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

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

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

Материалы конференции

11 декабря 2020 г.

Электронное издание

Москва

2020

УДК 666.3/.7

ББК 35.41+30.36

В93

Редакционная коллегия:

А.А. Шавнев, к.т.н., начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»; А.С. Чайникова, к.т.н., начальник лаборатории; О.Ю. Сорокин, к.т.н., начальник сектора лаборатории; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист.

Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия : материалы IV Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 11 декабря 2020 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2020. – 266 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-65-4. – 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:

- современные методы получения композиционных материалов, практический опыт применения разработок тугоплавких керамических матриц, неметаллических армирующих волокон и покрытий;
- исследования зависимостей между механическими свойствами композиционных материалов и их микроструктурой;
- физико-химическое взаимодействие между матрицей и армирующим наполнителем;
- способы повышения рабочих характеристик керамических композиционных материалов и покрытий путем применения инновационных технологических подходов.

УДК 666.3/.7

ББК 35.41+30.36

ISBN 978-5-905217-65-4

© ФГУП «ВИАМ», 2020

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

М.М. Бакрадзе – к.т.н., заместитель Генерального директора по металлическим материалам.

Заместители председателя:

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

Члены организационного комитета:

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

А.А. Каньгин – начальник управления;

Д.Н. Куколев – начальник управления;

А.С. Чайникова - к.т.н., начальник лаборатории;

О.Ю. Сорокин - к.т.н., начальник сектора лаборатории;

Л.В. Прохорова – начальник отдела;

И.Ю. Смирнова - начальник сектора;

Е.А. Пашкова – ведущий специалист;

Е.А. Цилин – ведущий специалист;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Д.С. Трушин – ведущий инженер.

СОДЕРЖАНИЕ

Достижения ФГУП «ВИАМ» в области разработки керамических и стеклокерамических композиционных материалов и защитных покрытий 7

Шавнев А.А.

Высокотемпературные керамические материалы с вязким характером разрушения 17

Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Евдокимов С.А., Кузнецов Б.Ю.

Экспериментальные исследования по изготовлению прототипов теплонагруженных элементов из высокотемпературных керамических композиционных материалов для узлов двигателя перспективного вертолета 31

Щеголева Н.Е.; Лебедева Ю.Е.; Чайникова А.С.; Евдокимов С.А.;
Серебряков Д.И.

Керамообразующие полисилазаны для тугоплавких керамических матриц, волокнообразующих составов и покрытий 42

Рыжова О.Г.; Стороженко П.А.; Герасимов К.Н.; Тимофеев П.А.;
Жукова С.В.; Князев К.А.; Гумеров Д.Р.; Куришев А.О.

Синтез, структура и свойства высокотемпературной бесщелочной алюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной диоксидом циркония 66

Чайникова А.С.; Щеголева Н.Е.; Ковалева В.С.; Беляченков И.О.;
Качаев А.А.; Журавлева П.Л.; Житнюк С.В.

Разработка композиционной наноструктурированной бронекерамики на основе корунда с повышенными прочностными и баллистическими характеристиками 79

Непочатов Ю.К.; Богаев А.А.; Маликова Е.В.; Бандин А.Е.

Перспективный керамический композиционный материал для изготовления сопел для распыления металлопорошковых композиций 106

Качаев А.А.; Прокофьев В.А.; Куко И.С.; Тихонов М.М.

О некоторых особенностях температурных режимов при тепловых испытаниях высокотемпературных керамических материалов в высокоскоростных газовых потоках..... 113

Товстоног В.А.; Томак В.И.; Ягодников Д.А.; Алиев А.А.; Бурков А.С.

Изучение термодинамики и испарения трёхкомпонентных систем на основе оксида гафния для повышения высокотемпературных эксплуатационных характеристик керамических материалов и покрытий 126

Столярова В.Л.; Ворожцов В.А.; Карачевцев Ф.Н.

Степень влияния различных факторов на процесс силицирования среднезернистых графитов на основе пекового кокса 140

Бубненко И.А.; Кошелев Ю.И.; Степарева Н.Н.; Вербец Д.Б.; Чеблакова Е.Г.; Малинина Ю.А.; Сеницын Д.Ю.

Исследование влияния рентгеновского излучения на электрофизические параметры стеклокерамического материала..... 155

Коломин В.М.; Ненилина А.Ю.; Дергунов И.Д.

Синтез нанопорошков тугоплавких оксидов с помощью мощных лазеров 163

Осипов В.В.; Платонов В.В.; Лисенков В.В.; Тихонов Е.В.

Исследование возможности послойного лазерного спекания изделий из композита на основе карбида кремния 180

Вагин Н.П.; Лысенко С.А.; Юрышев Н.Н.

Перспективные разработки в области жаростойких покрытий для защиты сплавов от высокотемпературной газовой коррозии..... 192

Денисова В.С.; Солнцев С.С.; Власова О.В.; Малинина Г.А.; Гаврилов С.В.; Закаланный А.В.

Разработка высокотемпературного защитного покрытия со специальными свойствами 209

Елизарова Ю.А.; Григорьевский А.В.; Захаров А.И.

Высокотемпературное покрытие для защиты углерод-керамического композиционного материала 215

Власова О.В.; Солнцев С.С.; Денисова В.С.; Гаврилов С.В.

Покрyтия системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ на УУКМ, полученные по шликерно-обжиговой технологии..... 223

Синицын Д.Ю.; Аникин В.Н.; Ерёмин С.А.; Ванюшин В.О.; Швецов А.А.; Бардин Н.Г.

Исследование TiO_2 пленок, полученных золь-гель методом на углеродных волокнах 240

Галлямова Р.Ф.; Сафиуллин Р.Л.; Докичев В.А.; Мусин Ф.Ф.

Окислительная стойкость покрытий на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ на $C_f/C-SiC$ композите 252

Астапов А.Н.; Жестков Б.Е.; Лифанов И.П.; Погожев Ю.С.; Потанин А.Ю.; Левашов Е.А.

УДК 666.3/.7:629.7.

Достижения ФГУП «ВИАМ» в области разработки керамических и стеклокерамических композиционных материалов и защитных покрытий

Шавнев А.А.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»), г. Москва

Аннотация

Представлены достижения ФГУП «ВИАМ» в области получения керамических и стеклокерамических композиционных материалов и защитных покрытий, перспективных для применения при создании авиационной техники нового поколения. Показаны результаты исследований по получению с применением методов искрового плазменного спекания и горячего прессования высокотемпературных дисперсноупрочненных керамических композиционных материалов (ККМ) для изготовления элементов облицовки жаровых труб перспективных ГТД. Представлены исследования по получению золь-гель методом композиционных материалов на основе высокотемпературной стеклокерамики для изготовления элементов конструкций радиотехнического назначения для перспективных летательных аппаратов. Показаны разработки ФГУП «ВИАМ» в области жаростойких стеклокерамических покрытий для защиты сплавов от высокотемпературной газовой коррозии. Представлены результаты исследований по разработке высокотемпературного ККМ на основе нитрида бора для изготовления сопел для распыления металлопорошковых композиций.

Ключевые слова: *керамический композиционный материал (ККМ), стеклокерамический композиционный материал, метод искрового плазменного спекания, золь-гель метод, жаростойкое стеклокерамическое покрытие, нитрид бора, карбид кремния*

Развитие современного авиационного материаловедения невозможно без разработки новых керамических и стеклокерамических композиционных материалов с высокими значениями прочности, твердости, коррозионной и эрозионной стойкости в совокупности с длительным жизненным циклом в условиях высокотемпературного окисления и новых жаростойких покрытий для сталей и сплавов для изготовления теплонагруженных элементов горячего тракта двигателей, элементов конструкций радиотехнического назначения перспективных изделий авиационной и ракетной техники. Актуальность применения высокотемпературных материалов и покрытий продиктована необходимостью разработки нового поколения летательных аппаратов, к которым предъявляются требования по повышению маневренности, снижению веса, повышению топливной эффективности и тяги двигателя. Элементы конструкции должны работать в условиях воздействия высоких температур и механических нагрузок в окислительной среде, при этом сохраняя минимальный уровень абляции.

Такие зарубежные компании и международные корпорации, как General Electric, Safran, NASA в настоящее время внедряют керамические композиционные материалы (ККМ) в конструкции газотурбинных двигателей для изготовления надроторных вставок турбины высокого давления (ТВД), сегментов для внутренней облицовки камеры сгорания двигателей, статорных лопаток соплового аппарата, рабочих лопаток турбины низкого давления (ТНД), стабилизаторов пламени, смесителей, створок и др. Аналогичные работы ведутся и в России. ФГУП «ВИАМ» активно занимается разработкой высокотемпературных ККМ и защитных покрытий, а также технологий изготовления элементов конструкций из них для ГТД нового поколения.

Так, в рамках совместных работ с АО «ОДК-Авиадвигатель» в обеспечение освоения критической технологии по созданию турбины двигателя большой тяги ПД-35 проведены исследования по получению

методом искрового плазменного спекания высокотемпературного керамического композиционного материала (ККМ) на основе тугоплавких соединений с многослойной структурой и антиокислительным покрытием для изготовления сегментов стенки жаровой трубы. Проведенные исследования по измерению критического коэффициента интенсивности напряжений показали, что среднее значение критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{IC}) ККМ составляет $13,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что примерно в 2,5 раза превышает значение K_{IC} для неармированных керамических образцов аналогичного состава ($5,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Проведенные испытания на изгиб показали, что характер разрушения образцов ККМ вязкий, в отличие от неармированных керамических образцов (рис. 1).

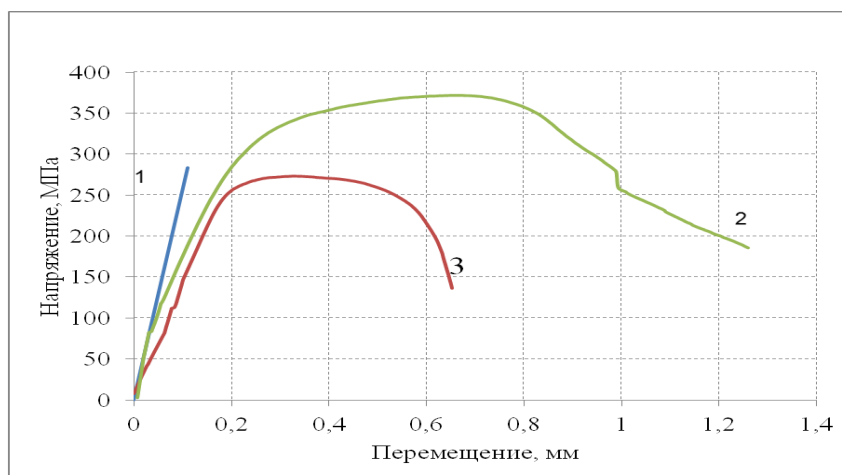


Рисунок 1 – Диаграммы «напряжение – прогиб»: 1 – неармированный керамический образец; 2 – образец ККМ с многослойной структурой в исходном состоянии; 3 – образец № 2 с усталостной трещиной

По результатам испытаний на термостойкость на стенде АО «ОДК-Авиадвигатель», позволяющем имитировать ожидаемые условия работы деталей камеры сгорания (КС) в турбореактивном двигателе (ТРД), было установлено, что керамический композиционный материал на основе тугоплавких соединений с многослойной структурой и антиокислительным покрытием обладает высокой стойкостью к резким теплосменам с максимальной температурой на фронтальной поверхности образцов $T = 1400$

°С. Образцы выдержали более 1000 теплосмен без образования трещин, расслоений и сколов покрытия (рис. 2).



Рисунок 2 - Внешний вид образцов ККМ с антиокислительным покрытием: а) до проведения испытаний; б) после проведения испытаний (количество циклов $N = 2117$)

Металлографические исследования образцов показали, что толщина покрытия не претерпевает заметного изменения в результате газодинамического воздействия продуктов сгорания топлива и остается постоянной. Таким образом, показано, что входящие в состав антиокислительного покрытия тугоплавкие соединения обладают термодинамической стабильностью во всем интервале температур проведения испытаний и обеспечивают высокую эрозионную стойкость.

В рамках совместных работ с АО «ОДК-Климов» проведены экспериментальные исследования по получению методами горячего прессования и искрового плазменного спекания дисперсноупрочненных керамических композиционных материалов на основе карбида кремния, армированных вискерами карбида кремния, с применением различных модифицирующих и спекающих добавок.

По результатам исследований разработан керамический композиционный материал марки ВМК-21 и технология изготовления из него прототипов элементов облицовки жаровой трубы противоточной камеры сгорания перспективного вертолетного двигателя. Для ККМ марки ВМК-21 характерен следующий уровень физико-механических и

термических свойств: плотность – 3,19-3,22 г/см³, пористость – 0,2-0,7 %, прочность при изгибе при температуре 20 °С – 430-450 МПа, микротвердость по Виккерсу – 22,0-22,6 ГПа, жаростойкость при температуре 1500 °С – 500 часов (изменение массы 0,9 масс.%). Материал отличается повышенной, более чем на 50%, прочностью по сравнению с отечественными аналогами и повышенной, более чем на 60 %, жаростойкостью по сравнению с зарубежными аналогами.

Совместно с ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова» проведены высокотемпературные стендовые испытания прототипов элементов облицовки из ККМ в составе экспериментального конструктивно-подобного образца жаровой трубы в условиях, близких к эксплуатационным. Результаты испытаний показали, что прототипы элементов облицовки характеризуются высокими значениями термостойкости и жаростойкости – выдержали без разрушения, растрескивания и изменения геометрических размеров 30 циклов термоциклирования и 180 мин выдержки при температуре 1500 °С в продуктах сгорания топлива (следов уноса материала с поверхности не обнаружено).

Во ФГУП ВИАМ проводятся систематические исследования в области разработки технологий изготовления конструкционных эрозионностойких стеклокерамических композиционных материалов радиотехнического назначения с применением золь-гель метода.

Проведение систематических исследований позволило повысить температуры эксплуатации данных материалов с 500-700 до 1600 °С. В настоящее время при финансировании Российского научного фонда (проект № 18-73-00325) создан научно-технический задел по получению золь-гель методом композиционных материалов радиотехнического назначения на основе бесщелочной стронций- и барийалюмосиликатной стеклокерамики, армированной частицами тугоплавких оксидов циркония и гафния, характеризующихся уникальным сочетанием высокой термостойкости и

прочности (до 165 МПа) и увеличенной трещиностойкостью (в 2,4 раза по сравнению с традиционной стеклокерамикой радиотехнического назначения). Увеличение трещиностойкости, прочности и термостойкости в сочетании со снижением температуры синтеза стеклокерамических композиционных материалов обеспечивает их превосходство над лучшими отечественными и зарубежными аналогами.

