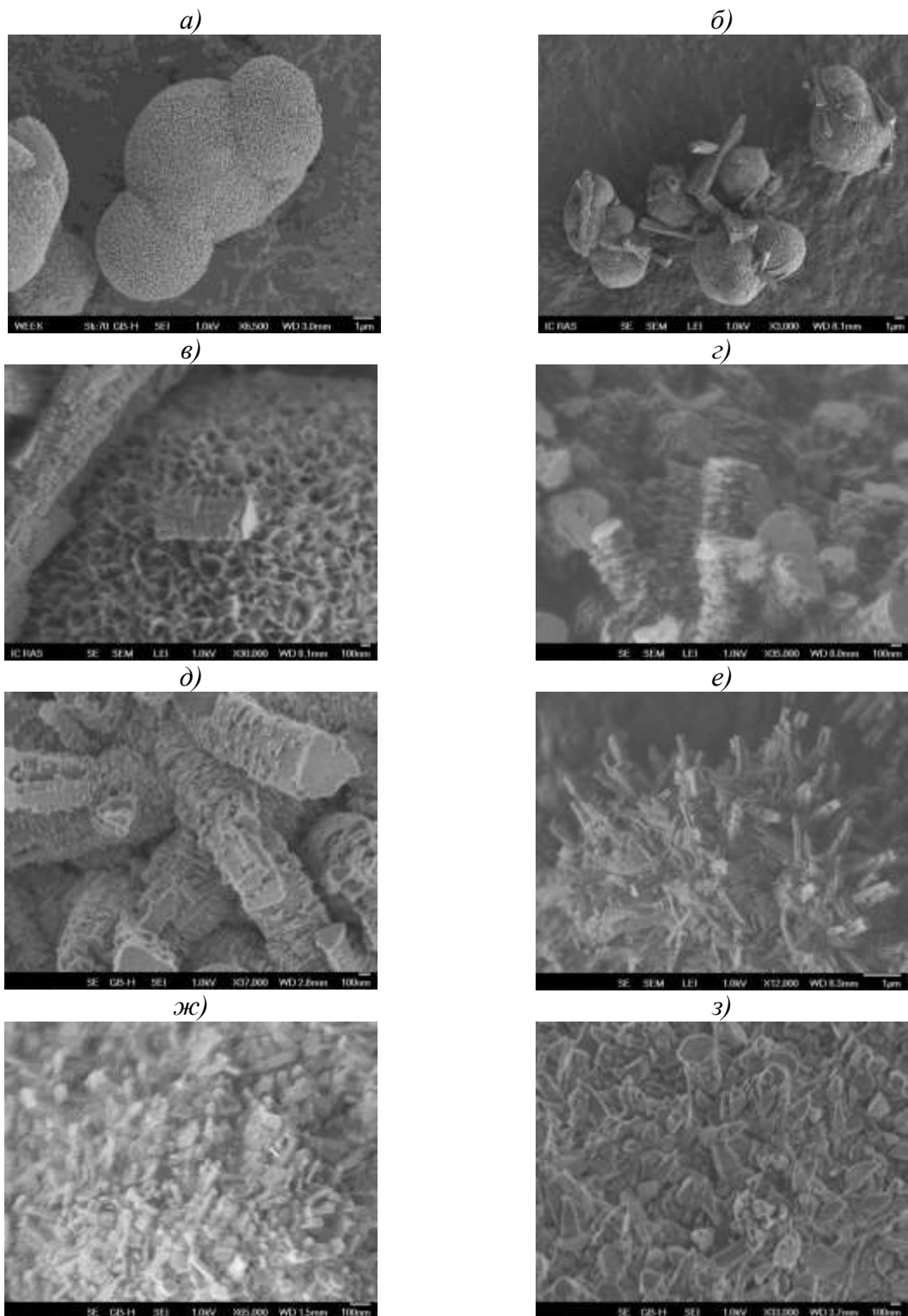


Рис. 1 – Микрофотографии продуктов окисления, образующихся при различных режимах окисления алюминиевого порошка АСД-4 дистиллированной водой:

а – в отсутствие активации при изотермическом режиме окисления; *б, в* – в отсутствие активации при адиабатическом режиме окисления; *г–е* – при использовании химической активации при температуре проведения процесса 70°C, отобранные из реактора при степени окисления: *г* 43%, *д* – 49%, *е* – 54%; *ж* – при одновременном использовании химической и УЗ активации; *з* – при использовании химической активации в адиабатическом режиме.

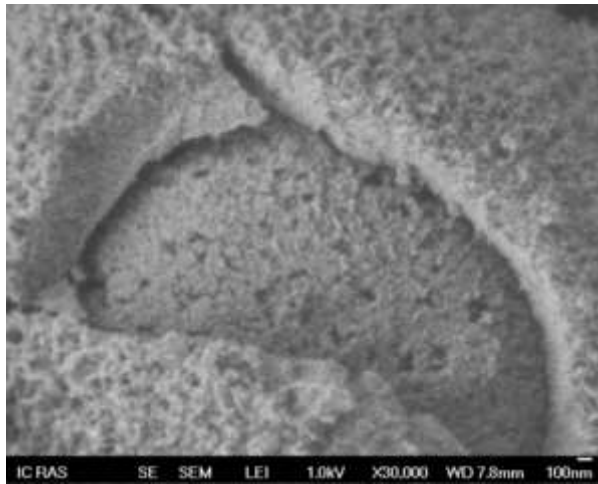


Рис. 2 – Электронно-микроскопические снимки продуктов термообработки композита $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}$, полученного низкотемпературным окислением алюминия водой: а – изотермическая обработка композита $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}$ с низкой степенью переработки металла (продукты первой группы) в течение суток при температуре 287°C

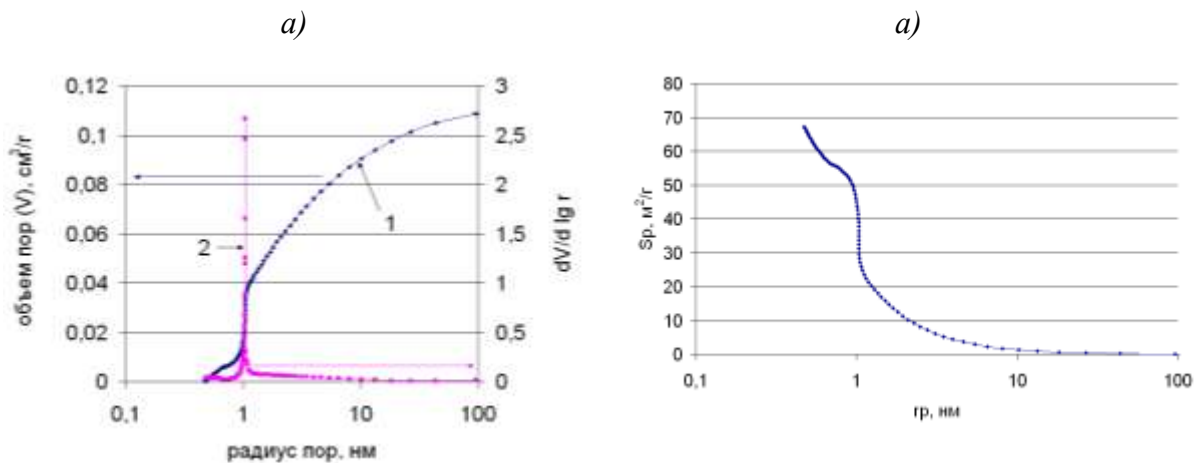


Рис. 3. а – кумулятивное (1) и дифференциальное (2) распределения пор по размерам для продуктов окисления «первой группы», б – площадь освободившихся пор в зависимости от радиуса пор.

Продукты второй группы образуются при использовании химической активации (CaO) или УЗ активации в изотермическом режиме окисления (рис. 1 з–е). Кристаллы состоят из пластинок толщиной несколько десятков нанометров. ОКР определенные методом РФА показывают, что кристаллы гидроксида алюминия являются поликристаллами с размером микрокристаллитов 30–150 нм. Очевидно, размер микрокристаллитов, определенный методом РФА соответствует толщине пластинок, видимых на снимках электронного микроскопа. При увеличении степени окисления

поверхность кристаллов гидроксида алюминия сглаживается, и наличие пластинчатой структуры становится менее заметно (рис. 1 *e-d*). Исследование таких структур методом ЛИ (так же показывает наличие пор с радиусом ~ 1 нм (рис. 3 *a, б*). Причем при высокой степени окисления алюминия пик на дифференциальной кривой расщепляется. Как правило, при высокой степени конверсии алюминия в образцах присутствуют поры как с радиусом $\sim 1,4$ нм, так и с радиусом $\sim 1,6$ нм. Или только с радиусом $\sim 1,4$ нм. По-видимому, поры с радиусом 1,4 нм образуются в аморфной оболочке, покрывающей поверхность алюминия, в то время как поры с радиусом $\sim 1,4$ нм представляют собой промежутки между пластинами в ламеллярных структурах. С увеличением степени превращения уменьшается количество аморфного гидроксида алюминия (он через растворенную фазу трансформируется в ламеллярные структуры), пластины в ламеллярных структурах срастаются между собой. Это приводит к сокращению удельной поверхности продуктов окисления до ~ 10 м²/г.

Размер образующихся нанопор можно контролировать путем управления процессом конденсации твердых продуктов окисления, например, добавление в состав реакционной смеси молекул полиэтиленгликоля (ПЭГ), способных взаимодействовать с ионами OH^- на поверхности гидроксида алюминия. Добавление полиэтиленгликоля приводит к активации процесса окисления, при этом одновременно происходит увеличение радиуса нанопор до ~ 6 нм (рис. 4 *б*). Увеличение количества вводимого в систему органического активатора позволяет создавать материал с углеродной матрицей и наполнителем из алюминия-оксида алюминия (керамоорганический материал).

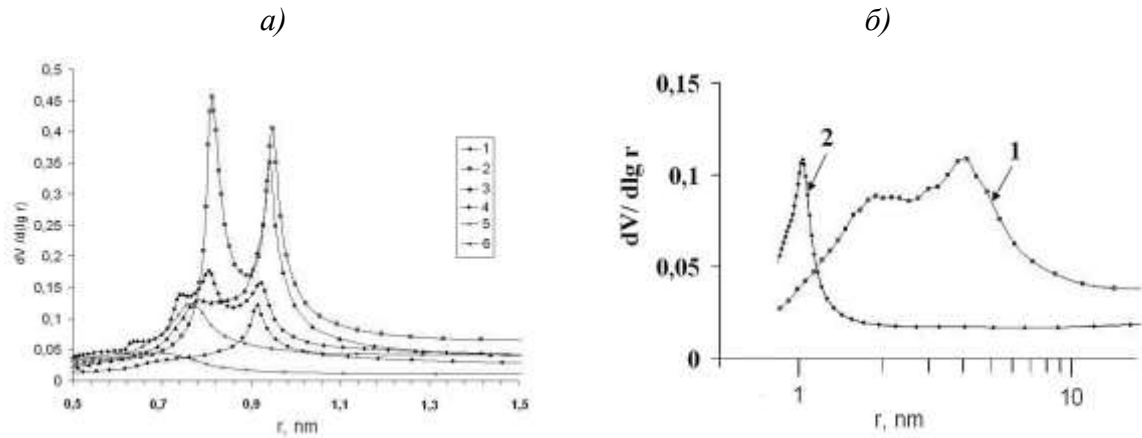


Рис. 4 – Дифференциальные распределения пор по размерам продуктов окисления алюминия водой *а* – с различной степенью окисления алюминия: 1 – 90%, 2 – 23%, 3 – 84%, 4 – 94%, 5 – 24%, 6 – 23%. *б* – изменение пористой структуры под действием полиэтиленгликоля (ПЭГ): 1 – добавление ПЭГ, 2 – без активатора.

Для получения чистых гидроксидов алюминия целесообразно использовать УЗ активацию. При этом чистота продуктов окисления будет определяться чистотой используемых алюминия и воды.

3. Для третьей группы характерен быстрый процесс окисления и полное окисление металлического алюминия (скорость окисления возрастает на 1-3 порядка по сравнению со второй группой). Кинетические кривые имеют один единственный максимум газовыделения. Такой режим окисления обеспечивает, например, одновременное использование УЗ и химической активации. При таком режиме образуются наноразмерные кристаллы гидроксида алюминия с размером частиц 20–150 нм и удельной поверхностью более $40 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис.1 ж)).

При использовании химической активации в режиме окисления алюминия близком к адиабатическому образуются наноразмерные частицы, как правило, имеющие конусообразную форму (рис. 1 з). При этом полученные продукты могут содержать оксид (гидроксид) кальция и алюминатами кальция, различного состава. В принципе, при массовом соотношении компонентов (Al:CaO) равном 1:3 можно получать алюминаты кальция различного состава и структуры (см. раздел 3.1). В случае применения CaO как активатора в образующихся продуктах окисления будут

обнаруживаться алюминаты кальция, количество которых пропорционально количеству использованного CaO. Для полного перевода твердых продуктов в алюминаты необходимо использовать примерно 3 г CaO на 1 г Al. При этом при проведении процесса в квазиизотермическом режиме при температуре термостата 60°C на кривой газовыделения отсутствует период индукции и достигаются высокие скорости окисления металла (около 1000 см³/мин·г в максимуме) (рис. 5). На начальной стадии реакции образуются пластинчатые кристаллы (рис. 6а). Как показывает РФА, эти кристаллы представляют собой 3CaO·Al₂O₃·8-12H₂O, размер областей когерентного рассеяния этой фазы составляет 40 нм и соответствует толщине кристаллов. При полном окислении образуются кристаллы с размером несколько микрон (рис. 6 б). Проведенный РФА показывает, что эти кристаллы представляют собой 3CaO·Al₂O₃·6H₂O. Получение алюминатов кальция, при условии придания им заданных свойств, представляет практический интерес, например, для осветительной промышленности [5].

По фазовому составу при окислении микронных частиц алюминия образующийся гидроксид алюминия представляет собой смесь гиббсита и байерита.

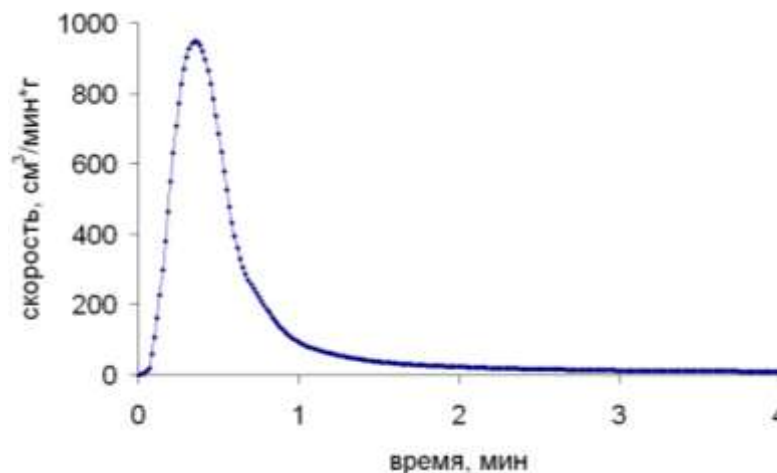


Рис. 5 – Кинетическая кривая скорости выделения водорода при окислении алюминия водой с использованием химической активации. Соотношение Al:CaO – 1:3. Реакция проводилась при T=60°C, соотношение Al:H₂O – 1:4. Достигнутая степень окисления алюминия 86%

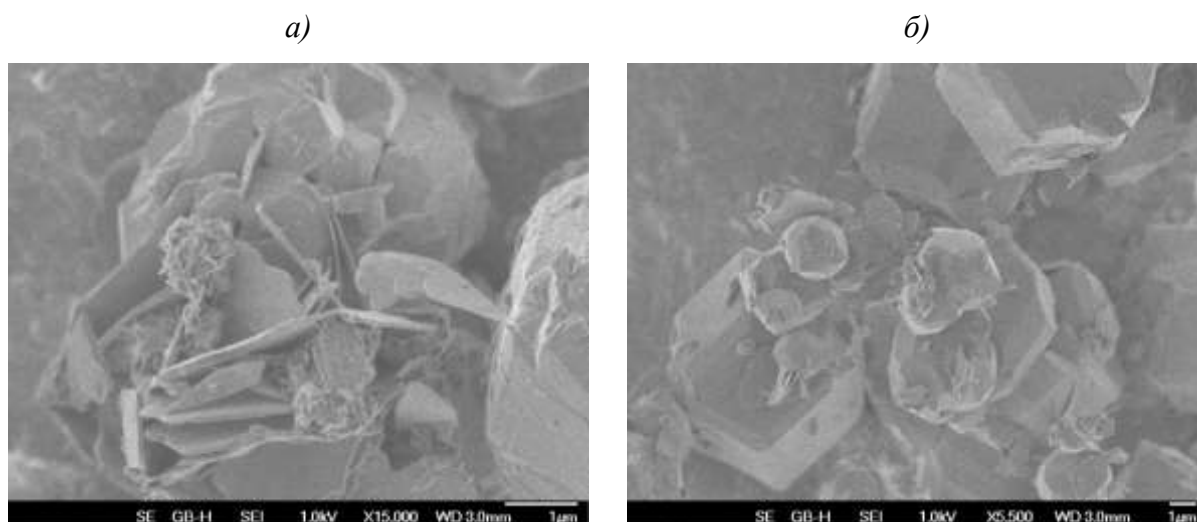


Рис. 6 – Электронно-микроскопические снимки алюминатов кальция, полученных при окислении дисперсного алюминия водой при $T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{Al}:\text{H}_2\text{O}:\text{CaO} - 1:11:3$.

a – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$, *б* – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Заключение

Различные режимы и способы активации процесса окисления дисперсного алюминия жидкой водой были исследованы с целью получения газофазного водорода, тепла и твердых продуктов окисления. Результаты исследования продемонстрировали возможность управления характеристиками образующегося гидроксида алюминия, его формой и структурой при одновременном получении товарного водорода и тепла. Возможность управления предоставляется путем выбора соответствующих режимов и способов активации низкотемпературного окисления алюминия. Анализ формы и характера кинетических кривых выделения газообразного водорода позволяет с хорошей точностью предсказывать характеристики (степень конверсии алюминия в оксиды, форма, размеры, пористая структура и фазовый состав гидроксида) образующихся гидроксидов. При этом, в случае необходимости, может быть гарантирована неизменность элементного состава окисляемой композиции.

Получаемые гидроксиды алюминия предназначены для использования в качестве сырья для керамических и керамометаллических материалов, обладающих уникальными свойствами.

Литература

1. Ping Xiao, Brian Derby. Alumina/Aluminum composites formed by the directed oxidation of aluminum using magnesia as a Surface Dopant // Journal of American Ceramic Society. V. 77, I. 7, 1994. p. 1761–1770.
2. Jianlin Li, Lidong Chen, Lianjun Wang, Ting Wu, Wan Jiang. Novel fabrication route to Al₂O₃-TiN nanocomposites via spark plasma sintering // Journal of American Ceramic Society V. 89, I. 5, 2006. p. 1540–1549
3. Li H., Lu H.X., Wang S., Jia J.F., Sun H.W., Hu X. Preparation of a nano-sized alpha-Al₂O₃ powder from a supersaturated sodium aluminate solution //Ceramics International V. 35, I. 2. 2009. p. 901–904.
4. Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., Vervikishko D.E., Grigorenko A.V. Enhanced method for study of materials nanoporous structure. / In: Handbook of functional nanomaterials. Editor: Mahmood Alifhazaei. V.2. P.61–84. ISBN: 978-1-62948-168-5. Nova Science Publishers, Inc. 2014.
5. Nayak A.P. Sonochemical approach for rapid growth of zinc oxide nanowalls / A.P. Nayak, A.M. Katzenmeyer, Y. Gosho, B. Tekin, M.S. Islam // Applied Physics A. –2012. - №107. –P. 661.
6. Toda Y. Thin film fabrication of nano-porous 12CaO*7Al₂O₃ crystal and its conversion into transparent conductive films by light illumination / Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono // Thin solid films. – 2003. - №445. - P. 309.

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

Исследование межфазных связей в «непрерывной композиции» Nb- α Al₂O₃

Щетанов Б.В.¹, д.т.н.; Бурковская Н.П.¹, к.т.н.; Дмитриева В. В.¹, к.т.н.;
Дворецков Р.М.¹; Заяц В.В.¹; Щербаков Е.М.¹

shetanov@mail.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Исследовано взаимодействие композиционных материалов (КМ) с Nb-матрицей и монокристаллических волокон (МКВ) α -Al₂O₃ с барьерными покрытиями TiN, Mo, W на межфазных границах «матрица-покрытие-волокно». Установлено, что прочность при изгибе при 1300°С КМ, армированного МКВ α -Al₂O₃ без покрытия, в 2,2 раза выше, чем у матрицы, для исходных КМ, упрочненных волокнами с покрытиями TiN, Mo и W она примерно одинакова и выше в 1,8 раза. Прочность КМ, упрочненного МКВ α -Al₂O₃ с покрытием TiN, после 10 часового старения превышает прочность матрицы в 2,4 раза. Высокотемпературная прочность после теплового старения для КМ с Mo и W покрытиями волокон незначительно изменяется.

Ключевые слова:

Nb матрица, монокристаллические волокна α -Al₂O₃, барьерное покрытие TiN, барьерное покрытие Mo, барьерное покрытие W, высокотемпературная прочность при изгибе

На сегодняшний день одной из важных задач современного материаловедения является разработка новых более высокотемпературных жаропрочных материалов для изготовления турбинных и сопловых лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) для авиации и энергетики. Широко применяемые в настоящее время для этих целей жаропрочные никелевые сплавы с рабочей температурой $\sim 1100-1150$ °С, уже практически исчерпали свой ресурс, и следующее поколение материалов должно обеспечить рабочую температуру ~ 1350 °С, что существенно повысит эффективность двигателей, а также улучшит их экологические показатели [1-3].