Применение метода горячего прессования позволило разработать технологию получения крупногабаритных заготовок из ККМ марки ВМК-17 с высокой равноплотностью, повышенной термостойкостью и инертностью к воздействию расплавов металлов. Впервые в России была разработана технология изготовления сопел из ККМ марки ВМК-17, используемых при распылении авиационных сплавов для аддитивных технологий. Внедрение разработанных технологий в собственное производство ФГУП «ВИАМ» обеспечило повышение срока службы изготовленных сопел, позволило расширить номенклатуру получаемых порошков за счет возможности повышения температуры их распыления.

Получены положительные результаты в ходе проведения испытаний сопел из ВМК-17 на газовых атомизаторах ФГУП «ВИАМ» при распылении высокотемпературных сплавов. В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» освоено изготовление наиболее востребованных размеров сопел диаметром от 12 до 36 мм и высотой от 16 до 90 мм. Разработанные технологии способствуют решению проблемы импортозамещения и развития аддитивных технологий в авиационной промышленности России.

Для жаропрочных никелевых сплавов, жаростойких сталей, титановых сплавов, традиционно применяемых в изделиях авиационной техники, широко применяются стеклокерамические покрытия, предназначенные для защиты металлов от окисления и высокотемпературной газовой коррозии.

Жаростойкие эмалевые покрытия имеют ряд преимуществ, которыми обусловлено их широкое внедрение в авиастроении. Эмали отличаются

технологичностью, высокой прочностью сцепления с металлами, отсутствием пористости и исключением диффузии компонентов из газовой среды к сплаву и из сплава в покрытие, а также отличаются невысокой стоимостью. Возможен ремонт эмалевых покрытий с помощью эмалей холодного отверждения, разработанных во ФГУП «ВИАМ». В институте также отработана технология получения жаростойких эмалей, позволяющая наносить покрытия на габаритные изделия сложной формы из широкой номенклатуры сплавов.

Так, во ФГУП «ВИАМ» разработано перспективное жаростойкое стеклокерамическое покрытие ВЭС-104М на основе тугоплавкой стеклофритты и модифицирующих тугоплавких соединений и технология нанесения на сплавы ВЖ171 и ЭП648. Покрытие ВЭС-104М обеспечивает высокую защиту никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии при температурах 1100-1150 °С, а также обладает прочностью сцепления с никелевыми сплавами не менее 97%.

С целью внедрения в конструкцию серийных газотурбинных двигателей разработана безобжиговая энергоэффективная технология ремонта покрытия ВЭС-104М для защиты сплавов ВЖ171 и ЭП648. На испытательном стенде ФГУП «ЦИАМ» показана высокая жаростойкость в условиях газового потока с температурой 1000 °С и скоростью 40 м/с в течение 50 ч. образцов сплава ЭП648 с покрытием ВЭС-104М с ремонтом дефектов. По результатам исследования методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что ремонтное покрытие после высокотемпературного воздействия газового потока сохраняет свою целостность на микроуровне и характеризуется плотной зернистой структурой. В объёме защищаемого сплава сохраняется равномерно распределенная упрочняющая фаза нитридов титана.

Проведено успешное опробование технологий нанесения и ремонта покрытия ВЭС-104М в условиях АО «ОДК-Климов» и испытания на термостойкость деталей с покрытием с ремонтом дефектов.

В ФГУП «ВИАМ» в настоящее время решается задача повышения рабочей температуры жаростойких покрытий до 1250 °С, которая усложняется тем, что традиционные стеклокерамические покрытия формируют при температурах на 200-300 °С выше рабочей, что приведёт к короблению, разупрочнению и деформации защищаемых деталей из жаропрочных сплавов. В связи с этим развитие в области жаростойких покрытий связано с созданием реакционноотверждаемых покрытий, высокий уровень характеристик которых реализуется путем формирования особой структуры покрытий в результате химических реакций окисления и стеклообразования между компонентами материала и кислородом атмосферы. Перспективные реакционноотверждаемые покрытия, будучи сформированы при температурах близких к рабочим, способны обеспечить защиту материалов при температурах эксплуатации до 1250 °С.

В настоящее время в ФГУП «ВИАМ» создан научный задел в области составов реакционноотверждаемых покрытий на основе тугоплавких стёкол барийалюмосиликатной системы. Возможно создание эмалевых покрытий со специальными свойствами, реализуемыми за счёт особенностей химической природы стёкол – электроизоляционными, радиационностойкими и др.

Разработанные составы и технологии жаростойких стеклоэмалевых покрытий внедрены на опытно-производственном участке ФГУП «ВИАМ». Ежегодно для нужд предприятий отрасли выпускается до 30 тонн фритт и сухих шликеров покрытий.

Заключение

Таким образом, одними из наиболее перспективных достижений ФГУП «ВИАМ» в области получения керамических и стеклокерамических композиционных материалов и защитных покрытий, перспективных для применения при создании авиационной техники нового поколения являются:

- высокотемпературные дисперсноупрочненные и слоистые ККМ с повышенными термостойкостью, жаростойкостью и трещиностойкостью для изготовления теплонагруженных элементов облицовки с рабочими температурами до 1500 °С для жаровых труб перспективных ГТД;

- высокотемпературные стеклокерамические композиционные материалы с рабочими температурами до 1600 °С, характеризующиеся уникальным сочетанием высоких термостойкости и прочности и увеличенной трещиностойкостью (в 2,4 раза по сравнению с традиционной стеклокерамикой радиотехнического назначения), перспективные для изготовления элементов радиотехнического назначения для летательных аппаратов;

- высокотемпературный, термостойкий ККМ марки ВМК-17 для изготовления сопел, используемых при распылении авиационных сплавов при температурах более 1650 °С для аддитивных технологий;

- жаростойкое стеклокерамическое покрытие ВЭС-104М и безобжиговая энергоэффективная технология его ремонта, обеспечивающие защиту никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии при температурах 1100-1150 °С;

- перспективные реакционноотверждаемые покрытия, формирующиеся при температурах, близких к рабочим и обеспечивающие защиту жаропрочных сплавов при температурах эксплуатации до 1250 °С.

Разработанные материалы не уступают по свойствам лучшим зарубежным аналогам, а по некоторым характеристикам превосходят их. Применение данных материалов в теплонагруженных узлах и деталях

перспективных изделий будет способствовать решению задач повышения весовой эффективности, скорости, уровня летно-технических характеристик, а также проблем, связанных с выбросом вредных веществ, повышению надежности и долговечности авиационной техники нового поколения.

УДК 666.3/.7

Высокотемпературные керамические материалы с вязким характером разрушения

Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Евдокимов С.А., Кузнецов Б.Ю.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»), г. Москва

Аннотация:

Методом послойного ламинирования с последующим искровым плазменным спеканием получены образцы керамического композиционного материала (ККМ) с многослойной структурой на основе высокотемпературных соединений. Проведено исследование термостойкости образцов керамического композиционного материала (ККМ) системы с антиокислительным покрытием на стенде испытаний теплозащитных покрытий в АО «ОДК-Авиадвигатель». Показано, что многослойная структура ККМ, сходная с биологическими композиционными материалами, обеспечивает более сложный механизм разрушения по сравнению с керамическими образцами аналогичного фазового состава. Установлено, что образцы ККМ с антиокислительным покрытием обладают высокой термостойкостью и окислительной стойкостью до $T=1400^{\circ}\text{C}$.

Ключевые слова:

метод послойного ламинирования, нехрупкое разрушение, бионический дизайн, керамический композиционный материал, антиокислительное покрытие

Введение

В настоящее время для обеспечения научно-технического прогресса требуются новые высокотемпературные материалы, работоспособные в условиях высоких температур, окислительной среды, механических нагрузок и др.[1-3].

В связи с этим, керамические материалы являются наиболее перспективным классом материалов, однако, в их применение в качестве конструкционных сопряжено с риском их хрупкого разрушения. Внедрение керамических "наиболее теплонагруженных" узлов и деталей в конструкции авиационных газотурбинных двигателей (ГТД), наземных газотурбинных установок (ГТУ), различных типов реакторов и других устройств высокотемпературной техники сдерживается присущей им хрупкостью [4-5]. В связи с этим, актуальным остается вопрос разработки керамических трещиностойких материалов с возможным сохранением жаропрочности, эрозионной и коррозионной стойкости, высокой стойкостью к резким теплосменам и ряда других свойств.

Биологическим композиционным материалам (раковины моллюсков, костная и зубная ткань, рыбная чешуя, бамбук и др.) в течение длительной эволюции развития удалось найти наилучшее "техническое решение" существенного повышения трещиностойкости, приведшее к их "квазипластичному" характеру разрушения, несмотря на хрупкий состав основных компонентов. Данные материалы имеют сложную иерархическую (многоуровневую) структуру, состоящую на каждом уровне из структурных блоков в виде мельчайших фибрилл/пластин, разделенных тонким пластичным/пористым слоем, обеспечивающим медленное развитие трещины, ее остановку и, тем самым, достижение опасных критических размеров.

Высокие значения коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} , удельной эффективной работы разрушения γ_F биологических

композиционных материалов с многослойной (волокнуистой) структурой обусловлены тем, что на каждом иерархическом уровне торможение процесса разрушения достигается вследствие реализации сразу нескольких основных микромеханизмов: затупление вершины трещины на межфазной границе, расслоение материала, изменение траектории движения трещины и ее ветвление, скольжение составляющих компонентов относительно друг друга и их вытягивание с перекрытием берегов трещины [6].

Из литературных данных известны успешные примеры изготовления сложнопрофильных изделий на основе высокоплотных высокотемпературных керамических материалов с многослойной/волокнуистой структурой на рабочую температуру выше 1200°C. Приведенные далее примеры ККМ не предполагают применение чрезвычайно дорогих высококачественных керамических волокон, например, SiC волокон последнего 3-го поколения, а были изготовлены на основе керамических порошков микронных размеров или полимерных прекурсоров.

Сотрудниками Кембриджского университета совместно с сотрудниками нескольких двигателестроительных компаний был разработан материал, состоящий из чередующихся карбидокремниевых слоев толщиной (150-200) мкм и пористых графитовых слоев толщиной 5 мкм со значительно более низким модулем упругости [7]. Из данного керамического композиционного материала была изготовлена сегментная камера сгорания, которая прошла термоциклические испытания в потоке продуктов сгорания топлива при $T_{\text{макс}}=1523^{\circ}\text{C}$.

Компанией Ube Industries (Япония) был разработан безматричный ККМ марки SA TyrannoHex, полученный на основе аморфных волокон состава Si-Al-C-O, синтезированных из кремнийорганического полимера [8]. На основе данного волокна получали ткань сатинового плетения, которую затем послойно выкладывали и прессовали на установке горячего прессования. Полученный ККМ после проведения процесса горячего прессования

представляет собой SiC материал, на 98% состоящий из поликристаллических SiC волокон толщиной ~10 мкм, разделенных тонким интерфазным углеродным покрытием толщиной около 50 нм [9]. Разработанный волокнистый керамический материал разрушается не хрупко (одномоментно) как монолитная SiC керамика, а медленно постепенно и сохраняет предел прочности при изгибе ~300 МПа вплоть до 1600°C. Проведенные испытания на газодинамическом стенде, а также испытания по определению физико-механических свойств ККМ при температуре T=(1340 – 1482)°C подтвердили перспективность изготовления на его основе наиболее теплонагруженных узлов и деталей ГТД [10].

К другому типу перспективных ККМ можно отнести монолитные керамические материалы с волокнистой структурой (от англ. fibrous monoliths - FMs), которые получают на основе волокон с покрытием, изготовленных методом экструзии из тугоплавких порошков, с последующим прессованием [11]. В зависимости от области применения возможны различные фазовые составы ККМ: Si₃N₄/BN, (ZrB₂-SiC)/(C-ZrB₂), алмаз/(WC-Co) и др.[12-13]. Характерной особенностью данных ККМ является медленное достижение в них критического размера макротрещины, высокая стойкость к тепловому удару, прежде всего, за счет специально созданной ячеисто-волокнистой структуры ККМ.

Таким образом, стремление разработать класс высокотемпературных керамических материалов с применением бионического дизайна является оправданным, о чем свидетельствуют приведенные примеры. Создание композиционных керамических материалов с многослойной/волокнистой структурой позволяет устранить важный недостаток керамических материалов – хрупкость, повысить надежность и, следовательно, изготавливать на их основе ответственные высокотемпературные узлы и детали для энергетики, авиации и других областей науки и техники.

Целью данной работы является исследование микроструктуры многослойного композиционного материала на основе системы «Si-B-Mo-C», полученного методом послойного ламинирования прекерамического войлока, и изучение характера разрушения ККМ в зависимости от его структурных особенностей.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.1.: Конструкционные керамические композиционные материалы («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14].

Экспериментальная часть

Для изготовления экспериментальных образцов композиционного материала с многослойной структурой была применена порошковая смесь системы Si:B:Mo:C. Выбор данной системы для изготовления образцов ККМ обусловлен, прежде всего, ее высокой длительной окислительной стойкостью при температуре не ниже $T=1400^{\circ}\text{C}$, удельной электропроводностью равной $\sim 0,1$ Ом·см, что дает возможность обрабатывать изделия сложной конфигурации не только алмазным инструментом, но и методами электроэрозионной обработки.

Для повышения теплофизических и физико-механических свойств ККМ в качестве дополнительной армирующей фазы были выбраны:

Тип 1 - Углеродкерамические слои толщиной $L=(2...18)$ мкм.

Тип 2 - Молибденовые слои в виде фольги толщиной $L=200$ мкм;

Для получения однородной смеси процесс измельчения проводили в среде изопропилового спирта в течение не менее 2 часов в планетарной мельнице «Retsch PM400»(Германия) при частоте размольных стаканов 400об/мин. Зернистость порошковой смеси после проведения процесса измельчения определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц «Analysette 22 MicroTec Plus» (страна, Германия). Средний размер частиц порошковой смеси после измельчения составил 3,35 мкм. Измельченную

порошковую смесь сушили в шкафу ШСП-0,5-200, а затем просеивали через сито 63 мкм для ее гомогенизации.

Для регулирования толщины керамических слоев применяли прекерамический войлок, состоящий из органических волокон целлюлозы и керамической порошковой смеси системы Si:V:Mo:C. Поверхностную плотность прекерамического войлока возможно регулировать за счет изменения объемного содержания керамического порошка. В данной работе поверхностная плотность прекерамического войлока составляла $\sim(750\pm 150)$ г/м².