Таким образом, возникает необходимость в поиске и разработке нового семейства композиционных материалов на основе матриц из жаропрочных сплавов. В качестве перспективных материалов для разработки в этом направлении рассматриваются в частности эвтектики на основе двойных диаграмм состояния Nb-Si и Mo-Si с дисперсионным упрочнением силицидами [4-10].

Не исключая *in-situ* дисперсионный механизм упрочнения, представляет интерес исследовать и механизм армирования композиционных материалов монокристаллическими волокнами (МКВ) тугоплавких соединений, например монокристаллическими волокнами оксида алюминия МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11-15].

Однако, наряду с высокотемпературной ползучестью ниобиевых композиционных материалов, сдерживающим фактором для широкого применения является и их склонность к окислению, как при рабочих, так и при более низких температурах [16]. Проблемы возникают и по другим направлениям - несоответствие температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) волокна и матрицы, взаимодействие на границе волокно-матрица и др. Тем не менее, разработчики композиционных материалов (КМ) считают, что МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются перспективными для упрочнения суперсплавов на основе ниобиевой матрицы, работоспособных при высоких рабочих температурах. Одной из важнейших задач по данной проблеме являются исследования по разработке антиокислительных (для КМ) и диффузионно-барьерных (для МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) покрытий [17].

Целью работы – являлось изучение влияния барьерных покрытий TiN, Mo, W монокристаллических волокон α -Al₂O₃ на межфазные связи «матрица-покрытие-волокну» на высокотемпературную прочность в «непрерывной композиции»^{1*} с Nb матрицей, изготовленных с использованием методов порошковой металлургии.

МЕТОДЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Для изготовления матрицы использовали промышленный порошок ниобия Nb марки НБП-2б с чистотой 99,7 (ГОСТ 26252-84); распределение порошка по диаметру исследовали на лазерном анализаторе размера частиц Analysette 22 MicroTec (Fritsch).

МКВ α -Al₂O₃ были взяты в качестве армирующего наполнителя, поскольку они имеют достаточно высокую окислительную стойкость и высокую прочностью при температурах, близких к температуре плавления α -Al₂O₃ (2053°С).

В качестве диффузионно-барьерных покрытий были взяты TiN, Mo и W [11-15], для сравнения брали МКВ α -Al₂O₃ без покрытия. Толщины покрытий составляли от 5 до 40 мкм, их наносили на МКВ ионно-плазменным методом на установке ВУ-1БС (скорость напыления 0,5 мкм/мин). Адгезию покрытия с МКВ α -Al₂O₃ оценивали по методу нанесения сетки царапин (метод рисок), ГОСТ 9.302-88.

КМ изготавливали порошковым методом: горячим прессованием в графитовой пресс-форме порошка Nb и МКВ α -Al₂O₃ (средний диаметр волокон - 250 мкм), как без покрытия, так и с барьерными покрытиями TiN, Mo, W, при температуре 1400°С и давлении 1×10^{-3} мм рт. ст. Содержание в КМ МКВ α -Al₂O₃ составляло ~ 7% (объемн.). Размеры заготовок составляли 65х65х8 мм; из каждой вырезали по 6 образцов размером 60х8х6 мм. Образцы для определения свойств матрицы вырезали из свободных от волокон участков этих же заготовок.

Прочность КМ при трёхточечном изгибе при 20°С и 1300°С определяли на разрывной машине Instron 5882, оснащенной печью сопротивления [18]. Размер

¹ * «непрерывная композиция» - длина «волокнутого упрочнителя» превышает длину образца [3]

образцов 60x8x(3-6) мм, база испытаний – 40 мм, скорость перемещения траверсы - 2 мм/мин.

Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ излучении на массивных образцах. Плотность КМ измеряли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 18898-89).

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

Гранулометрическим анализом было определено, что Nb-порошок состоит из двух фракций – мелкой (с центром распределения ~12 мкм) и более крупной основной фракции (с центром распределения ~40 мкм) [11,14].

Результаты исследований прочности МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показали, что при комнатной температуре предел прочности волокон с увеличением диаметра снижается с 3000 МПа (диаметр ~180 мкм) до 500 МПа (диаметр ~400 мкм). Высокотемпературная прочность волокон при 1400°C составляет около 500 МПа во всем диапазоне значений представленных диаметров и практически не зависит от них [11-15].

В качестве барьерных покрытий на МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были выбраны TiN, Mo и W. Одной из основных задач барьерных покрытий на волокнах является предотвращение химического взаимодействия между матрицей КМ и волокном (способствуя образованию механической связи), тем самым обеспечивается сохранность волокна в матрице и дальнейшее использование КМ при высоких температурах.

В таблице 1 приведены некоторые значения плотностей и температур

плавления используемых нами барьерных покрытий. Коэффициенты линейного теплового расширения (КТЛР) для барьерных покрытий, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Nb имеют следующие значения[19-26]:

- для TiN в интервале температур (25 - 1100°C) $\sim 9,35 \cdot 10^{-6}$ 1/град;
- для W в интервале температур (25 - 1227°C) $\sim 5,48 \cdot 10^{-6}$ 1/град;
- для Mo в интервале температур (25 - 927°C) $\sim 5,35 \cdot 10^{-6}$ 1/град и (25 - 1227°C) $\sim 8,25 \cdot 10^{-6}$ 1/град;
- для Nb в интервале температур (25 - 927°C) $\sim 8,38 \cdot 10^{-6}$ 1/град и (25 - 1227°C) $\sim 8,86 \cdot 10^{-6}$ 1/град;
- для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур (25 - 927°C) $\sim 9,44 \cdot 10^{-6}$ 1/град и (25 - 1327°C) $\sim 10,15 \cdot 10^{-6}$ 1/град.

Таблица 1а - Физические свойства барьерных покрытий в сравнении с основными компонентами КМ [19-26].

	Основные компоненты КМ		Барьерные покрытия		
	Nb	Al ₂ O ₃	TiN	Mo	W
Т плавления, °С	2468	от 2044 до 2053	от 2930 до 3205	2620-2890	3422
Плотность, г/см ³ (при 20 °С)	8,57	3,9—4,1	5,44	10,2	19,25

Исходя из приведенных данных (таб.1) и значений КТЛР, выбранные нами покрытия являются высокожаропрочными - их коэффициенты теплового расширения достаточно близки к КТЛР ниобия, и, по нашему предположению, должны отвечать вышеперечисленным условиям. Однако следует отметить, что нитрид титана устойчив к окислению на воздухе только до 1000°C, а при более высоких температурах разъедается некоторыми оксидами, в частности, оксидом кремния [21]. Высокотугоплавкие металлы Mo и W образуют с Nb непрерывный ряд твердых растворов, Mo не взаимодействует с оксидом алюминия до 1900°C в вакууме при отсутствии прямого контакта [27].

Для оценки адгезии покрытия к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, покрытия TiN, Mo и W, напылялись на

монокристаллическую $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ пластинку, далее с помощью алмазного стеклореза наносились риски (надрезы) методом рисок [11-15]. Отслоений от монокристаллической подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, как в местах пересечения надрезов, так и по всей их длине не наблюдается, то есть адгезия удовлетворительная. При сравнении W покрытия [13, 14] с TiN [11, 12, 14] и Mo [12, 15] покрытиями, следует отметить, что по морфологической оценке рисков, W покрытие ближе к Mo, которое более гладкое, чем риски на покрытии TiN.

Для проверки чистоты ниобиевой матрицы КМ был проведён её РФА, результаты которого представлены в рис. 1. Отклонение экспериментальных значений межплоскостных расстояний от табличных составляет не более 0.002 \AA , что свидетельствует о достаточно высокой чистоте ниобия, а также об отсутствии Nb т.р.

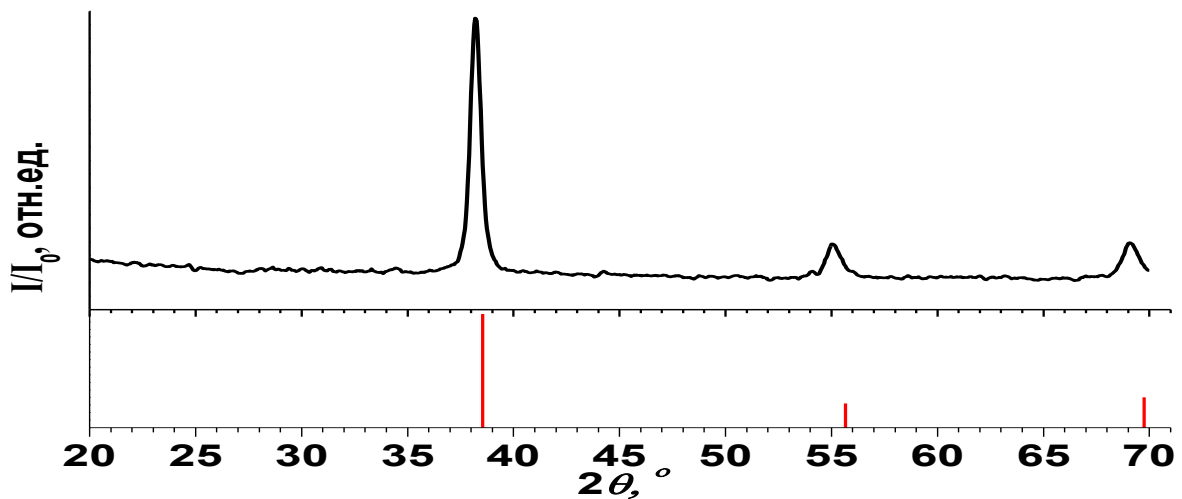


Рис.1 - Рентгенограмма ниобиевой матрицы и штрих-рентгенограмма ниобия по данным карточки из картотеки JC – PDS (PDF2002) Nb (№89-5291).

Интервал значений плотностей полученных композиционных материалов составил $8,0 - 7,0 \text{ г/см}^3$.

Рассмотрим структуру межфазных границ образцов КМ, армированных МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, непосредственно после горячего прессования (исходные образцы). На рис. 2 представлены полученные на сканирующем электронном микроскопе фотографии шлифов КМ с Nb-матрицей: образцы вырезаны так, чтобы волокна были

перпендикулярны поверхности шлифа. На рис.2 *а* хорошо видны границы «волокну (без покрытия) – матрица», а на рис.2 *б, в* и *г* – «волокну–покрытие–матрица», где покрытие – это TiN, Mo и W, соответственно [11-15]. Из представленных фотографий также видно, что химического взаимодействия не наблюдается ни на границе «волокну (без покрытия) – матрица», ни на границах «волокну–покрытие–матрица». Не следует принимать затемненную зону, находящуюся между барьерным покрытием и волокном (см. рис. 2 *б*), как зону взаимодействия, поскольку снимок получен во вторичных электронах (SEI).