Для анализа влияния толщины керамического и углеродкерамического слоев, а также микроструктуры ККМ на характер разрушения были исследованы:

1) образцы дисперсно-упрочненного ККМ на основе порошковой керамической смеси системы Si:V:Mo:C;

2) образцы дисперсно-упрочненного ККМ, состоящие из керамических слоев на основе системы Si:V:Mo:C, разделенных тонкими углеродкерамическими слоями различной толщины – ~ 2 мкм, ~ 6 мкм, ~ 9 мкм, ~ 18 мкм;

3) образцы ККМ с керамическими слоями, имеющие волокнистую структуру, на основе системы Si:V:Mo:C и разделенных тонким углеродкерамическим слоем толщиной ~ 6 мкм.

Порошковую смесь (вариант 1) или многослойный пакет из чередующихся слоев выкладывали послойно вручную (вариант 2), либо получали методом послойного ламинирования (от англ. LOM- Layer Object Manufacturing) из прекерамического войлока (вариант 3).

Прессование на установке искрового плазменного спекания FCT H-HP D 25 (FCT, Германия) проводили при температуре $T > 1400^\circ\text{C}$ для получения заготовок с размерами $\sim 50 \times 50 \times 5$ мм, плотностью равной $(4,1 \div 4,3)$ г/см³.

Далее для изучения механизма разрушения керамических материалов из полученных заготовок вырезали образцы с размерами $\sim 5 \times 5 \times 50$ мм с помощью проволочно-вырезного электроэрозионного станка AMS Tech AW3SL(3X).

Значения предела прочности образцов КМ на 4-х точечный изгиб определяли как среднее значение по 5 образцам на испытательной машине Zwick Z010 при $T=20^\circ\text{C}$ согласно ГОСТ Р 57749-2017. Нагружение образцов осуществляли перпендикулярно плоскости слоев.

Для изучения термостойкости ККМ, армированного молибденовыми слоями, были изготовлены образцы в количестве 10 штук с размерами $\sim 30 \times 30 \times 2$ мм и переданы на испытание в АО «ОДК-Авиадвигатель».

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ (РСА и РФА) образцов КМ проводили с помощью многофункционального дифрактометра EMPYREAN, оснащенного плоским твердотельным детектором. Регистрация дифрактограмм проведена в монохроматическом Co K -излучении в геометрии Брегга-Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы HighScore+ и базы данных PDF-2 2014.

Анализ микроструктуры образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU8000, оснащенного системой микроанализа Oxford Instruments NanoAnalysis, включающей в себя энергодисперсионный рентгеновский детектор XMax^N80 и дифрактометр EBSD AzTec HKL Advanced.

Обсуждение результатов

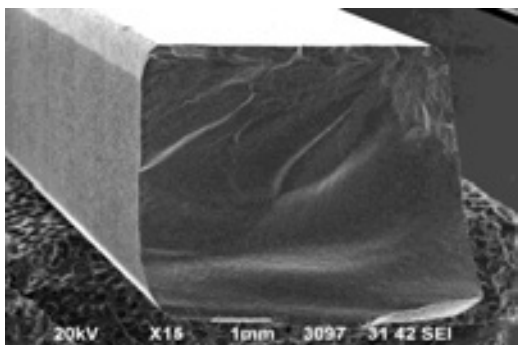
Проведенный рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов ККМ все 3-х составов показал, что фазовый состав идентичен и представлен тугоплавкими керамическими соединениями с температурами плавления (диссоциации) выше 2000°C - боридами молибдена Mo_2B_5 и MoB_2 ,

дисилицидом молибдена MoSi_2 , карбидами кремния и бора – SiC , B_4C , а также углеродом (рис.1) [15].

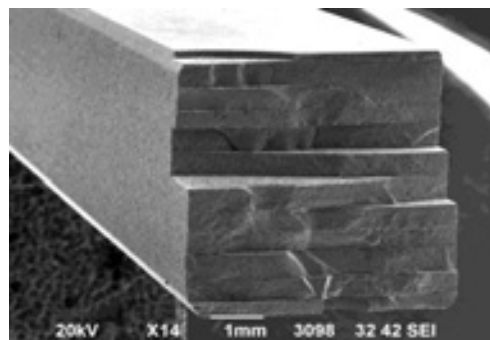
Проведенные эксперименты по определению предела прочности образцов ККМ на 4-точечный изгиб показали, что значительное влияние на ее значение оказывает как толщина керамического, так и углеродкерамического слоев [16]. В общем случае, наличие углеродкерамического слоя независимо от его толщины снижает значение предела прочности ККМ по сравнению с прочностью (410 МПа) образцов дисперсно-упрочненного ККМ на основе порошковой керамической смеси системы $\text{Si}:\text{B}:\text{Mo}:\text{C}$. Однако при примерно одинаковой толщине керамического слоя менее заметное снижение предела прочности на изгиб наблюдается для образцов ККМ с углеродкерамическими слоями толщиной ~ 2 мкм (380 МПа) по сравнению с образцами ККМ, содержащие в своей структуре углеродкерамические слои толщиной ~ 9 мкм (250 МПа) и ~ 18 мкм (90 МПа).

Утолщение керамических слоев при одинаковой толщине углеродкерамического слоя равной ~ 9 мкм приводит к увеличению предела прочности на изгиб с 250 МПа до 320 МПа.

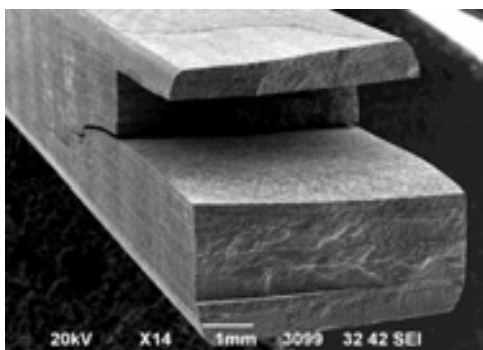
Фрактографический анализ поверхностей разрушения образцов показал, что наличие в структуре ККМ углеродкерамических слоев приводит к ступенчатому излому образцов, тем самым обеспечивая более высокую энергоемкость процесса разрушения. Как следует из рисунка 2, при увеличении толщины углеродкерамического слоя наблюдается увеличение длины пути распространения трещины вдоль этого слоя, достигая нескольких миллиметров.



а



б



в

Рисунок 2 – Вид излома образцов ККМ, полученных а) по варианту 1; б) по варианту 2 с толщиной углеродкерамического слоя 2 мкм в) по варианту 2 с толщиной углеродкерамического слоя 9 мкм

Важно отметить, что образцы ККМ с толщиной углеродкерамического слоя ~18 мкм после проведения испытаний на изгиб не сохранили свою целостность и полностью разрушились на тонкие пластины, соответствующие керамическим слоям.

Из рисунка 2 также следует, что одновременно с изменением траектории распространения трещины, в образце ККМ с толщиной углеродкерамического слоя толщиной 9 мкм наблюдается ее ветвление, что обеспечивает еще более высокое сопротивление процессу разрушения композиционного материала по сравнению с дисперсно-упрочненным ККМ аналогичного химического состава.

Анализ диаграмм «напряжение-прогиб» образцов ККМ после проведения испытаний по определению предела прочности на изгиб показал,

что внешний вид диаграмм разрушения образцов ККМ, полученных по вариантам 1-3 заметно отличается. Условно их можно разделить на 3 типа. Типичные диаграммы «напряжение-прогиб» образцов ККМ, полученных по вариантам 1-3, приведены на рисунке 3.

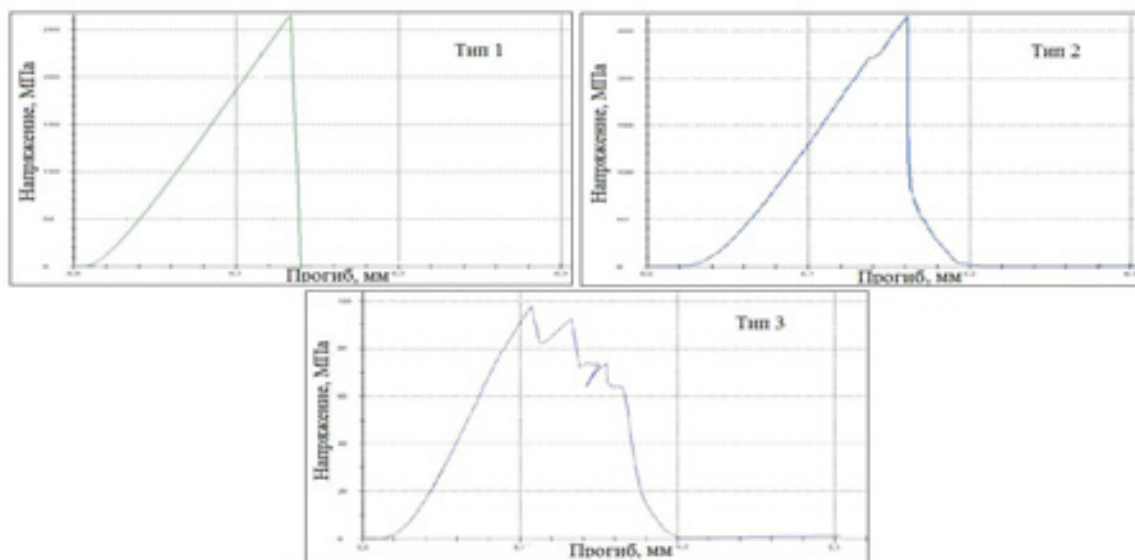


Рисунок 3 – Типичные диаграммы «напряжение-прогиб» образцов ККМ, полученных: а) по варианту 1 и варианту 2 с толщиной углеродкерамического слоя 2 мкм; б) по варианту 2 с толщиной углеродкерамического слоя 6 мкм и 9 мкм; в) по варианту 2 с толщиной углеродкерамического слоя 18 мкм и варианту 3

Первый тип диаграмм, характерный для образцов ККМ, полученных по варианту 1 и варианту 2 с толщиной углеродкерамического слоя 2 мкм, имеет классический вид разрушения хрупкой керамики, при котором на всем этапе нагружения зависимость «напряжение-прогиб» линейна вплоть до достижения предела прочности на изгиб с последующим резким разрушением образца.

Для образцов ККМ, полученных по варианту 2 с толщиной углеродкерамического слоя 6 мкм и 9 мкм, диаграмму состояния можно отнести к типу 2. Образцы также разрушаются хрупко, однако на диаграмме «напряжение-прогиб» имеются перегибы, соответствующие моментам ветвления и/или отклонения трещины вдоль углеродкерамических слоев.

Время разрушения образцов после достижения предела прочности на изгиб несколько увеличивается.

Образцы ККМ, полученные по варианту 2 с толщиной углеродкерамического слоя 18 мкм разрушаются по слоям, однако, как отмечалось ранее, не сохраняют своей целостности, расслаиваются после испытаний и имеют среднее значение предела прочности на изгиб равное 90 МПа. Аналогичную диаграмму, соответствующую типу 3, имеют образцы на основе прекерамического войлока, полученные методом послойного ламинирования с углеродкерамическими слоями толщиной ~6 мкм. Данные образцы ККМ, напротив, сохраняют свою целостность после испытаний и имеют более высокое среднее значение прочности на изгиб равное 152 МПа.

Микроструктура образца ККМ, полученного методом послойного ламинирования по варианту 3 приведена на рисунке 4.

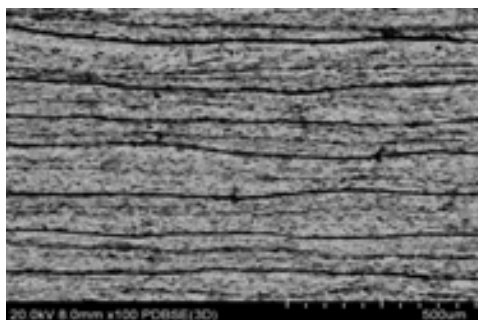


Рисунок 4 – Микроструктура образца ККМ, полученного методом послойного ламинирования (по варианту 3)

Послойный характер разрушения и более высокое значение прочности на изгиб, по всей видимости, связано с тем, что, с одной стороны, толщина углеродкерамического слоя в образцах ККМ, полученных методом послойного ламинирования меньше и составляет 6 мкм, что положительно сказывается на сохранении более высокого значения прочности на изгиб.

С другой стороны, как это следует из рисунка 4, придание материалу волокнистой структуры как на макро (десятки-сотни микрометров), так и на микроуровне (единицы микрометров) обеспечивает послойный характер

разрушения, тем самым повышает энергоемкость процесса разрушения керамического композиционного материала.

Как уже отмечалось ранее, метод послойного ламинирования позволяет регулировать среднюю толщину керамического слоя. В нашем случае, при значении поверхностной плотности прекерамического войлока равной (750 ± 150) г/м² средняя толщина керамического слоя составляет приблизительно (100-200) мкм.

На микроуровне, как это следует из рисунка 4, в структуре материала присутствуют продольные анизотропные углеродные включения со средней толщиной $(1 \div 3)$ мкм и длиной $(10 \div 50)$ мкм, унаследовавшие свою анизотропную структуру от органических целлюлозных волокон.

Во второй части работы было проведено исследование термостойкости 10 образцов ККМ с антиокислительным покрытием. Изучение термостойкости проводилось на стенде термоциклических испытаний теплозащитных покрытий в АО «ОДК-Авиадвигатель», позволяющем моделировать циклически изменяющиеся тепловые условия работы КС турбореактивного двигателя. Для увеличения жаростойкости образцов ККМ применялось антиокислительное покрытие 2-х типов, отличающиеся отсутствием (покрытие типа 1)/наличием (покрытие типа 2) стеклообразующей В-содержащей добавки.

Установлено, что образцы ККМ с антиокислительным покрытием обладают высокой термостойкостью. Образцы сняты со стенда без разрушения, покрытие сохранило свою целостность (рис. 5).

Как следует из данных, представленных на рисунке 5, цвет антиокислительного покрытия изменяется с серо-коричневого (тип 1) и темно серого (тип 2) до практически белого цвета по мере увеличения количества циклов в начале испытаний и затем сохраняет стабильный белый цвет. В некоторых случаях на образцах присутствуют следы от

металлического держателя после проведения термоциклических испытаний (рис. 4г).

Установлено, что применение антиокислительного покрытия на образцах ККМ в $\sim 2,5$ раза улучшает значение жаростойкости по сравнению с таковым для образцов ККМ без антиокислительного покрытия. Исследована микроструктура антиокислительного покрытия после проведения испытаний. Показано, что толщина антиокислительных покрытий до и после проведения испытаний стабильна и составляет (50-70) мкм.

Определен фазовый состав, состоящий в основном из высокотемпературных соединений, стабильных во всем диапазоне температур проведения термоциклических испытаний.

Локально на границе раздела «керамический слой-Мо» в образцах ККМ после термоциклических испытаний в АО «ОДК-Авиадвигатель» возможно образование небольшого количества микротрещин перпендикулярных внутренним слоям вследствие резких теплосмен, однако дальнейшее их распространение не наблюдается вследствие тормозящего действия пластичного Мо слоя, что положительно влияет на стойкость ККМ к микродефектам.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л //АМиТ. 2017. №2. С. 3-14.
2. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. // АМиТ. 2017. №S. С. 24–38.
3. Оспенникова О.Г., Подъячев В.Н., Столянков Ю.В. //Труды ВИАМ.2016. №10. С. 55-64.
4. Corman S. G., Luthra K.L. // Comprehensive Composite Materials II. 2018. Vol.5. P. 325-328.
5. Katoh Y., Snead L.//J. Nucl. Mater. 2019. doi: <https://doi.org/10/1016/j.jnucmat.2019.151849>.

6. Porter M.M. Mckittrick J. //Am. Ceram. Soc. Bull. 2014. Vol. 93. №. 5. P. 18-24.
7. Clegg W.J., Andrees G., Carlstrom E., Lundberg R., Kristoffersson A., Meistring R., Menessier E., Schoberth A. T // Ceram. Eng. & Sci. Proc. 1999. P. 421-426.
8. Ishikawa T. SA-Tyrannohex-based composite for high temperature applications /| Adv. Sci. Technol. 2010. Vol. 71. P. 118-126.
9. Ishikawa T. Ceramic fibers and their applications. - Jenny Stanford Publishing. 2020. 97 p.
10. Zhu D., Halbig M., Singh M. Advanced environmental barrier coating and SA Tyrannohex SiC composites integration for improved thermomechanical and environmental durability /Proc. 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2018). Daytona Beach (Florida). USA. January 21-26. 2018. P. 1-21.
11. Patterson M.C.L., Fulcher M., Halloran J. Application of Sinboron fibrous monoliths for air breathing engine applications / M.C.L. Patterson, M. Fulcher, J. Halloran, R. Singh // Proc. 41st Joint Propulsion Conference & Exhibition. 10 - 13 July 2005. Tucson. Arizona. P. 1-7.
12. Zimmerman J. W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. //J. Am. Ceram. Soc. 2009. Vol. 1. P. 161-166.
13. Trice R.W., Halloran J.W. E. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. №2. P. 311-316.
14. Каблов Е.Н. // АмиТ. 2015. №1 (34). С. 3-33.
15. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). 2-е изд. М.: Металлургия. 1976. 560 с.
16. Шавнев А.А., Ваганова М.Л., Сорокин О.Ю., Кузнецов Б.Ю., Евдокимов С.А., Житнюк С.В. // Физическая мезомеханика. 2020. №23. С. 78-85.

УДК 677.523

Экспериментальные исследования по изготовлению прототипов теплонагруженных элементов из высокотемпературных керамических композиционных материалов для узлов двигателя перспективного вертолета

Щеголева Н.Е.¹, к.т.н.; Лебедева Ю.Е.¹, к.т.н.; Чайникова А.С.¹, к.т.н.; Евдокимов С.А.¹; Серебряков Д.И.²

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

²ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП ЦИАМ им. П.И. Баранова), г. Москва

Аннотация

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по получению методами горячего прессования и искрового плазменного спекания дисперсноупрочненных керамических композиционных материалов на основе карбида кремния, армированных вискерами карбида кремния, с применением различных модифицирующих и спекающих добавок. Показаны результаты экспериментальных исследований по изготовлению прототипов элементов облицовки жаровой трубы из керамического композиционного материала, а также результаты стендовых испытаний прототипов элементов облицовки в составе экспериментального конструктивно-подобного образца жаровой трубы.

Ключевые слова:

керамический композиционный материал, двигатель

Создание образцов перспективной авиационной техники (например, перспективных вертолетов) диктует новые требования к применяемым в ответственных узлах и конструкциях материалам. В первую очередь это относится к высокотеплонагруженным элементам конструкций, например, элементам двигателей (таких как облицовка стенок жаровой трубы и др.). Применяемые в настоящее время в двигателях металлические материалы (жаропрочные сплавы) могут долговременно работать при температурах не выше 1100-1300 °С, что связано с необходимостью применения системы охлаждения и, как следствие, не обеспечивает полного сгорания топлива непосредственно в камере сгорания и уменьшает тягу и КПД двигателя. Кроме того, для жаропрочных сплавов характерен высокий удельный вес – 7000-8000 кг/м³.

Одним из путей совершенствования конструкций двигательных установок является применение в составе теплонагруженных элементах керамических композиционных материалов ККМ (волоконно – или дисперсноупрочненных), удельный вес которых в среднем не превышает 4000 кг/м³, и которые характеризуются высокими физико-механическими свойствами, высокой коррозионной стойкостью, высокой рабочей температурой в окислительной среде (1500 °С и выше). При этом важным является вопрос создания не только непосредственно материалов, но и технологий изготовления сложно-профильных элементов для деталей двигателей из них.

Работы в области создания высокотемпературных композиционных материалов на основе керамики для изделий авиационной техники проводят такие фирмы, как General Electric (США), Siemens Westinghouse Power Corporation (США), Societe Europeenne de Propulsion (Франция), Snecma и Heracles (Франция), IshikaWajima-Harima Heavy Industries (Япония), HITACHI LTD (Япония), NGK Insulators (Япония) и др.

Наибольший интерес в данной области материаловедения представляют керамические композиционные материалы на основе карбида кремния с применением различных модифицирующих добавок и армирующих наполнителей. Так, зарубежные компании General Electric и Snecma Propulsion Solide предлагают применять для изготовления наиболее теплонагруженных изделий ГТД, подверженных значительным динамическим нагрузкам в условиях воздействия продуктов сгорания топлива, керамические композиционные материалы, армированные различными непрерывными волокнами (C, SiC, муллит и др.). В первую очередь, конечно, рассматриваются карбидокремниевые SiC-волокна, поскольку они обладают высокой стойкостью к окислению, высоким уровнем теплофизических и механических характеристик. На сегодняшний день для производства ККМ промышленно выпускаются SiC-волокна марок Nicalon (Япония), Tugano (Япония), Sylramic (США), однако их продажа запрещена на территорию Российской Федерации. В связи с этим наиболее перспективным направлением в данной области материаловедения является создание дисперсно-упрочненных керамических композиционных материалов, например, на основе карбида кремния, армированных нитевидными кристаллами (вискерами) карбида кремния.

В данной работе проведены исследования по получению методами горячего прессования и искрового плазменного спекания дисперсноупрочненных керамических композиционных материалов на основе карбида кремния и изучению их физико-механических и термических свойств в зависимости от вида модифицирующих и спекающих добавок. Также проведены экспериментальные исследования по изготовлению прототипов элементов облицовки жаровой трубы из керамического композиционного материала.

Известно, что эффективной добавкой для спекания карбида кремния является бор и его соединения, введение которых в состав шихты приводит к

повышению плотности и прочности керамики. Однако спекание такой керамики при 1900-2300°C сопровождается рекристаллизацией зерен карбида кремния и, соответственно, снижением механических свойств материала. Предотвратить рекристаллизацию можно путем введения в состав материала компонентов, изоморфных карбиду кремния и образующих с ним при температуре спекания твердые растворы. К числу таких соединений относятся, в частности, нитрид и оксикарбид алюминия, имеющие структуру вюртцита, характерную для альфа-модификации карбида кремния, и образующие вследствие этого твердые растворы в системах SiC-AlN и SiC-AlN-Al₂O₃. При этом твердые растворы SiC-AlN образуются на границах зерен карбида кремния и нитрида алюминия, повышая плотность и трещиностойкость керамики. В качестве спекающих добавок также используют оксид алюминия, оксид иттрия или комплексные добавки.

На основании анализа литературных данных в работе для получения керамических композиционных материалов были выбраны составы № 1-4 отличающиеся различным содержанием тугоплавких оксидов, боридов и нитридов.

В качестве армирующего наполнителя выбраны вискеры карбида кремния, микроструктура которых представлена на рисунке 1.

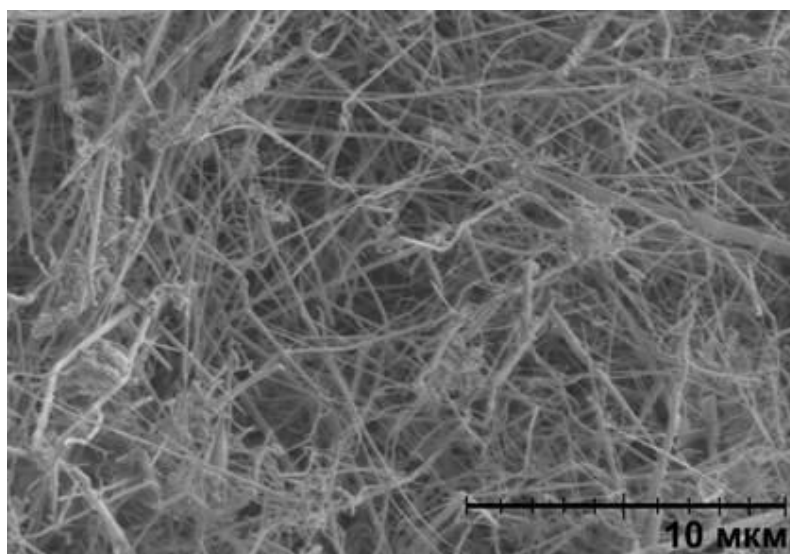


Рисунок 1 - Микроструктура вискерев карбида кремния

Измельчение исходных компонентов проводили на планетарной мельнице в карбидовальфрамowych барабанах, исследование гранулометрического состава исходных компонентов до и после помола проводили на лазерном дифрактометре.

Прессование экспериментальных образцов проводили методом горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС) в среде аргона/азота в графитовых пресс-формах.

Плотность образцов ККМ определяли по ГОСТ 24409-80 методом гидростатического взвешивания, прочность при четырехточечном изгибе – по ГОСТ 24409-80, микротвердость по Виккерсу – по ГОСТ 9450-76, коэффициент термического расширения – на высокотемпературном горизонтальном дилатометре в воздушной атмосфере в интервале температур (20-1500)°С.

Свойства образцов керамических композиционных материалов, полученных методом ГП и ИПС, представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Свойства образцов ККМ, полученных методом ГП

Свойство	Состав			
	ККМ1	ККМ2	ККМ3	ККМ4
Плотность, г/см ³	3,37-3,39	3,38-3,40	2,89-2,93	3,04-3,06
Пористость, %	2,1-2,6	1,9-2,2	3,4-3,8	1,8
Прочность при изгибе, МПа (среднее значение)	320-325	400	410	415-420
Микротвердость по Виккерсу, ГПа (среднее значение)	20,4-21,0	22,0-22,6	19,2-19,4	18,0-18,5
Жаростойкость- Δm, % (1500 °С, 500 ч.)	1,71	1,70	0,98	0,94

Таблица 2 – Свойства образцов ККМ, полученных методом ИПС

Свойство	Состав			
	ККМ1	ККМ2	ККМ3	ККМ4
Плотность, г/см ³	3,43-3,50	3,41-3,46	3,16-3,20	3,19-3,22
Пористость, %	0,2-1,3	0,7-1,8	0,4-0,8	0,2-0,7
Прочность при изгибе, МПа (среднее значение)	325-340	425-430	420-435	430-450
Микротвердость по Виккерсу, ГПа (среднее значение)	21,2-21,6	21,8-22,0	21,4-21,8	22,0-22,6
Жаростойкость- Δm, % (1500 °С, 500 ч.)	1,62	1,58	0,93	0,90
ТКЛР·10 ⁶ , К ⁻¹	4,6	5,3	4,4	5,0

Анализ полученных результатов показал, что ККМ, полученные методом искрового плазменного спекания, характеризуются более высоким уровнем физико-механических свойств. Наилучшую окислительную стойкость в сочетании с высокими значениями прочности и оптимальным значением термического коэффициента линейного расширения имеет керамический композиционный материал состава ККМ 4. Материал отличается повышенной, более чем на 50%, прочностью по сравнению с отечественными аналогами и повышенной, более чем на 60 %, жаростойкостью по сравнению с зарубежными аналогами.

Для ККМ, полученных методом искрового плазменного спекания, проведено исследование микроструктуры на растровом электронном. Все образцы имеют поликристаллическую структуру. Для образцов ККМ 1 (рисунок 2а) и ККМ 2 (рисунок 2б) структура представлена непрерывной фазой (матрицей) серого цвета на основе карбида кремния и распределенными в ней спекающей и модифицирующей добавками, локально объединенными в агломераты размером не более 15-25 мкм. Структура образца ККМ 3 и ККМ 4 (рисунок 2в и 2г) представлена матрицей из карбида кремния, твердых растворов и тугоплавких компонентов.

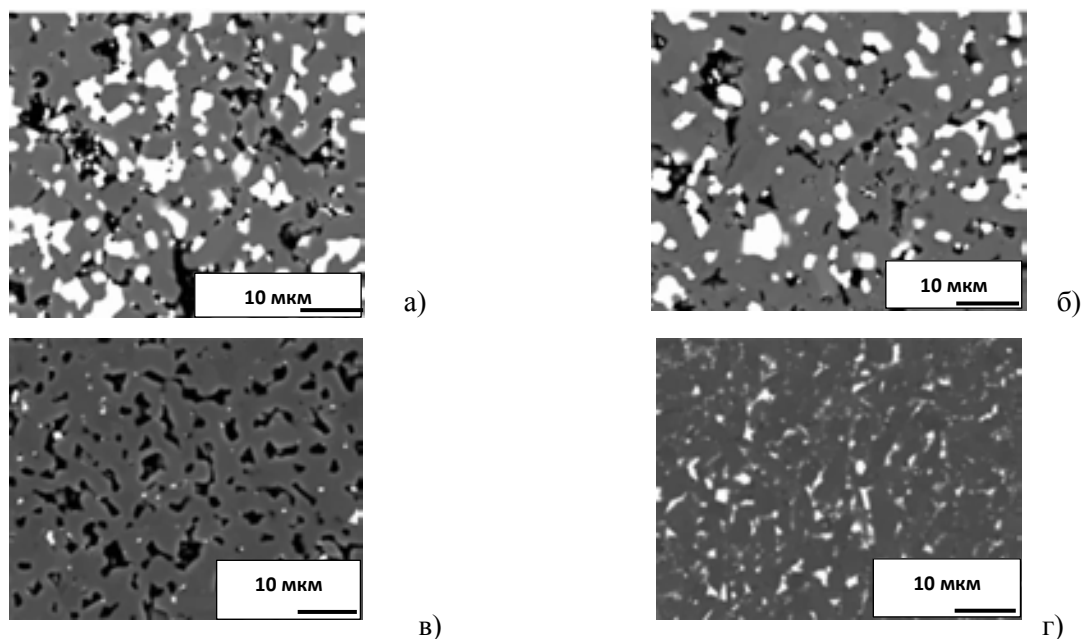


Рисунок 2 – Микроструктура образцов керамических композиционных материалов: а) ККМ 1; б) ККМ 2; в) ККМ 3; г) ККМ 4

Исследование структуры образцов ККМ после испытаний на жаростойкость показало, что для всех образцов характерно образование поверхностного слоя, состоящего из продуктов окисления – стеклофазы, тугоплавких силикатов и оксидов. В объеме все образцы ККМ сохранили исходную структуру. Толщина поверхностного окисленного слоя составила от 10 до 50 мкм.