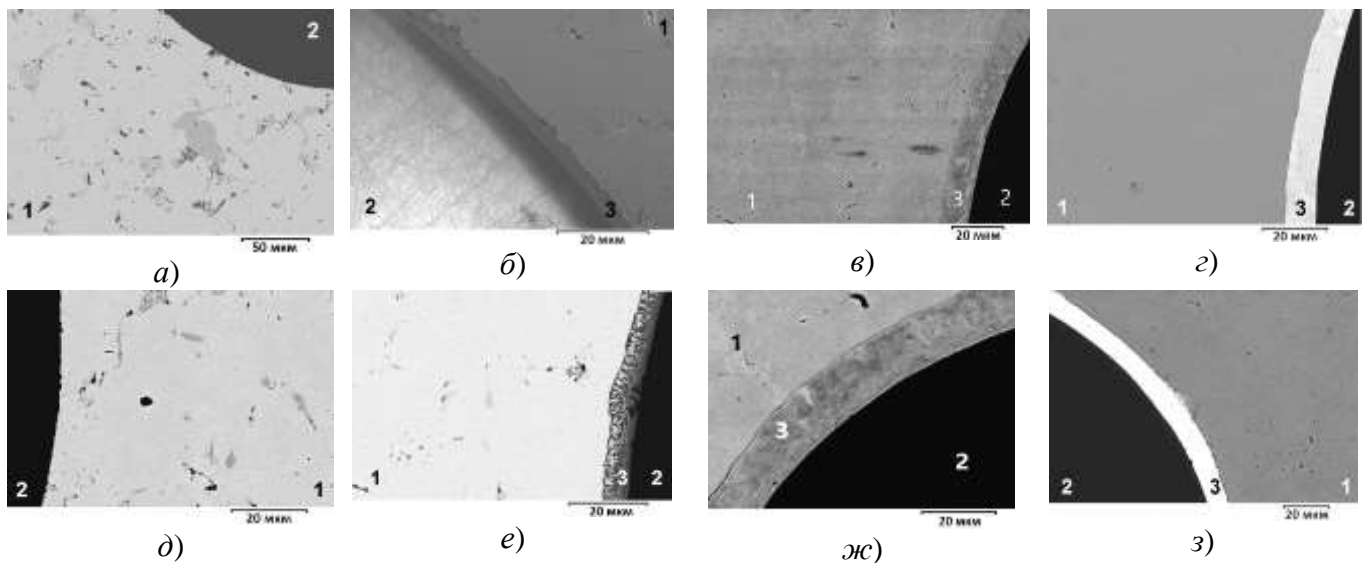


Рис. 2 - Микрофотографии торцевых поверхностей после горячего прессования (*а, б, в, г*) и после теплового старения (10ч.) (*д, е, ж, з*) КМ, армированных МКВ α - Al_2O_3 : без покрытия (*а, д*), с покрытием TiN (*б, е*), с покрытием Mo (*в, ж*) и с покрытием W (*г, з*). На фото, рисунок 3б волокно белого цвета (изображение во вторичных электронах), на остальных – чёрного.

1-матрица, 2- волокно, 3-покрытие.

Микрофотографии межфазных границ выполнены Тимофеевой О.Б.

После теплового старения при 1300°C в течение 10 часов, в случае волокна без покрытия, взаимодействия на границе «матрица-волокну» также не обнаружено (рис. 2 *д*). При использовании волокон с покрытием TiN, мы отчётливо видим зону химического взаимодействия на границе «покрытие-матрица» и её отсутствие на границе «волокну-покрытие» (рис. 2 *е*). В КМ, армированных волокнами с Mo (рис. 2 *ж*) и W (рис. 2 *з*) покрытиями, химического взаимодействия не наблюдается ни на границе «покрытие-матрица», ни на границе «волокну-покрытие».

Для того, чтобы сделать предварительный вывод об эффекте упрочнения КМ волокнами α -Al₂O₃, следует воспользоваться понятием о «сильной» и «слабой» межфазной связи, предложенным Бауманом и др. [28]. Исследуя механические свойства Ni-Al-композитов, усиленных волокнами сапфира, Бауман ввел следующие понятия: «сильная» связь возникает тогда, когда происходит химическое взаимодействие между матрицей и армирующим волокном, «слабая» (механическая) межфазная связь образуется в основном за счёт трения [28]. Авторами работы [28] были определены численные значения межфазной связи для композитов системы Ni-Al при выдавливании волокна из матрицы:

Вид связи	Прочность связи, МПа
«Слабая связь».....	~ 100
«Сильная».....	~ 280.

Приняв предложенные понятия о связях, можно заключить, что в исследуемых нами исходных КМ, армированных МКВ α -Al₂O₃, образовалась «слабая» межфазная связь как по границе «матрица-волокно» (рис. 2 а), так и по границам «матрица-покрытие-волокно» (рис. 2 б, в, г).

После теплового старения на границе «матрица-волокно», рис. 2 д (волокно без покрытия) и на границе «волокно-покрытие», рис. 2 е (волокно с TiN), а также на границах «волокно-покрытие-матрица», рис. 2 ж (волокно с Mo) и рис. 2 з (волокно с W), химического взаимодействия не обнаружено, то есть по этим границам образовалась «слабая» связь. Что касается границы «матрица-покрытие», рис. 2 е (волокно с TiN), то здесь возникла «сильная» связь, то есть произошло химическое взаимодействие.

Для уточнения наличия химического взаимодействия на границе «матрица-покрытие» рис. 2 е (волокно с TiN) после теплового старения методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) были проведены исследования по изучению распределения основных элементов (Nb, Ti, O и др.), результаты которых представлены на рис. 3 [11, 12, 14]. 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.

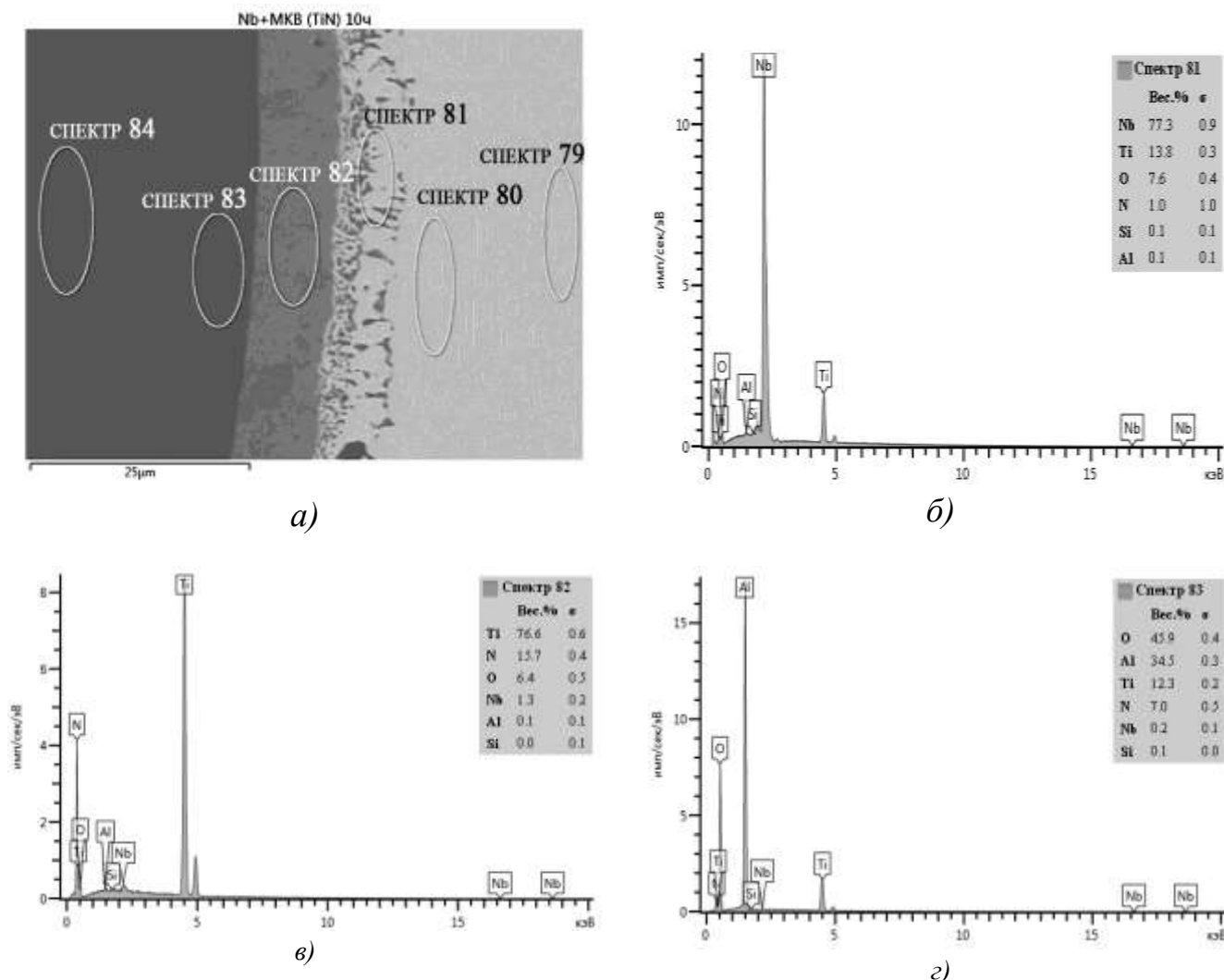


Рис. 3. Карта проведения МРСА элементов в КМ, армированном МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с покрытием TiN после теплового старения при 1300°C в течение 10 ч. (а) и спектрограммы в зоне взаимодействия матрицы и покрытия (б), в покрытии (в) и в волокне вблизи границы с покрытием (г).

Для наиболее значимых мест: зона взаимодействия на границе «матрица-покрытие» и участки вблизи границы «покрытие-волокно» (Спектры 81-83), на рис. 3 (б-г) приведены спектрограммы.

Из анализа представленных материалов (рис. 2 б, е, 3), 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 1.3 вес.% (0,43 ат.%) (Спектр 82).

Анализируя участки вблизи границы «покрытие-волокно» (Спектры 82, 83) мы видим, что активного химического взаимодействия на границе не протекает, однако, наблюдается диффузия Ti (12,3 вес.% (5,23 ат.%) из покрытия в волокно (Спектр 83). Это заключение не противоречит исследованиям, результаты которых представлены на рис. 2 б, е, но дополняет их.

На основании представленных результатов следует вывод, что диффузионно-барьерное покрытие TiN вполне удовлетворительно выполняет свои функции – по защите МКВ α -Al₂O₃ от коррозионного воздействия Nb (Спектр 83). Вместе с тем элементы покрытия (Ti, N) диффундируют в волокно и вносят в межфазную связь определённую долю «сильной связи», точнее говоря, связь становится смешанной. Количественное определение доли вклада каждой связи вопрос достаточно сложный, поэтому далее будем также предварительно оценивать вид связи в обозначениях по Бауману [28].

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 TiN: на границе «матрица-покрытие» образуется «сильная» связь, на границе «волокно-покрытие» - «слабая».

Рассмотрим структуру межфазных границ «Nb-Mo-Al₂O₃». Как уже было отмечено выше, при установлении видов связи с Mo покрытием рис.2 в, ж, анализ микрофотографий торцевых поверхностей шлифов волокон в КМ показал, что химическое взаимодействие по границам «волокно-покрытие-матрица» отсутствует, как в исходном КМ, так и в КМ после теплового старения. Следовательно, можно сделать вывод в первом приближении, что все межфазные связи «слабые» [12, 15]. Для подтверждения данного вывода были проведены исследования каждой границы, методом МРСА с использованием линейного микрокартирования с шагом 1,0 мкм. Результаты в виде сглаженного графика распределения содержаний элементов

вблизи межфазных границ «матрица-покрытие-волокно» («Nb-Mo-Al₂O₃») представлены на рис. 4 а, б [15].

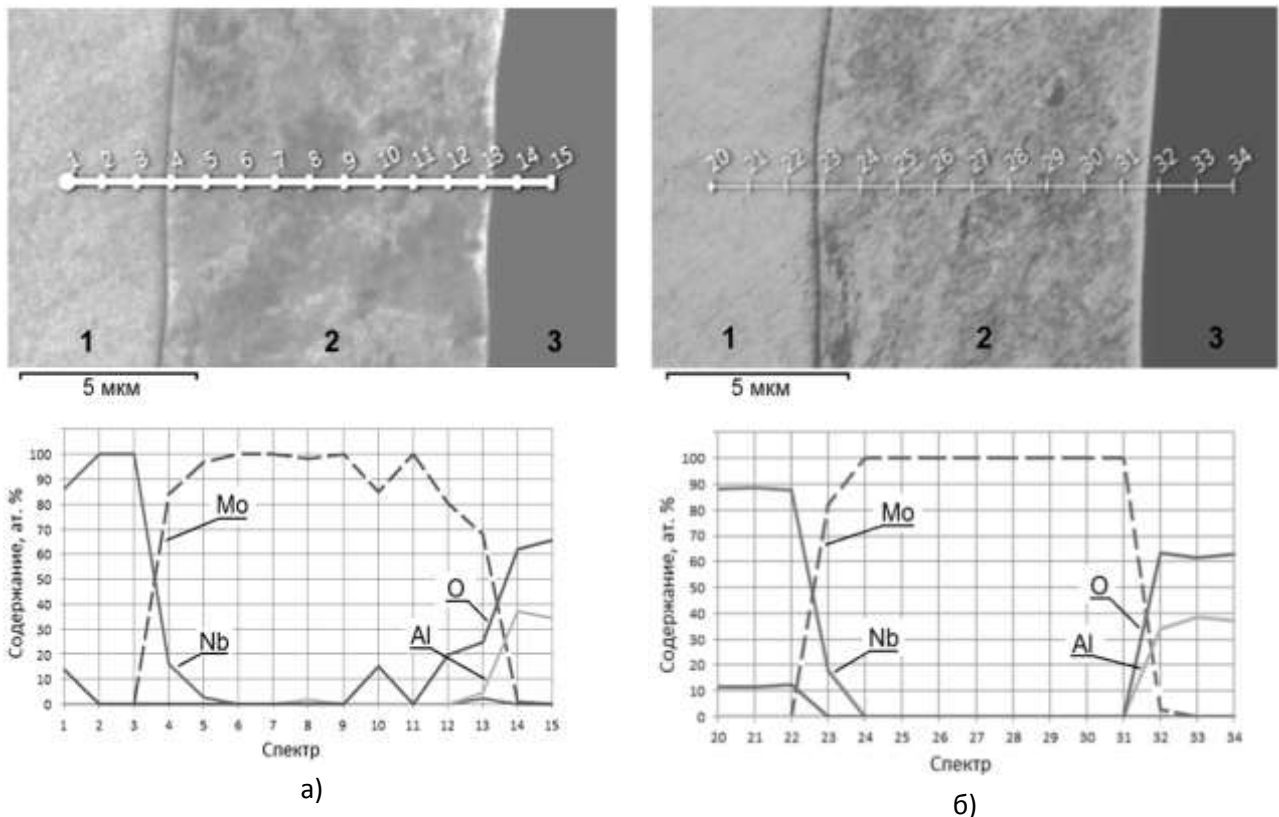


Рис. 4 - Микрофотографии торцевых поверхностей с линейными картами и содержание элементов на межфазных границах КМ с ниобиевой матрицей, армированной МКВ α -Al₂O₃ с Mo покрытием: а) - после горячего прессования (исходный образец), б) - после теплового старения. 1 - матрица, 2 - покрытие, 3 – волокно [15].

Толщина межфазных границ лежит в пределах 1-3 мкм. Из рис. 4 а, а также анализа концентраций элементов вблизи рассматриваемых границ вытекает, что в результате диффузии Nb в Mo (Спектры 4,5) образуется однофазный твердый раствор на основе Mo, а на границе покрытие-волокно прошла диффузия Al и O в Mo [15].

После теплового (1300°C, 10ч) старения (рис. 4 б) видно, что на границе покрытие-матрица имеет место взаимная диффузия Nb и Mo. Следует отметить, что увеличение ширины границ после старения очень незначительно. В нашем случае протекает процесс взаимной диффузии Nb и Mo, а также Mo с одной стороны и Al с

О с другой, то есть на межфазной границе не обнаружено химического взаимодействия, визуально проявляющегося в виде Z-контраста [15].

Таким образом, результаты исследований межфазных границ «матрица-покрытие-волокно» показали, что молибденовое покрытие достаточно эффективно работает по защите ниобиевой матрицы от окисления, являясь в общем, диффузионно-барьерной преградой, в отличие от покрытия TiN, которое удовлетворительно выполняет функцию по защите волокна от деградации [15].

Рассмотрим структуру межфазных границ «Nb-W-Al₂O₃» [13, 14]. При установлении видов связи в КМ с W-покрытием на волокне на микрофотографиях торцевых поверхностей шлифов волокон в КМ (см. рис. 2, *г* и *з*) видно, что химическое взаимодействие по границам волокно–покрытие–матрица отсутствует как в исходном КМ, так и в КМ после теплового старения. Следовательно, в первом приближении можно сделать вывод, что все межфазные связи «слабые». Для подтверждения этого были проведены дополнительные исследования элементного состава вблизи межфазных границ исходного КМ (рис. 5 *а*, табл. 2) и после его теплового старения (рис. 5*б*, табл. 2).

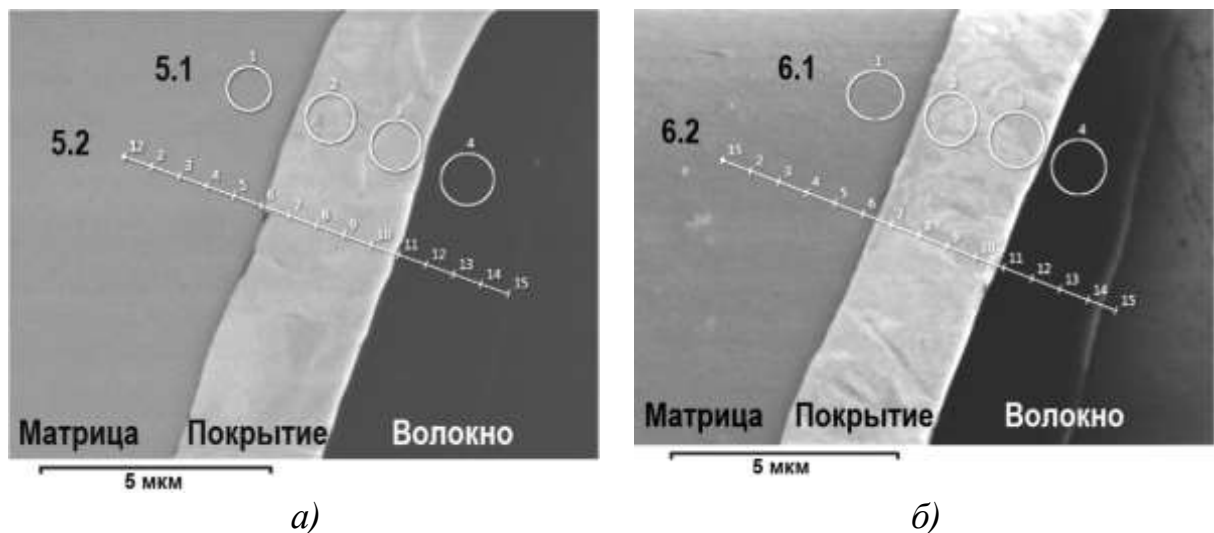


Рис. 5 - Карты проведения локального (5.1; 6.1) и линейного (5.2; 6.2) МРСА элементов в исходном КМ (а), армированном МКВ α -Al₂O₃ с покрытием из W, и после старения (б). Спектрограммы вблизи границы матрица–покрытие (1, 2) и вблизи границы покрытие–волокно (3, 4) [14].

Таблица 2 - Содержание элементов в спектрах согласно картам проведения МРСА в КМ, армированных МКВ α -Al₂O₃ с W покрытием из W в композиционных материалах [14].

Состояние композиционного материала										
исходное					после теплового старения					
<i>Карта 5.1</i>					<i>Карта 6.1</i>					
Спектр	Содержание элемента, % ат.				Спектр	Содержание элемента, % ат.				
	Nb	W	O	Al		Nb	W	O	Al	
1 – матрица	86,4	0,0	13,3	0,3	1 – матрица	86,0	0,3	13,7	0,0	
2 – покрытие	3,2	88,1	8,7	0,0	2 – покрытие	1,5	92,7	5,8	0,0	
3 – покрытие	1,3	82,9	15,0	0,7	3 – покрытие	1,2	59,6	30,0	9,3	
4 – волокно	0,0	0,2	58,8	41,0	4 – волокно	0,1	0,1	59,5	40,4	
<i>Карта 5.2</i>					<i>Карта 6.2</i>					
Спектр	Содержание элемента, % ат.				Спектр	Содержание элемента, % ат.				
	Nb	W	O	Al		Nb	W	O	Al	
5 – матрица	83,1	0,0	16,9	0,0	5 – матрица	76,6	0,0	23,4	0,0	
6 – матрица	81,3	2,6	16,1		6 – матрица	61,7	21,9	16,5		
7 – покрытие	13,6	86,4	0,0		7 – покрытие	4,8	95,2	0,0		
8 – покрытие	0,0	95,9	0,0	4,1	8 – покрытие	0,0	100,0	0,0	4,4	
9 – покрытие		100,0		0,0	0,0		9 – покрытие			100,0
10 – покрытие		100,0	0,0	0,0	10 – покрытие		70,8	24,8		
11 – волокно		51,6	37,4	11,0	11 – волокно		0,8	57,9		41,3
12 – волокно		0,7	59,3	40,0	12 – волокно		0,0	58,9		41,1