На основе проведенных исследований был разработан дисперсноупрочненный керамический композиционный материал марки ВМК-21.

Проведены экспериментальные работы по изготовлению прототипа элементов облицовки жаровой трубы противоточной камеры сгорания перспективного вертолетного двигателя из ККМ марки ВМК-21. Совместно с АО «ОДК-Климов» была разработана 3D-модель прототипа элементов облицовки жаровой трубы из ККМ (рис. 3).

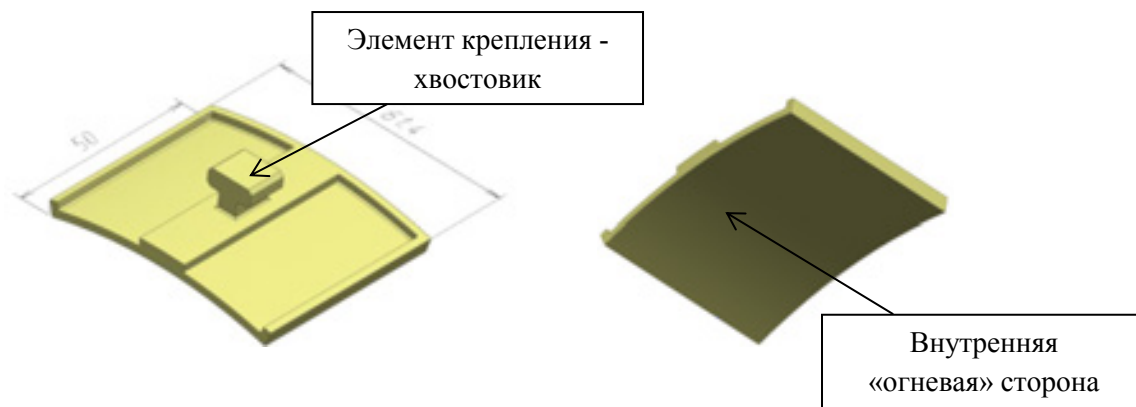


Рисунок 3 – 3D-модель прототипа элементов облицовки жаровой трубы из ККМ

При проведении исследований прототип элементов облицовки жаровой трубы получали методом искрового плазменного спекания с последующей механической обработкой методом электроэрозионной резки.

Для полученных прототипов элементов облицовки жаровой трубы была исследована микроструктура на растровом электронном микроскопе. Для исследования микроструктуры были вырезаны элементарные образцы ККМ из разных зон прототипа (рисунок 4).

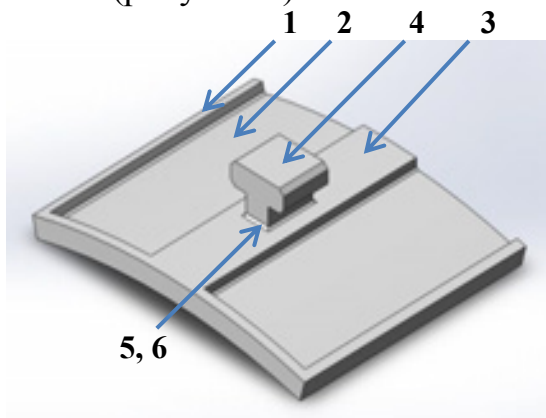


Рисунок 4 – Схема вырезки образцов из прототипа для исследования микроструктуры (образцы 1-3 – стенка облицовки, образец 4 – элемент крепления, образец 5,6 – зона перехода между стенкой облицовки и элементом крепления)

Изображения микроструктуры образцов получены в режиме отраженных электронов при увеличении $\times 5000$ (рисунок 5).

Для всех образцов характерна беспористая поликристаллическая структура, представленная фазой светло-серого цвета (карбида кремния) со средним размером зерен порядка 4 мкм, в межзеренном пространстве которой равномерно распределены твердые растворы и тугоплавкие компоненты, локально объединенные в агломераты.

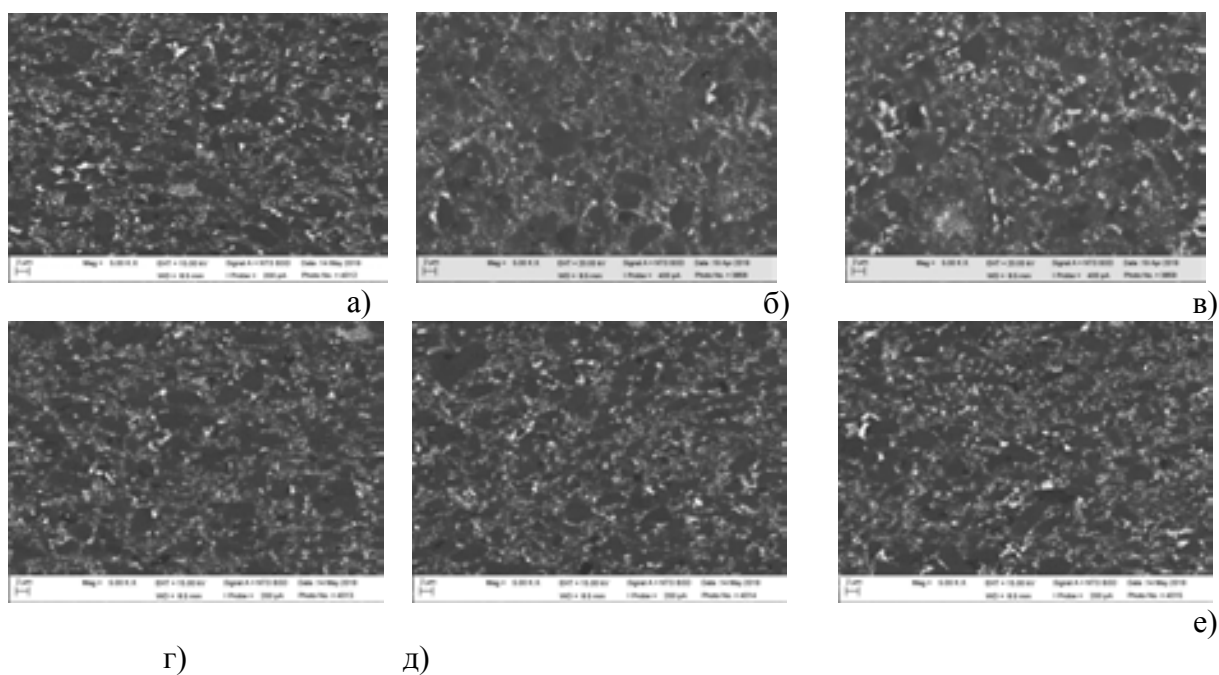


Рисунок 5 - Микроструктура образцов ККМ, вырезанных из прототипа:

а) из зоны 1, б) из зоны 2, в) из зоны 3, г) из зоны 4, д) из зон 5, 6

По результатам исследования свойств установлено, что полученные прототипы характеризуются высоким уровнем физико-механических и термических характеристик:

- плотность 3,20-3,22 г/см³;
- пористость 0,5-0,7 %;
- прочность при изгибе 410-420 МПа;
- микротвердость по Виккерсу - 21-21,8 ГПа;
- жаростойкость при 1500°C – 500 ч (изменение массы 0,87 масс. %).

Для проведения высокотемпературных испытаний прототипов

облицовки из ККМ совместно с АО «ОДК-Климов» был разработан способ крепления прототипов в составе экспериментального конструктивно-подобного образца жаровой трубы, 3D-модель которого представлена на рисунке 6.

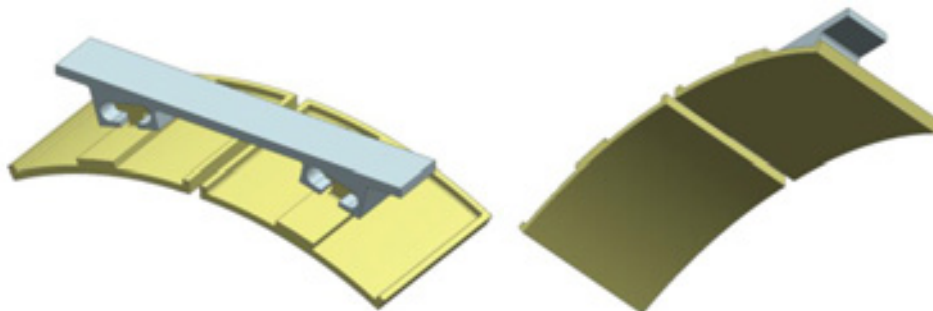


Рисунок 6 – 3D-модель конструкции экспериментального конструктивно-подобного образца жаровой трубы (КПО ЖТ)

При изготовлении конструктивно-подобного образца жаровой трубы крепление прототипа элементов облицовки осуществлялось путем завода хвостовика в паз прототипа стенки жаровой трубы (рисунок 7). Зазоры, образующие пространство между «хвостовиком» и стенками паза, позволяют применить теплоизоляционный керамический материал и обеспечивают возможность свободного температурного расширения элементов конструкции при воздействии высоких температур.



Рисунок 7 – Экспериментальный конструктивно-подобный образец жаровой трубы с теплоизоляционным материалом

Совместно с ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова» проведены высокотемпературные стендовые испытания элементов облицовки из ККМ в составе экспериментального конструктивно-подобного образца жаровой трубы в условиях, близких к эксплуатационным (основные контролируемые параметры – температура на огневой поверхности прототипов элементов облицовки и расход компонентов газов).

Испытания проводились в 2 этапа:

- термоциклические испытания – оценка термостойкости (30 циклов по режиму: нагрев до температуры 1500°C, выдержка при данной температуре 3 мин, остывание на воздухе не менее 15 мин), длительность одного цикла составила около 20 мин;

- ресурсные испытания – оценка жаростойкости (нагрев до температуры 1500°C, выдержка при данной температуре 180 мин, остывание на воздухе).

По результатам испытаний установлено, что прототипы элементов облицовки из ККМ характеризуются высокими термостойкостью и жаростойкостью. Прототипы выдержали без разрушения, растрескивания и изменения геометрических размеров 30 циклов по описанному режиму термоциклирования и 180 мин выдержки при температуре 1500°C в продуктах сгорания топлива. Следов уноса материала с поверхности не обнаружено.

Заключение

Таким образом, в данной работе показано, что дисперсноупрочненные керамические композиционные материалы на основе карбида кремния характеризуются высоким уровнем физико-механических свойств, а также высокой жаростойкостью при длительной выдержке в окислительной среде при температуре 1500 °C, и тем самым являются перспективными для применения в качестве теплонагруженных элементов конструкции вертолетных двигателей.

УДК 546.281'261:678.84,677.523

Керамообразующие полисилазаны для тугоплавких керамических матриц, волокнообразующих составов и покрытий

Рыжова О.Г.¹, к.х.н.; Стороженко П.А.¹, д.х.н., академик РАН.; Герасимов К.Н.¹; Тимофеев П.А.², к.т.н.; Жукова С.В.¹; Князев К.А.²; Гумеров Д.Р.²; Куришев А.О.¹;

bigpastor@mail.ru

djiolta@mail.ru

pa.timofeev@gmail.com

svetik-zh@ya.ru

knyazev.kir16@yandex.ru

¹Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, г. Москва

²Акционерное общество «Композит», г. Королев

Аннотация:

Получены пропитывающие олигоорганосилазаны и олигоорганосилазаны (ОЭС-М), где М = В, У, Та, Тi, Zr, Hf и их различные комбинации с У, для создания керамических матриц нитрида и карбонитрида кремния композиционных материалов с уникальными свойствами. Впервые на базе отечественного сырья разработаны волокнообразующие олигоорганосилазаны для получения керамических волокон состава SiCN.

Ключевые слова:

силазаны, предкерамические олигомеры, карбонитрид кремния, волокна SiCN, керамика

Олигоорганосилазаны и полученные на их основе олигоорганосилоксаны (ОЭС - М), содержащие фрагменты Si-N-M, где М = В, Y, Ta, Ti, Zr, Hf и их различные комбинации с Y, являются перспективными компонентами при разработке композиционных материалов, работоспособных в окислительных средах при экстремальных тепловых и механических нагрузках. Такие материалы применяют в силовых теплонагруженных деталях летательных аппаратов, камерах сгорания и других изделиях для ракетной и авиационной техники. В работе исследованы новые марки пропитывающих составов: «Полисилазан ПС-17(3)»; «Полисилазан ПС-11» и «ОМГС-В» и «ОМГС-М», где М= Y, Zr, Hf, Ta, Ti в качестве пропитывающих составов углеродных каркасов. Установлено, что в режиме термоциклирования термоокислительная стабильность образцов углеродных керамических композиционных материалов (УККМ) с матрицей SiCN по сравнению матрицей SiC характеризуется повышенным пределом прочности при растяжении образцов УККМ и составляет 130МПа и 120МПа, соответственно. Установлено, что для мультикерамики ОЭС-М;Y, содержащей комбинацию металлов с иттрием, после термообработки наблюдается синергетический эффект снижения потери массы, а, следовательно, и увеличение её термоокислительной стабильности при температурах 1100 °С и 1350 °С, а в случае М=Hf и при 1500 °С. Исследования морфологии и состава мультикерамики методами SEM и рентгеновского микроанализа показали, что иттрий инициирует образование наноразмерных образований. Пропитывающую способность ОЭС-М оценивали путем сравнительного исследования характера взаимодействия растворов ОЭС-М в толуоле с поверхностью углеродных материалов. Наилучшие характеристики пропитывающей способности получены для составов ОЭС-Ta;Hf и ОЭС-Zr;Y.