Особенность данного КМ, армированном МКВ α -Al₂O₃ с покрытием из W, состоит в том, что у него сохраняются «слабые» связи и после теплового старения. По-видимому, для образования «сильной» связи для данной системы следует проводить тепловое старение при более высокой температуре. Тем не менее, было решено провести дополнительные исследования в части установления наличия или отсутствия каких-либо диффузионных реакций на межфазных границах. Как видно из МРСА (см. рис. 5, табл. 2), проникновение ниобия в вольфрамовое покрытие составляет 3,2 %ат. в исходном КМ (см. рис. 5 а, локальная карта 5.1, спектр 2) и 1,5% ат. – в КМ после теплового старения (см. рис. 5 б, локальная карта 6.1, спектр 2). Разница небольшая, фактически в пределах ошибки. Для уточнения этого заключения были проведены дополнительные исследования по элементному

анализу, которые представлены в виде линейных карт 5.2 и 6.2 (см. рис. 5 а, б и табл. 2): матрице исходного КМ на границе с вольфрамом (спектр 6, линейная карта 5.2) количество вольфрама составляет 2,6% ат., а на расстоянии $\sim 0,5$ мкм от указанной границы (спектр 5, линейная карта 5.2) и далее от покрытия он отсутствует. В ниобиевой матрице КМ после теплового старения вблизи границы с вольфрамом (см. рис. 5 б, локальная карта 6.1, спектр 1) количество вольфрама составляет 0,3% ат., а на расстоянии $\sim 0,5$ мкм от указанной границы в спектре 5, по линейной карте 6.2 и далее от покрытия, как и в матрице исходного КМ, он отсутствует [14]. Разница в показаниях практически совпадает и находится в пределах ошибки используемых методов картирования. Что касается защитных свойств вольфрама от окисления МКВ α -Al₂O₃, то химического взаимодействия на границе волокно–покрытие не было обнаружено. Однако по границам матрица–покрытие–волокно произошла диффузия, вернее взаимодиффузия, элементов, находящихся в рассматриваемой системе: на границе ниобий–вольфрам (карта 5.1 (спектры 2,3) и карта 5.2 (спектры 6,7), карта 6.1 (спектры 2,3) и карта 6.2 (спектры 6,7)); на границе вольфрам–волокно (карта 5.1 (спектры 3,4) и карта 5.2 (спектры 10,11), карта 6.1 (спектры 3,4) и карта 6.2 (спектры 10,11)) [14].

Таким образом, результаты исследований межфазных границ «матрица–покрытие–волокно» показали, что вольфрамовое покрытие достаточно эффективно работает по защите ниобиевой матрицы от окисления, являясь в общем, диффузионно-барьерной преградой.

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 материалов, упрочненных волокнами с покрытиями (TiN, Mo и W)– в 1,8 раза. После теплового старения прочность материала, армированного волокнами с TiN-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 [28]. У КМ, армированного волокнами с TiN-покрытием, после теплового старения связь «матрица-покрытие» стала «сильная», а связь «волокно-покрытие» сохранилась «слабой» (поэтому и наблюдается увеличение прочности с 1.8 до $2.4\sigma_{\text{матр}}$). В КМ с Mo и W-покрытиями после теплового старения прочность материалов остается неизменной, что хорошо согласуется с вышеизложенными результатами (в обоих случаях в КМ с Mo и W-покрытиями, после старения, не было обнаружено химического взаимодействия на соответствующих межфазных границах и связи «матрица-покрытие» и «волокно-покрытие» остались «слабыми»).

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 в виду, 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. Установлено, что диффузионно-барьерные покрытия на основе W и Mo, нанесённые на МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ионно-плазменным методом, обладают преимуществом по сравнению TiN покрытием, как по длительности использования, так и по использованию их при более высоких температурах, и перспективны при разработке высокотемпературных (1400°C) КМ армированных МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для создания авиационных газотурбинных двигателей.

2. Согласно терминологии Баумана [28] («сильная» связь - химическая, «слабая» - фрикционная (механическая)), установлены виды связи:

- в исходном КМ (Nb- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$), армированном МКВ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ без покрытия, межфазная граница «матрица-волокно» образует «слабую» связь, причем связь

остается «слабой» и после теплового старения;

- в исходных КМ, армированных МКВ α -Al₂O₃ с покрытиями TiN, Mo и W межфазные связи «матрица-покрытие» и «волокну-покрытие» являются «слабыми»;

- после теплового старения в течение 10 часов при 1300°C в КМ, упрочнённом МКВ α -Al₂O₃ с покрытием TiN (Nb-TiN- α Al₂O₃), межфазная связь «матрица-покрытие» становится «сильной», «волокну-покрытие» остается «слабой», в отличие от КМ, упрочнённых МКВ α -Al₂O₃ с покрытиями Mo и W, где и после теплового старения связи «матрица-покрытие» и «волокну-покрытие» остаются «слабыми».

3. Определено, что прочность при изгибе при 1300°C в исходных КМ (после горячего прессования), армированного МКВ α -Al₂O₃ без покрытия, в 2,2 раза выше, чем у матрицы, а для исходных материалов, упрочненных волокнами с покрытиями (TiN, Mo и W) – в 1.8 раза. Прочность КМ, упрочненного МКВ α -Al₂O₃ с покрытием TiN, после 10 часового старения, превышает прочность матрицы в 2,4 раза. Высокотемпературная прочность КМ после теплового старения с Mo и W покрытиями волокон незначительно изменяется.

Литература

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

2. Карпов М.И., Прохоров Д.В., Коржов В.П. Естественные и искусственные композиты – жаропрочные сплавы на основе ниобия 21 // Вестник Тамбовского университета: естественные и технические науки, 2013. Т.18. Вып.4. С. 1805-1806.

3. Браутман Л., Крок Р. Композиционные материалы. Т.4. Композиционные материалы с металлической матрицей / Под ред. Крейдера К. 1978. 503с.

4. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb-Si-композиты // Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Бауман Сер. «Машиностроение», 2011. №SP2. С. 164–173.

5. Мурашева В.В., Бурковская Н.П., Севостьянов Н.В. Способы получения высокотемпературных Nb-Si in-situ композитов (обзор) // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 2 (138). С. 27-38.

6. Мурашева В.В., Лощинин Ю.В., Щеглова Т.М., Пахомкин С.И., Размахов М.Г., Карачевцев Ф.Н., Ефимочкин И.Ю., Щетанов Б.В., Бурковская Н.П., Севостьянов Н.В. Исследование влияния состава тугоплавких систем на основе ниобия на микроструктуру и теплофизические свойства // Материаловедение, 2015. № 9. С. 7-14.

7. Ефимочкин И.Ю., Кузьмина Н.А., Гращенков Д.В., Светлов И.Л., Бобровский А.П. Синтез силицида ниобия методом гибридного электроискрового плазменного спекания порошков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. № 11 (71). С. 54-63. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-54-63.

8. Светлов И.Л., Кузьмина Н.А., Заводов А.В., Зайцев Д.В. Термическая стабильность поверхностей раздела между ниобиевой матрицей и γ -Nb₅Si₃ силицидом в композите на основе системы Nb-Si // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. №8 (68). С. 28–37. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-28-37.

9. Каблов Е.Н., Кузьмина Н.А., Еремин Н.Н., Светлов И.Л., Нейман А.В. Атомные модели структуры силицидов ниобия в in-situ композитах Nb-Si // Журнал структурной химии, 2017. Т. 58. № 3. С. 547–553

10. 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.

11. Щетанов Б. В., Ефимочкин И. Ю., Купцов Р.С., Свистунов В.И. Исследование композиционного материала на основе Nb, армированного монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ с барьерным покрытием TiN // Технология машиностроения. 2015. № 9. С. 5—10.
12. Щетанов Б.В. Ефимочкин И.Ю. Паэгле С.В. Исследование взаимодействия на межфазных границах в композиционном материале с Nb-матрицей, армированной монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. №4 (40). Ст. 06. С. 49-58. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-6-6.
13. Щетанов Б. В., Ефимочкин И. Ю., Купцов Р. С., Дворецков Р. М. Исследование межфазных границ в КМ с Nb матрицей, армированной монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ с W защитным покрытием // Технология машиностроения. 2017. № 4. С. 5—10.
14. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В., Щербаков Е.М. Исследование межфазной связи в металлических композиционных материалах, армированных монокристаллическими волокнами с защитными покрытиями // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №6. С.24-30.
15. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В., Дворецков Р. М. Межфазные связи в композиционных материалах с Nb матрицей, армированной монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ с Mo защитным покрытием // Технология машиностроения. 2018. №12. С.5-9.
16. Menon E.S.K., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. Oxidation of complex niobium based alloys//International Symposium Niobium // Science & technology, ORLANDO, FLORIDA, December 2-5. 2001. P.121-146.
17. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии, 2012. №S. С. 60-70.

18. 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: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №5. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 06.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-11-11.

19. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник. М.: Metallurgia, 1989. 384 с.

20. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. М.: Атомиздат, 1967. 474 с.

21. Самсонов Г.В. Нитриды. К.: Наукова думка. 1969. 380 с.

22. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения: справочник. М.: Metallurgia, 1976. 560 с.

23. Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем: справочник /под ред. д-ра техн. наук проф. Силина Н.А. М.: НПО «Информация и технико-экономические исследования», 1992. 184 с.

24. Saringer C., Kicking C., Munnik F., Mitterer C., Schalk N.; Tkadletz M. Thermal expansion of magnetron sputtered TiC_xN_{1-x} coatings studied by high-temperature X-ray diffraction // Thin Solid Films. 2019. Available online 13.05.2019 in press. Corrected Proof. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.05.026.

25. Aigner K., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. Lattice parameters and thermal expansion of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}), Hf(C_xN_{1-x}) and TiN_{1-x} from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction // J. Alloy. Compd., 1994. Vol. 215. P. 121–126, [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90828-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90828-1).

26. 37. Wokulska K. Thermal expansion of whiskers of Ti(C,N) solid solutions // J. Alloy. Compd. 1998. Vol. 264. P. 223–227, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00260-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00260-0).

27. Мармер Э. Н., Гурвич О. С., Мальцева Л. Ф. Высокотемпературные материалы. М., Metallurgia. 1967. 215 с;

28. Bowman R.R., Misra A.K., Arnold S.M. Processing and Mechanical Properties of Al₂O₃ Fibwe-Reinforced NiAl Composites // Metallurgical and Materials Transactions, 1995. Vol.26A. March. P. 615-628. DOI: 10.1007/BF02663910.

УДК 533.6.011.6

Возможности индукционных плазмотронов ИПМех РАН при исследованиях образцов высокотемпературных материалов в форме пластин

Гордеев А.Н.¹; Чаплыгин А.В.¹; Бабашов В.Г.²; Беспалов А.С.²

a_gord@mail.ru
alchapl87@gmail.com
bvg1963@yandex.ru
41mer@mail.ru

¹*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН*

²*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,*

Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Проведены исследования термохимической стойкости образцов высокотемпературного волокнистого материала в форме пластин, устанавливаемых под углом атаки в струях высокоэнtimerальной воздушной среды, создаваемых высокочастотным индукционным плазмотроном ВГУ-4 и истекающих из водоохлаждаемого целевого сопла с размерами выходного сечения 80x15 мм. Методом спектральной пирометрии показано, что спектр непрерывного излучения поверхности исследованного белого полупрозрачного волокнистого материала в видимой области спектра не может быть аппроксимирован функцией Вина с единой температурой.

Ключевые слова:

высокотемпературный материал, индукционный плазмотрон, целевое сопло, диссоциированный воздух, теплообмен, пластина под углом атаки, спектральная пирометрия

1. Введение

При создании современных высокотемпературных материалов крайне актуальны вопросы лабораторных испытаний в условиях максимально близких к натурному аэродинамическому нагреву. Определяющие термохимические факторы аэродинамического нагрева достаточно полно могут быть смоделированы в высокочастотных индукционных плазмотронах ВГУ-3 и ВГУ-4 ИПМех РАН.

Нередко требуются испытания образцов в форме пластин или плиток. В этом случае для формирования потока за разрядным каналом плазмотрона могут устанавливаться водоохлаждаемые щелевые сопла [1, 2]. В настоящее время могут использоваться сопла с размерами выходного сечения 40x8, 80x15, 120x9 и 200x30 мм.

В ИПМех РАН была исследована термохимическая стойкость образцов волокнистого высокотемпературного материала разработки ФГУП ВИАМ. Образцы имели форму пластин с размерами 75x75 мм. В ходе экспериментов пластины устанавливались под различными углами атаки в потоке высокоэнтальпийного воздуха ВЧ-плазмотрона ВГУ-4, истекающем из щелевого сопла с выходным сечением 80x15 мм.

2. Экспериментальная установка

Эксперименты проводились в 100-киловаттном высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4. Принципиальная схема установки ВГУ-4 показана на рисунке 1, а ее основные характеристики представлены в таблице 1. Подробное описание плазмотрона ВГУ-4 приведено в [3].

Таблица 1 - Основные характеристики установки ВГУ-4

Мощность анодного питания, кВт	12 – 72 (85*)
Частота, МГц	1.76
Диаметр разрядного канала, мм	80
Расход воздуха, г/с	2 - 6
Режим течения потока плазмы	Дозвуковой и сверхзвуковой
Давление в испытательной камере, гПа	6 - 1000

*кратковременно

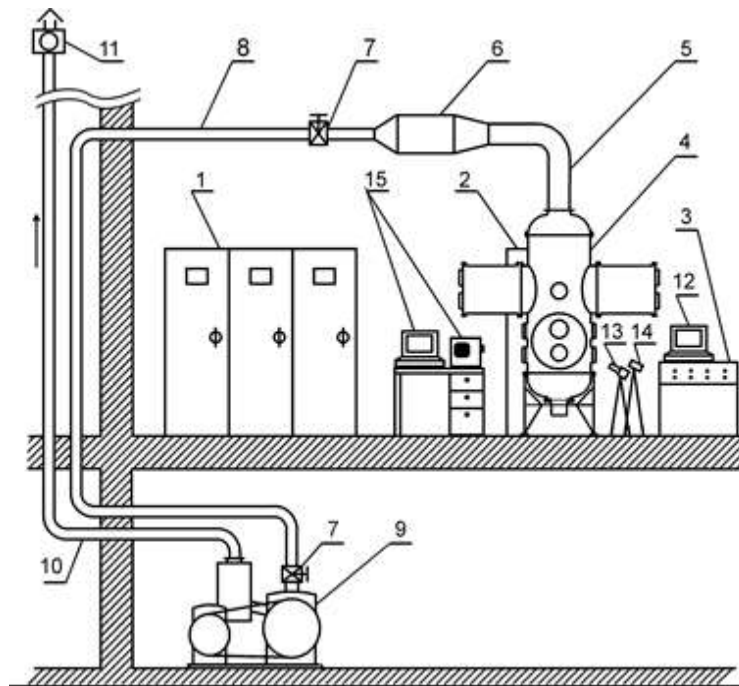


Рисунок 1 - Принципиальная схема высокочастотного индукционного плазмотрона ВГУ-4: 1 – ВЧ-генератор; 2 – блок согласования плазменной нагрузки с ВЧ-генератором, 3 – пульт управления, 4 – испытательная камера, 5 – водоохлаждаемый вакуумный трубопровод, 6 – теплообменник «плазма–вода», 7 – вакуумные вентили, 8 – вакуумный трубопровод, 9 – вакуумный насос, 10 – вытяжной трубопровод, 11 – вытяжной вентилятор, 12 – компьютер системы сбора и регистрации данных, 13 – термовизор, 14 – пирометр, 15 – спектрометр

3. Методика проведения экспериментов

В ходе экспериментов исследуемые образцы устанавливались под углом атаки за выходным сечением щелевого сопла как это показано на рисунке 2. Использовалось щелевое сопло с размерами выходного сечения 80x15 мм. Все исследования проводились при давлении в барокамере установки 50 гПа и расходе воздуха 2,4 г/с.

Регистрация полей температуры на лицевой поверхности образца осуществляется с помощью термовизора «Тандем VS-415U», прокалиброванного по модели абсолютно чёрного тела в диапазоне температур 700 – 2300°C. Термовизор требует предварительной установки спектральной степени черноты поверхности на длине волны 0.9 мкм. Для

исследовавшегося материала достоверная информация о спектральной излучательной способности отсутствовала. Таким образом, показания термовизора позволяют дать в большей степени качественную, чем количественную оценку распределения температур на поверхности образца. В процессе экспериментов возможен подбор спектральной степени черноты, при которой показания термовизора будут находиться в соответствии с температурами, измеренными иным способом.

Управление режимом испытаний велось на основе показаний пирометра спектрального отношения «Mikron M-770S», с помощью которого определялась цветовая температура образца в области визирования (пятно визирования наводилось на геометрический центр лицевой поверхности образца). Для серых тел, то есть тел, излучательная способность которых не зависит (или слабо зависит) от длины волны, цветовая температура совпадает с истинной и не зависит от величины излучательной способности.

Исследовавшийся материал – белый, полупрозрачный и к тому же волокнистый, поэтому имеет место высокая степень неопределенности в корректности измерения температур с помощью термовизора и более высокая, чем обычно методическая погрешность пирометра спектрального отношения. Для уточнения результатов была применена техника спектральной пирометрии [4]. Измерение температуры поверхности нагретых тел методом спектральной пирометрии основано на относительных измерениях интенсивности излучения в широком спектральном интервале. Важнейшим отличием его от пирометрии спектрального отношения является не только использование большого числа длин волн, но и наличие возможности убедиться в тепловом характере зарегистрированного излучения. Для реализации метода спектральной пирометрии был использован портативный дифракционный спектрометра «Ocean Optics HR-4000», работающий в диапазоне длин волн 200 – 650 нм. Изображение образца строилось в плоскости входного отверстия приёмного световода

спектрометра с помощью выполненной из кварца КУ линзы с фокусным расстоянием 300 мм. Калибровка спектрометра осуществлялась с помощью калибратора «Ocean Optics HD-2000-CAL» с газоразрядной дейтериевой и ленточной вольфрамовой лампами.

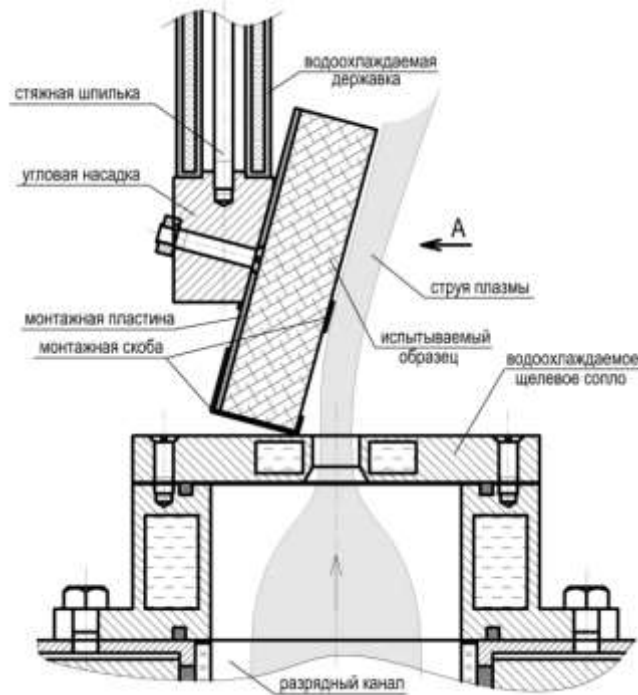


Рисунок 2 - Схема установки образца материала в эксперименте с использованием щелевого сопла

4. Результаты исследования высокотемпературного материала

Образцы были испытаны в диапазоне температур 1800 – 2200 °С при различных углах атаки. Мощность анодного питания ВЧ-генератора плазмотрона в ходе экспериментов составляла 20 – 25 кВт. Образцы показали хорошую термохимическую стойкость, хотя на лицевой поверхности в ходе испытаний образовывались микродефекты, включая мелкие трещины. Пример распределения температур на лицевой поверхности образца приведен на рисунке 3. Особо подчеркнем, что для повышения заметности трещин контраст термоизображения был увеличен средствами программы «Termo 6.17».

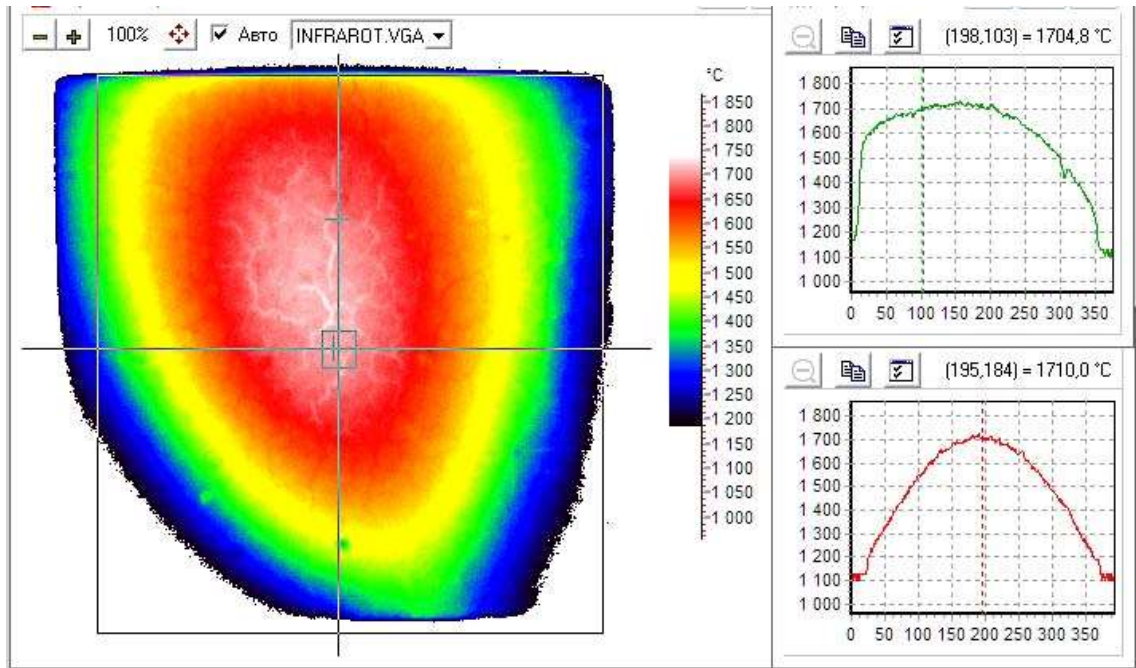


Рисунок 3 - Термоизображение лицевой поверхности образца в процессе испытания в эксперименте 19-257

В эксперименте 19-257 были зарегистрированы спектры излучения поверхности материала, которые были использованы для определения температуры поверхности методом спектральной пирометрии.