Использование полисилазанов в качестве волокнообразующих полимеров для волокон состава SiCN расширяет области их применения.

Разработанные в АО «ГНИИХТЭОС» окислительностойкие термостабильные волокнообразующие полисилазаны, обеспечивают формование волокон из расплава, отверждение на воздухе с сохранением формы волокна в процессе термообработки в интервале 60-1100°C с образованием керамических волокон состава SiCN. В процессе формования из расплава достигнут диаметр волокон 11-12 мкм с прочностью на разрыв 1,1ГПа, что позволяет рассматривать их в качестве альтернативы широко используемым волокнам SiC. Впервые на базе достаточно дешевого и легкодоступного отечественного сырья в АО «ГНИИХТЭОС» разработаны волокнообразующие полисилазаны, как товарные продукты. Разработанная технология может быть осуществлена в промышленных масштабах с выпуском объемов, обеспечивающих все потребности промышленности. Характеристики волокнообразующих составов «Полисилазан марки ПВП-1» для волокон состава SiCN соответствуют ТУ 20.16.57-250-00209013-2018.

Кремнийорганические поли- и олигосилазаны представляют новый класс соединений и являются [1-6] перспективными компонентами при разработке керамоматричных композитов (КМК). Введение в состав олигосилазанов тугоплавких металлов в виде фрагментов Si-N-M, где M =V, Y, Zr, Hf, Ti, Ta, позволяет повысить термостойкость и окислительную стойкость КМК, полученных на их основе [3,4].

Процесс получения КМК с использованием жидкофазных RIP-технологий включает жидкофазную пропитку углерод-углеродных каркасов олигоорганосилазанами на первой стадии. Последующий пиролиз сопровождается формированием керамических матриц на основе нитрида-, карбонитрида кремния с высокой термоокислительной стабильностью в условиях термоциклических нагрузок и термоудара. Такие материалы применяют в силовых теплонагруженных деталях летательных аппаратов, камерах сгорания и в других изделиях ракетной и авиационной техники.

Разработка полисилазанов различного строения и свойств, проводится в АО «ГНИИХТЭОС», начиная с 1960 г. В последние годы разработаны новые марки пропитывающих составов: «Полисилазан ПС-17(3)»; «Полисилазан ПС-11» в дополнение к известному составу «продукту - 141-50К», разработанному под руководством Д.Я. Жинкина, одного из первых учеников К.А. Андрианова. Олигоорганосилазаны получают путем аммонилиза органохлорсиланов [1] по схеме 1.



где $R = H, Alk, Ph, Vin$ и т.д.

при $n=3$ получают дисилазаны - $R_3Si-NH-SiR_3$;

при $n=2$ получают циклосилазаны - $[R_2SiNH]_a$;

при $n=1$ получают сесквисилазаны - $[RSi(NH)_{1.5}]_a$

Процесс получения КМК по «полимерной технологии» может быть представлен схемой, приведенной на рисунке 1.



Рисунок 1 - Схема процесса получения КМК с керамической матрицей, полученной по жидкофазным РІР- технологиям

В процессе пропитки углеродного керамического композиционного материала (УККМ) олигометилгидридсилазаном марки «Полисилазан ПС-11» по РІР-технологии при последующем пиролизе формируются керамические матрицы с заполнением межпористого пространства всех масштабов, как видно из рисунка 2, полностью.

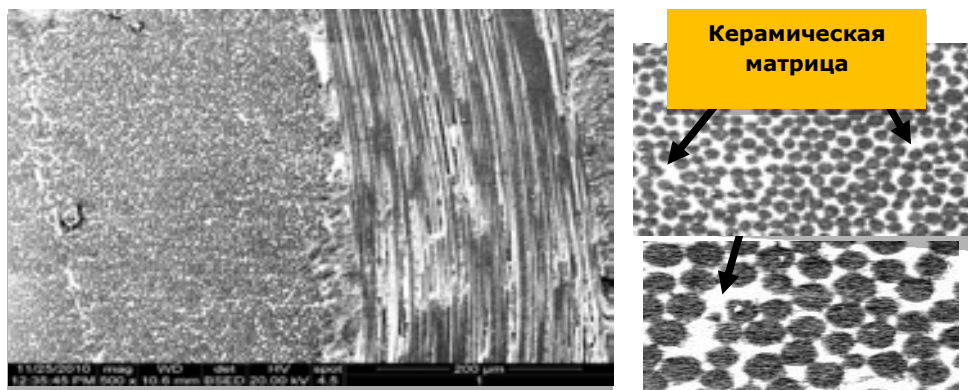


Рисунок 2 – Микрофотография УККМ, полученного по жидкофазной РІР- технологии

Приведенные в таблице 1 олигоорганосилазаны, прошли успешные испытания в качестве пропитывающих составов в следующих организациях: АО ОНПП «Технология»; АО «Композит»; ФГУП «ВИАМ». Проведенные испытания в АО «Композит» показали, что применение полисилазана «ПС-11» позволяет достичь заданную плотность КМК ($1,8 \text{ г/см}^3$) при сокращении количества пропиток в три раза, а именно за 8 пропиток [3], по сравнению с поликарбосиланом (ПКС), для которого наблюдается крайне низкая динамика набора плотности. Сокращение количества пропиток [4] наблюдается также при использовании в качестве пропитывающего состава «Полисилазана ПС-17(3)» с повышенным выходом неорганического остатка (ВНО).

Таблица 1 – Основные технические характеристики олигосилазанов

№п.п.	Характеристики	Марки олигоорганосилазанов		
		ПС-11	ПС-17(3)	141-50К
1	Внешний вид	От бесцветного до слабожелтого цвета жидкость, допускается опалесценция		
2	Механические примеси	соответствует		
3	Содержание нелетучих веществ, мас. %	65-70	60-80	90-100
4	Содержание азота, мас. %	8-18	15-25	14-24
5	Содержание кремния, мас. %, более	-	27	-
6	Кинематическая вязкость, сСт, не более	9-20	15	-
7	Выход неорганического остатка, мас. %	48(Ar) 81 (воздух)	75(Ar) 82 (воздух)	-
8	Молекулярная масса, Мп, Мw, г/моль	Мп=829, Мw=1714	Мп=1597, Мw=2383	-
9	Технические условия	ТУ 2228-106-00209013-2011	ТУ 20.16.57-252-00209013-2018	ТУ 6-02-1276-84, изм.1-8;

В АО «Композит» [3] были разработаны УККМ состава C/SiC и C/SiCN на основе пропитывающих полисилазанов марки «ПС-11» для формирования керамических матриц по «полимерной технологии» (таблица 2).

Таблица 2 - Физико-механические характеристики УККМ.

УККМ C/SiC _{rip} (интегральная статистика)				
	Плотность, г/см ³	Убыль массы, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа
Исходный	1,89±0,2	-	120-140	100-120
После 20 термоциклов 20-1050°С	1,72±0,3	10-12	105-120	105-125
УККМ C/SiCN _{rip} (по 5 образцам на точку)				
Исходный	1,85±0,2	-	123±5	123,7±5
После 20 термоциклов 20-1050°С	1,80±0,4	2,5-4	130±7,5	120±7,5

Физико-механические характеристики исследовали в режиме термоциклирования образцов в интервале температур 20-1050 °С при 20 термоциклах. Как видно из таблицы 2, после проведения 20 термоциклов

термоокислительная стабильность образцов УККМ с керамической матрицей SiCN по сравнению матрицей SiC характеризуется повышением предела прочности при растяжении образцов УККМ и составляет 130МПа и 120МПа, соответственно. При этом потеря массы для состава C/SiCN по сравнению с составом C/SiC в 4 раза меньше и составляет 3 мас.% и 12 мас.%, соответственно (рисунок 3).

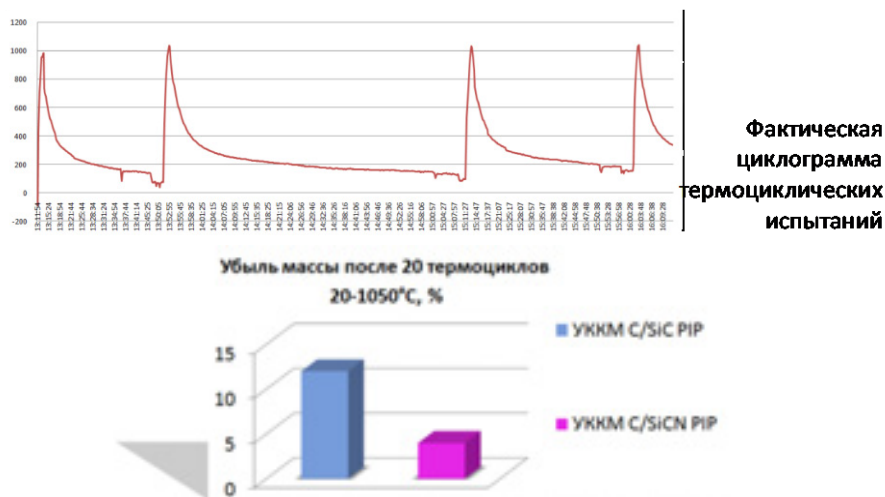


Рисунок 3 - Потеря массы УККМ после термоциклических испытаний

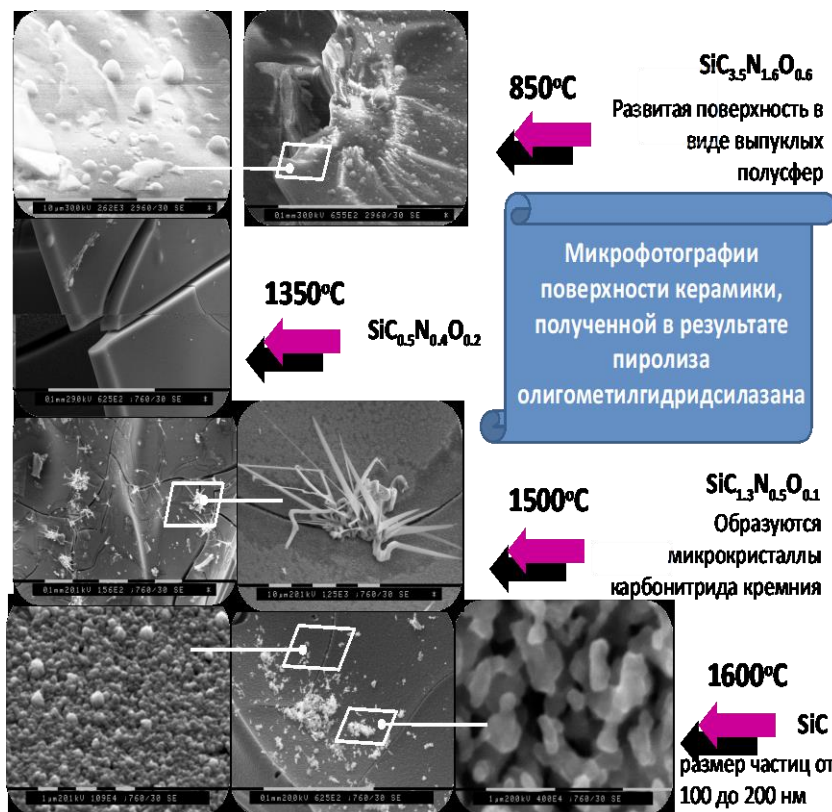


Рисунок 4 - Микрофотографии поверхности керамики, полученной в процессе пиролиза олигометилгидридсилазана

При повышенных температурах в процессе пиролиза в аморфной керамической матрице происходят изменения состава и морфологии поверхности, которые можно наблюдать на рисунке 4. Аморфная керамика состава $\text{SiC}_{1.3}\text{N}_{0.5}\text{O}_{0.1}$ при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ содержит нитевидные микрокристаллы на поверхности. При $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в процессе кристаллизации керамики образуются нанокристаллы SiC с потерей азота.

Эффективность приведенных в таблице 1 марок олигоорганосилазанов, повышается после их модификации фрагментами Si-N-M, где $M = \text{Y, B, Zr, Hf, Zr;Y, Hf;Y}$ [2,5-6]. Полученные при этом олигоорганосилазаны (ОЭС-М) характеризуются выходом неорганического остатка (ВНО) более 90 мас.% [5-6]. На каждом этапе потери массы модифицированных олигоорганосилазанов наблюдается увеличение ВНО, что приводит к повышению их термической и термоокислительной стабильности. При этом, чем выше содержание М, тем выше показатели термической стабильности. Для модифицированных ОЭС-М фрагментами Si-N-M, где $M = \text{B, Ti, Ta, Zr, Hf, Y}$ разработаны ТУ (таблица 3).

Таблица 3 - Технологические характеристики модифицированных ОМГС-М

№п.п.	Наименование показателя	Марки модифицированных олигоорганосилазанов	
		ОМГС-В	ОМГС-М, где М= Y, Ti, Zr, Hf, Ta.
1	Внешний вид	Мутная жидкость светло-желтого цвета. Допускается опалесценция.	
2	Массовая доля нелетучих веществ, % мас.	25-45	не более 50
3	Массовая доля кремния, % мас., более	27	26
4	Массовая доля азота, % мас., более	8	7
5	Кинематическая вязкость, сСт	9-15	9-16
6	Массовая доля бора, % мас., более	1	-
7	Содержание тугоплавкого металла, % масс*, более	-	5
8	Выход неорганического осадка после пиролиза до $1100\text{ }^\circ\text{C}$, % мас.	70-85	85-95
9	Технические условия	ТУ 20.16.57-251-00209013-2018	ТУ 20.16.57-249-00209013-2018

*Проводят определение содержание как одного металла, так и их комбинаций из нескольких

Олигоборорганосилазаны (ОМГС- В) с содержанием бора до 3 мас. % получали взаимодействием олигометилгидридсилазана (ОМГС) с амминбораном. В процессе пиролиза при 850 °С в аргоне ВНО для модифицированных бором ОМГС увеличивается в 1,6 раза, по сравнению с исходным. При этом, на воздухе наблюдается замедление протекания термоокислительных процессов. Последовательные изменения состава керамики, после высокотемпературного пиролиза олигоорганоборсилазанов [2] в аргоне при температурах (850, 1350, 1500, 1600) °С, по данным рентгеноструктурного анализа, могут быть представлены в следующей последовательности: $\text{SiB}_{1.1}\text{C}_{2.2}\text{N}_{0.9}\text{O}_{0.2} \rightarrow \text{SiB}_{1.24}\text{C}_{0.21}\text{N}_{0.63}\text{O}_{0.69} \rightarrow \text{SiB}_{2.91}\text{C}_{0.83}\text{N}_{1.30} \rightarrow \text{SiB}_{2.64}\text{C}_{1.27}\text{N}_{0.19}$, соответственно. Присутствие фрагментов Si-N-B в составе ОМГС-В при высокотемпературной обработке в интервале температур (1350-1500) °С снижает потерю массы керамики ОМГС-В. По сравнению с потерей массы керамики ОМГС при 1350 °С и 1500 °С потеря массы керамики ОМГС-В понижается в 4,5 и 3,5 раза, соответственно. Несмотря на то, что, при 1600 °С потеря массы керамики ОМГС-В достигает 67 мас.% (таблица 4), суммарная потеря массы керамики ОМГС-В после термообработки в интервале 1350 °С -1600 °С по сравнению с керамикой ОМГС понижается на 14 мас.%.

Таблица 4 - Влияние температуры термообработки на потерю массы керамики*

Образец	Потеря массы при различных температурах, мас. %		
	1350 °С	1500 °С	1600 °С
ОМГС	4,0	37,0	52,0
ОМГС-В	не более 0,9	11,0	менее 67,0

* - термообработку керамики проводили в течение 1 часа при каждой температуре: (1350,1500,1600) °С

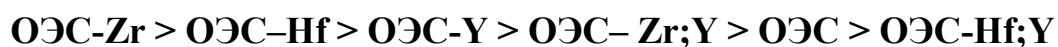
Исследование особенностей термических превращений в интервале температур 200—1500 °С на воздухе проведено на примере ОЭС-М модифицированных фрагментами Si-N-M, где M =Zr, Hf в различных

модификациях с Y. Модифицированные ОЭС-М получали путем взаимодействия олигометилгидридсилазанов (ОМГС) с метиламидными соединениями тугоплавких металлов - $M[NMe_2]_4$ в различных комбинациях с $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ согласно методике, приведенной в работе [4-5], преимущественно, по приведенным ниже схемам (1-2).



Термоокислительную стабильность разработанных ОЭС-М оценивали по выходу ВНО, полученному методом ТГА и ДТА после керамизации до 1000°C.

На рисунке 5 приведены термогравиметрические кривые ТГА и ДТА образцов ОЭС-М, отвержденных на воздухе при 200 °С. Анализ характера изменения кривых ТГА показывает, что выше 650 °С потеря массы керамики практически отсутствует. По-видимому, в интервале температур (200-650) °С все термические перегруппировки завершаются. Максимальный выход ВНО наблюдается для керамики ОЭС- Zr и составляет 99 мас.%, а минимальный – 85 мас.%, для керамики ОЭС-Hf;Y. В зависимости от природы металла фрагмента Si-N-M выход ВНО и термоокислительная стабильность полученных ОЭС-М может быть представлена в следующей последовательности:



Незначительные различия в выходе ВНО после керамизации олигосилазанов ОЭС – Y (рисунок 5e) и ОЭС - Hf (рисунок 5c) на воздухе и в аргоне свидетельствуют об их высокой термической и термоокислительной стабильности. Термохимические превращения при повышении температуры сопровождаются выделением тепла. Причем, за исключением ОЭС- Zr и ОЭС– Hf, кривые ДТА проходят через максимум в интервале температур 350-450°C. Для олигосилазанов ОЭС-Zr и ОЭС–Hf зависимость

тепловыделения от температуры носит линейный характер при нагреве от комнатной температуры до 800 °С (кривые ДТА рисунок 5).

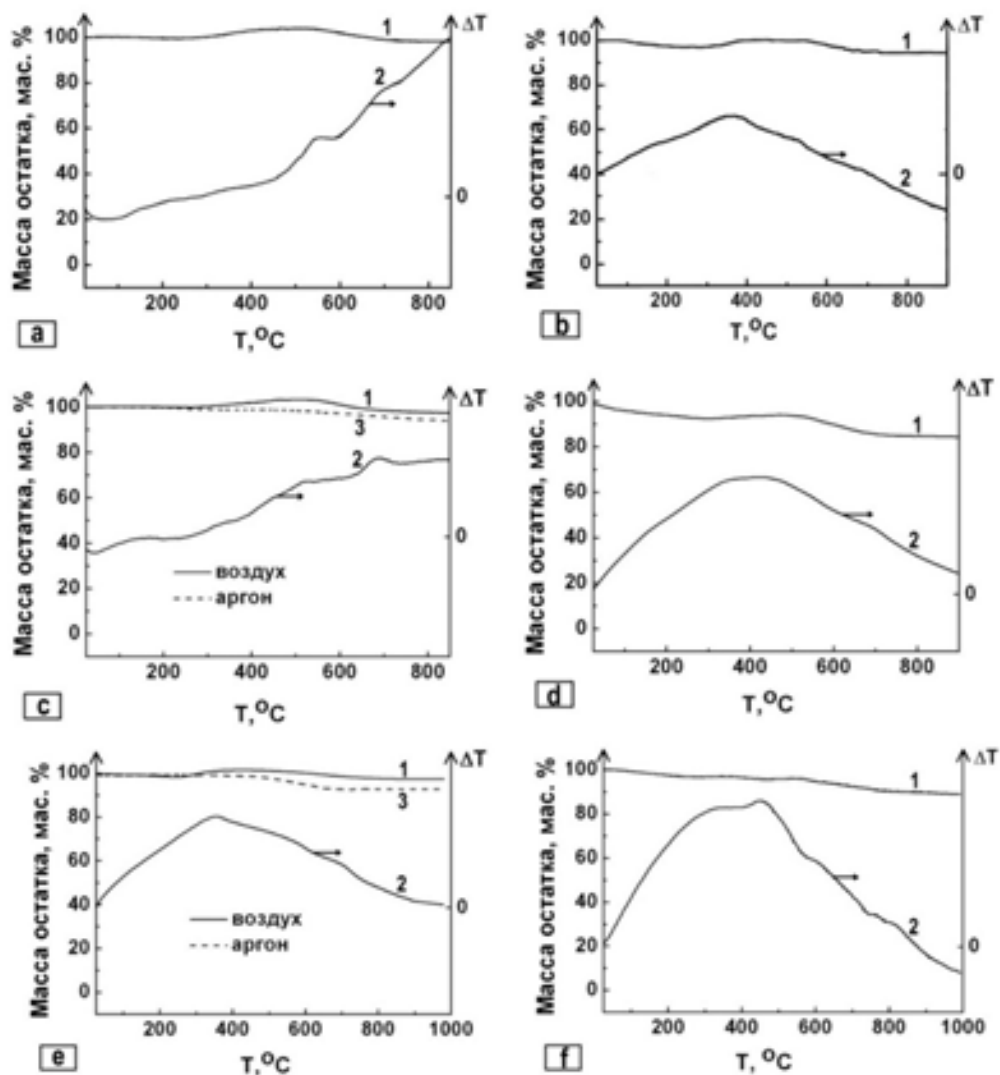


Рисунок 5 - Термогравиметрические кривые ТГА (1,3), ДТА (2) образцов ОЭС и ОЭС-М, отвержденных на воздухе при 200 °С: а) ОЭС - Zr; б) ОЭС – (Zr;Y); в) ОЭС – Hf; д) ОЭС – (Hf;Y); е) ОЭС – Y; ф) ОЭС (исходный олигометилгидридсилазан).

Термоокислительную стабильность аморфной керамики после пиролиза при 850 °С оценивали по потере массы после термообработки на воздухе. Особенности термических превращений керамики на воздухе на разных стадиях термообработки ОЭС-М продемонстрированы на диаграммах потери массы, которые приведены на рисунке 6.

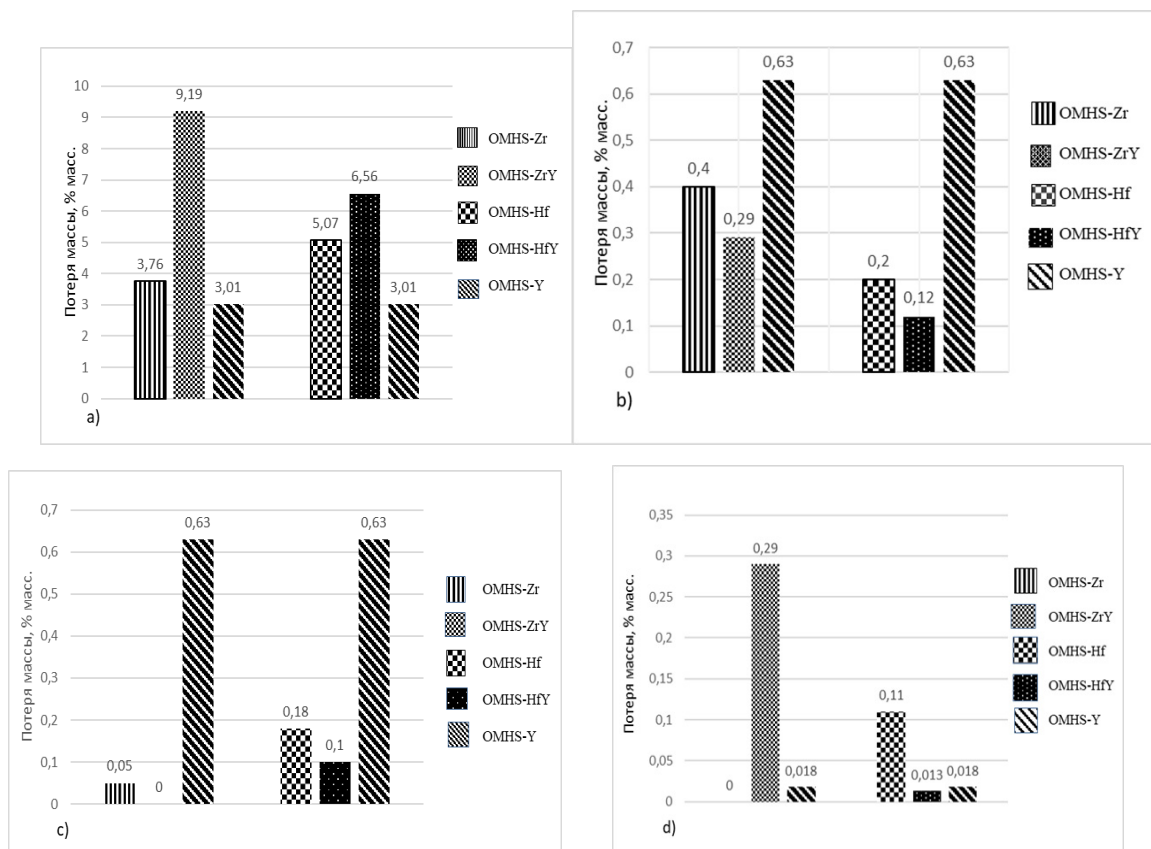


Рисунок 6 - Диаграммы потери массы керамики ОЭС –М на различных стадиях термообработки на воздухе: а) до 850 °С; б) при 1100 °С; в) при 1350 °С; г) при 1500 °С.

Проведенный анализ диаграмм выявил следующие особенности термохимических превращений ОЭС-М.

1. Потеря массы керамики ОЭС-М, как видно из рисунка 6, зависит от температуры термообработки, природы металлов, а также от их комбинаций с иттрием.

2. Максимальная потеря массы мультикерамики при нагреве до 850 °С достигает 9 мас. % и существенно отличается от потери массы керамики, содержащей исходные металлы (рисунок 6а). По-видимому, на этом этапе добавка соединений иттрия интенсифицирует термические перегруппировки, сопровождающиеся удалением органических фрагментов при кремнии и металлах, а также проходящие в основной цепи олигосилазана - внутримолекулярные перегруппировки и деструктивные процессы;

3. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению потери массы всех типов керамики.

Установлено, что для мультикерамики ОЭС–М;Y, содержащей комбинацию металлов с иттрием, после термообработки наблюдается синергетический эффект снижения потери массы, а, следовательно, и увеличение её термоокислительной стабильности при температурах 1100 °С и 1350 °С, а в случае гафния и при 1500 °С.

Влияние иттрия на морфологию и состав мультикерамики ОЭС-Hf;Y было исследовано на примере керамики ОЭС-Hf. Элементный состав поверхности образцов керамики, определенный методом рентгеновского микроанализа приведен в таблице 5.

Таблица 5. Элементный состав поверхности образцов керамики

ТОМ	Керамика ОЭС-Hf		Керамика ОЭС-Hf;Y	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
C	0	0	03.34	05.90
O	48.00	65.46	44.35	58.91
Si	43.04	33.44	45.41	34.36
Hf	08.96	01.10	06.90	00.82

Микрофотографии поверхности образцов керамики ОЭС-Hf и ОЭС-Hf;Y после пиролиза при 850 °С представлены на рисунке 7. Присутствие иттрия влияет на морфологию и состав аморфной керамики. Как видно из рисунка 7.1, аморфная керамика ОЭС-Hf содержит волокнистые нано-структурные образования как на свежеприготовленном поперечном срезе (рисунок 7.1с), так и на поверхности (рисунок 7.1d).