На рисунке 4 показано применение метода спектральной пирометрии к исследованному материалу. Зарегистрированный спектр излучения в геометрическом центре лицевой поверхности представлен в координатах Вина $C_2/\lambda - \ln(I_\lambda \cdot \lambda^5)$, где C_2 – вторая константа закона излучения Планка, λ – длина волны, I_λ – спектральная интенсивность излучения. Тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой равен обратной термодинамической температуре поверхности. На фоне сплошного спектра излучения твёрдого тела видны молекулярные полосы радикала CN и молекулярного иона N_2^+ , которые не позволяют использовать для определения температуры длины волн более короткие, чем 430 нм.

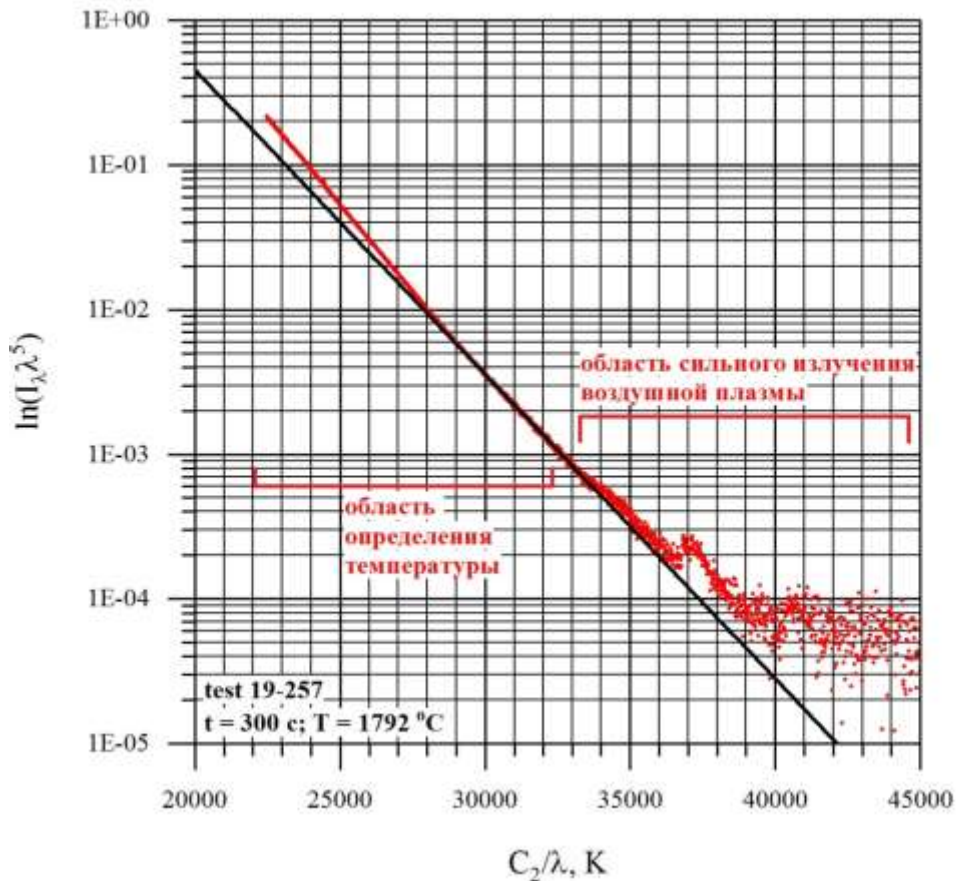


Рисунок 4 - Применение метода спектральной пирометрии при экспериментальном исследовании материала. Красные точки – зарегистрированный спектр, чёрная прямая – аппроксимация экспериментальных данных для интервала 29000 – 33500 К

Пример зависимости от времени максимальной температуры на лицевой поверхности образца (розовая линия), средней температуры в окрестности геометрического центра поверхности образца (красная линия), цветовой температуры в окрестности геометрического центра поверхности образца (синяя линия) в эксперименте 19-257 приведен на рисунке 5. Чёрными звёздочками показаны результаты измерения температуры поверхности методом спектральной пирометрии.

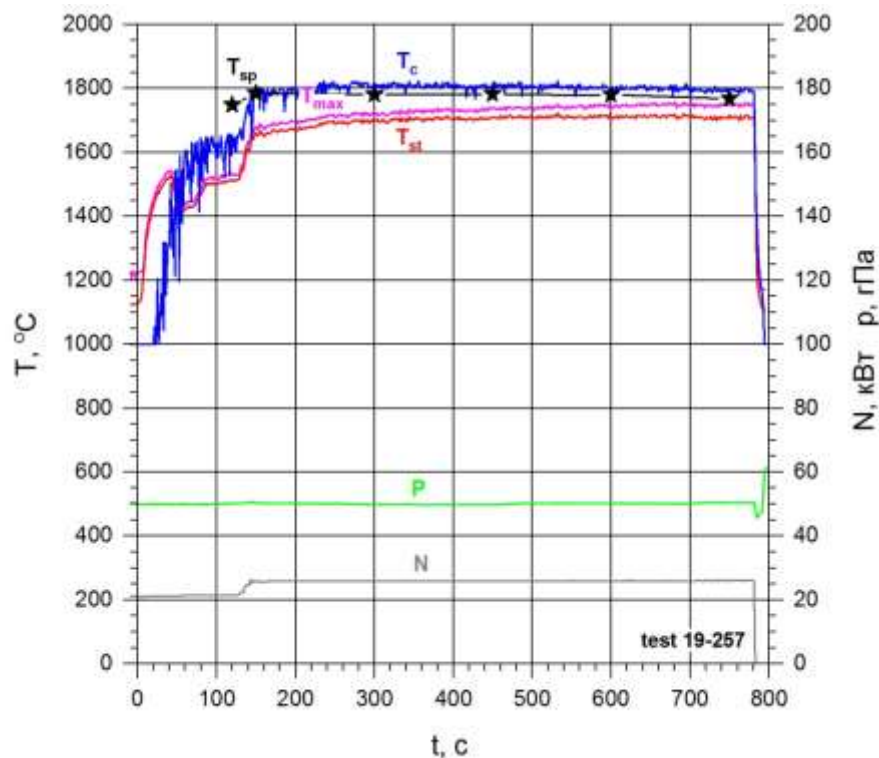


Рисунок 5 - Зависимости от времени температур поверхности, измеренных в эксперименте 19-257 пирометром спектрального отношения и термовизором, а также методом спектральной пирометрии.

Как видно из рисунка 5, температуры, измеренные различными методами, оказались близки, однако важнейшей особенностью полученного результата является невозможность построить единую аппроксимирующую кривую и на рисунке 4 представлена аппроксимация по коротким волнам. Если использовать наиболее длинные из доступных здесь длин волн, то температура оказалась бы ниже почти на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если бы отсутствовал мешающий спектр излучения воздушной плазмы, то, использовав ещё более короткие длины волн, мы получили бы температуры выше, чем представленные.

Таким образом, спектр непрерывного излучения поверхности белого полупрозрачного высокотемпературного волокнистого материала в видимой области спектра не может быть аппроксимирован функцией Вина с единой температурой (вследствие того, что излучение с поверхности формируется излучением слоёв, находящихся на разных глубинах и имеющих различные

температуры), так что понятие температуры поверхности для исследованного материала, обтекаемого высокоэнтальпийным потоком, в настоящее время остаётся неопределённым.

В заключение отметим, что возможности ИПМех РАН по исследованию высокотемпературных материалов в форме пластин не исчерпываются примером, приведенным в данной работе. Имеющийся набор целевых сопел позволяет проводить испытания в широком диапазоне температур поверхности, давлений и углов атаки для пластин различных размеров. Так в [5] приведены результаты исследования обтекания крупногабаритной панели с размерами 250x250 мм в плазмотроне ВГУ-3. Эксперименты могут проводиться не только в потоках воздуха, но и других газов (CO_2 , N_2 , Ar и их смесей).

5. Заключение

Была исследована термохимическая стойкость образцов высокотемпературного волокнистого материала в форме пластин с размерами 75x75 мм при их обтекании высокоэнтальпийным потоком воздуха под различными углами атаки. Образцы испытывались в интервале температур 1800 – 2200 °С при давлении 50 гПа и показали хорошую термохимическую стойкость.

Методом спектральной пирометрии экспериментально установлено, что спектр непрерывного излучения поверхности белого полупрозрачного волокнистого материала в видимой и ближней инфракрасной области спектра не может быть аппроксимирован функцией Вина с единой температурой (вследствие того, что излучение с поверхности формируется излучением слоёв, находящихся на разных глубинах и имеющих различные температуры). Таким образом, понятие температуры поверхности для волокнистых материалов, обтекаемых высокоэнтальпийным потоком, в настоящее время остаётся неопределённым.

Литература

1. Гордеев А. Н., Колесников А. Ф. Новые режимы течения и теплообмена плазмы в высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4.//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. Т. 7. <http://chemphys.edu.ru/issues/2008-7/articles/453/>
2. Гордеев А. Н., Чаплыгин А. В. Экспериментальное исследование теплообмена диссоциированного потока воздуха с плоской пластиной под углом атаки в ВЧ-плазмотроне//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2019. Т.20, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2019-20-1/articles/780/>
3. Гордеев А. Н., Колесников А. Ф. Высокочастотные индукционные плазмотроны серии ВГУ //Сб. Актуальные проблемы механики: Физико-химическая механика жидкостей и газов. Москва, Наука. – 2010. – С. 151-177.
4. Магунов А. Н. Спектральная пирометрия. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2012 г., 248 С.
5. Чаплыгин А. В., Васильевский С. А., Гордеев А. Н., Колесников А. Ф. . Новые режимы теплообмена в высокочастотном мегаваттном индукционном плазмотроне ВГУ-3// XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Сборник трудов в 4 томах. — Т. 2 *Механика жидкости и газа*. – Уфа: РИЦ БашГУ Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 2019. – С. 921–922.

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 статей, 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

№ 61547

Электронное издание на 1 CD-R
«Современные достижения и тенденции развития
в области теплозащитных, керамических и металлических
композиционных материалов: Всероссийская научно-
техническая конференция, 29 ноября 2019 г.: материалы
конференции: электронное издание. Москва, 2019.
ISBN 978-5-905217-54-8» (© 2019 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 27 января 2020 г. и ему присвоен
номер государственной регистрации 0322000226.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 27 января 2020 г.