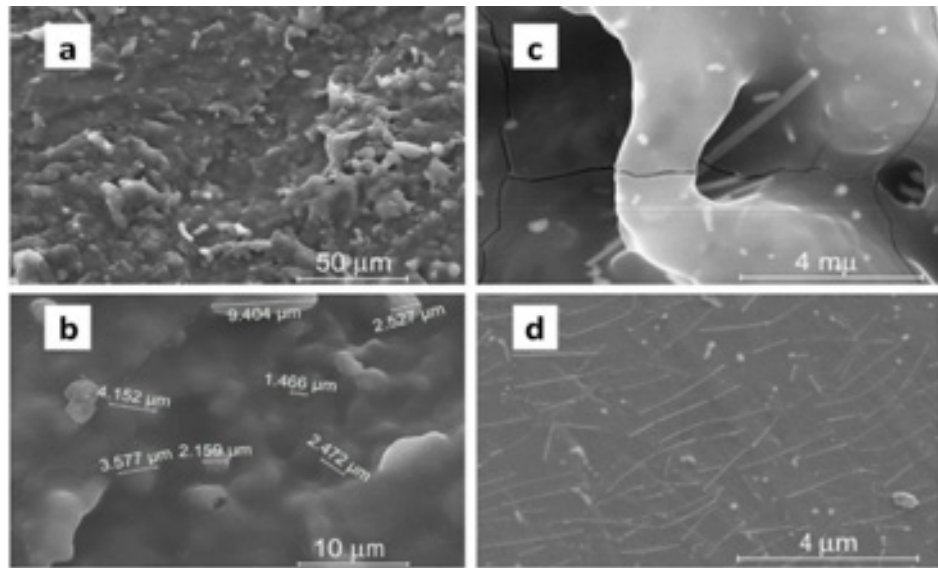


Рисунок 7.1 - Электронные микрофотографии образца керамики ОЭС-Nf, термообработанной на воздухе при 1500 °С: поверхность (a, b, d); поперечный срез (c)

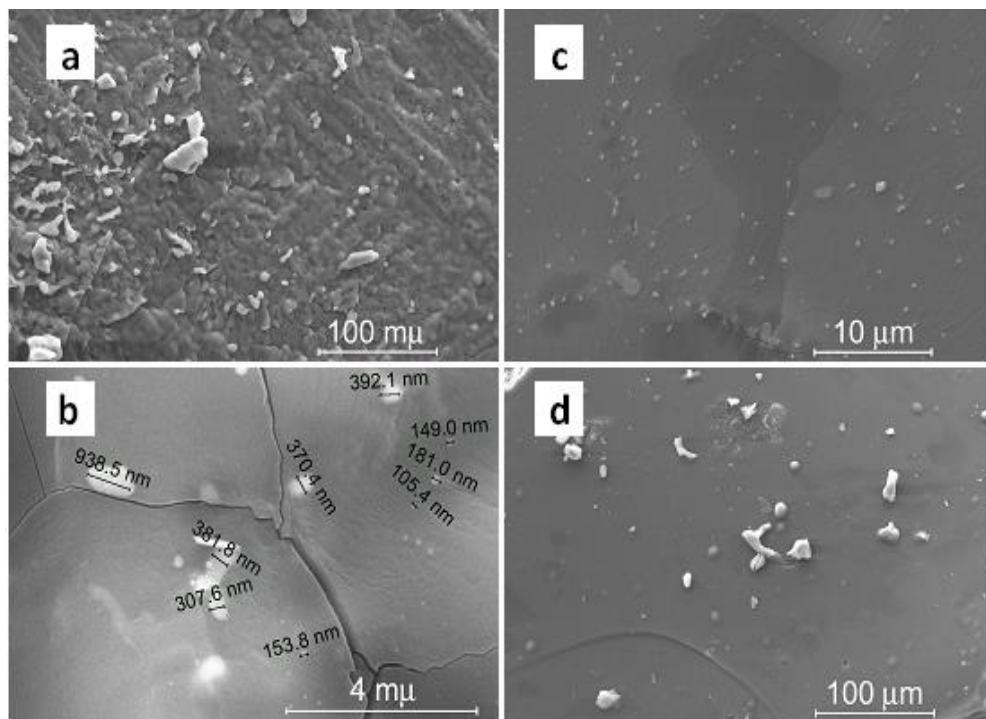


Рисунок 7.2 - Электронные микрофотографии образца керамики ОЭС-Nf;Y, термообработанной на воздухе при 1500 °С: поверхность (a, b, d); поперечный срез (c)

Размеры микрообразований (агломератов) находятся в интервале от 1,5 μm до 9,0 μm (рисунок 7.1b). В мультикерамике ОЭС–Hf;Y интервал изменений размера агломератов составляет 105-94 nm (рисунок 7.2b), что значительно ниже. Присутствие иттрия предотвращает полное окисление углерода (таблица 5) при 1500 °С, по-видимому, в результате образования на поверхности мультикерамики окислительностойких керамических фаз, препятствующих дальнейшему окислению углерода (рисунок 7.2).

Исследования морфологии и состава мультикерамики методами SEM и рентгеновского микроанализа показали, что иттрий инициирует образование наноразмерных образований. Иттрийсодержащая мультикерамика ОЭС-Hf;Y является более однородной, а волокнистые нано - структурные образования не наблюдаются на поверхности, а присутствуют только на поперечном свежеприготовленном срезе.

Характер взаимодействия пропитывающих составов с поверхностью материала, зависящий от свойств поверхности (олеофобная или олеофильная), определяет эффективность пропитывающих составов при получении КМК. Исследование характера взаимодействия растворов ОЭС-М в толуоле с поверхностью углеродных материалов, а, следовательно, и их пропитывающей способности проводили по методу Юнга-Лапласа путем определения краевого угла смачивания (КУС). Так, взаимодействие олигосилазана ОЭС-Zr с поверхностью углеродного материала, характеризующееся олеофобным КУС=124° (рисунок 8a), меняется при переходе к ОЭС-Zr;Y на олеофильный КУС=24.1° (рисунок 8b).

Олигосилазан ОЭС- Zr;Y получали путем совместного введения на стадии синтеза иттрий и цирконийсодержащих модификаторов в реакционную смесь. При этом, как видно из рисунка 8b, достигается полное смачивание поверхности углеродного материала.



Рисунок 8 - Микрофотографии капли олигосилазана ОЭС-М на поверхности углеродного материала; а) капля ОЭС- Zr; б)- капля ОЭС- Zr;Y

За исключением ОЭС-Zr, все ОЭС-М хорошо смачивают поверхность углеродного материала. Наилучшие характеристики пропитывающей способности получены (рисунок 9б) для пропитывающего состава на основе ОЭС-Ta;Hf.



Рисунок 9 - Микрофотографии капли олигосилазана ОЭС -М на поверхности углеродного материала: а) -ОЭС-Zr; б)- ОЭС-Ta,Hf

Олеофильные свойства для всех исследуемых олигоэлементосилазанов в зависимости от величины КУС могут быть расположены в интервале от 0° для ОЭС – Ta;Hf до 124° ОЭС-Zr в следующей последовательности:



По данным, полученным в АО «Композит», использование олигосилазанов ОЭС-Ta;Hf с повышенным олеофильным эффектом в качестве пропитывающих составов приводит к достижению заданной плотности композиционного материала за меньшее количество пропиток углеродных каркасов.

Проведенные исследования позволяют изменить схему процесса получения КМК, керамическая матрица которых получена по жидкофазным PIP технологиям (рисунок 1) следующим образом: в первую очередь должно быть исследовано взаимодействие олигосилазанов с поверхностью углеродного материала, а затем проведено измерение остальных показателей: реологических характеристик, ВНО, содержания нелетучих веществ, молекулярной массы. На основании полученных характеристик выдается заключение о пригодности полисилазана для PIP технологии по приведенной на рисунке 1 схеме.

Использование полисилазанов в качестве волокнообразующих полимеров для волокон состава SiCN расширяет области их применения.

Разработка методов получения волокон состава SiCN проводится зарубежными и отечественными исследователями с 1970 г, несмотря на это, на данном этапе коммерчески доступные волокна отсутствуют. Одна из основных причин, препятствующих этому, заключается в отсутствии на рынке коммерчески доступных волокнообразующих олигомеров. Впервые в АО «ГНИИХТЭОС» на базе дешевого и легкодоступного отечественного сырья разработаны волокнообразующие полисилазаны, как товарные продукты.

Условия получения и эксплуатации керамических волокон предъявляют определенные требования к свойствам предкерамических волокнообразующих полимеров. Такие полимеры должны обеспечивать волокнам, полученным на их основе, следующие характеристики:

- формование волокон в непрерывном режиме;
- отверждение на воздухе, без существенного изменения состава волокон;
- сокращение времени окисления волокна на воздухе и в процессе ступенчатого подъема температуры в заданном режиме до 200°C;

-сохранение формы волокна при нагревании до температуры 200°C, которая соответствует температуре отверждения волокна.

Фрагментальный состав основного звена волокнообразующего олигоорганосилсескисилазана, модифицированного дифункциональными структурными фрагментами без концевых групп, может быть представлен следующим образом:



Волокна формовали из расплава волокнообразующего, свойства которого обеспечивают сохранение формы волокна при отверждении на воздухе в интервале 20-200 °С. При последующем пиролизе в азоте до 1200 °С форма волокна также не меняется.

Особенностью пиролиза в атмосфере азота волокон, полученных из олигоорганосилсескисилазана, отвержденных на воздухе в течение 24 часов, является формирование на поверхности волокон (образец 2) нанотрубок состава SiO_x

При этом в ИК-спектрах олигосилазанов наблюдается уменьшение полосы поглощения с частотами 1170, 3339 cm^{-1} , отнесенных к колебаниям связей N-H концевых фрагментов.

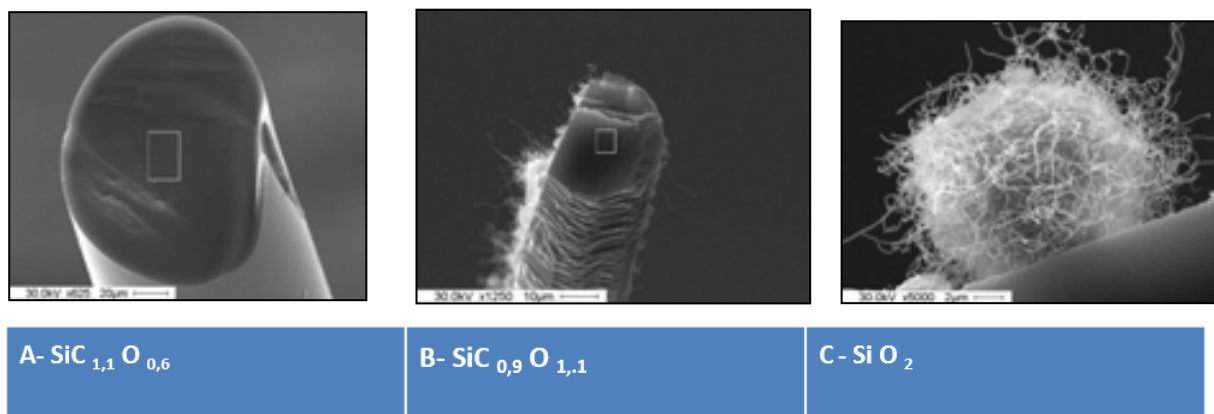


Рисунок 10 - Микрофотографии поверхности волокна и их состав: А- поперечный срез (образец 1); В,С – состав и морфология поперечного среза волокна и поверхности, модифицированной нанотрубками (образец 2); С- морфология и состав нанотрубок SiO_x .

В случае получения волокнообразующих олигосилазанов с повышенной окислительной стабильностью наблюдается отсутствие различий в характере термических превращений при пиролизе на воздухе и в инертной атмосфере (рисунок 11). Выход неорганического остатка (ВНО) составляет как в азоте, так и на воздухе около 75 мас. %.

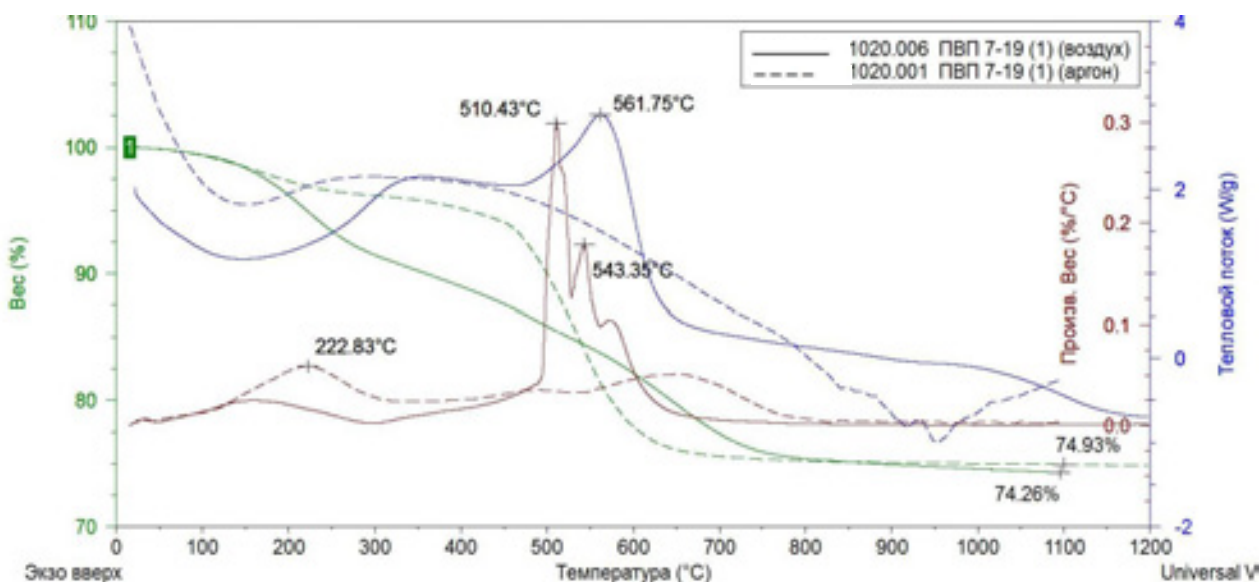
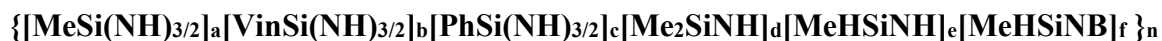


Рисунок 11 - Термогравиметрические кривые «Полисилазана ПВП-1» на воздухе и в аргоне

Фрагментальный состав элементарного звена оптимального образца «Полисилазана ПВП-1» без концевых звеньев оптимального образца ПВП-1 имеет следующий вид:



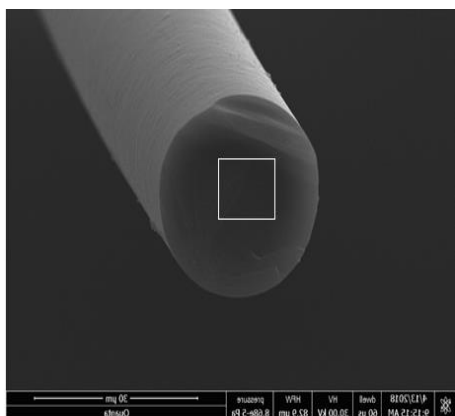
Характер молекулярно-массового распределения (ММР) олигосилазана является бимодальным. Характеристики ММР приведены в таблице 6.

Таблица 6. Характеристики молекулярно-массового распределения (M_n , M_w) волокнообразующего олигосилазана.

№ п.п.	№ партии	пики	M_w , г/моль	M_n , г/моль	$S_{\text{пл}}$ мас. %	PD
1	12	1	4275	988	88,42	4,32
		2	55	55	11,58	1

Морфологию поверхности керамических волокон, их состав исследовали методом рентгеновского микроанализа и методом SEM (рисунок 12). Сокращение времени отверждения волокон после формования из расплава на воздухе до 1,5 часа обеспечивает сохранение состава, формы волокна после отверждения и последующего пиролиза при 1200°C (рисунок 12).

В ходе испытаний образцов волокон, сформованных из расплава оптимального образца, отвержденного на воздухе и керамизованного в АО «Композит», достигнут диаметр волокон 11-12 мкм с прочностью на разрыв 1,1 ГПа, что позволяет рассматривать их в качестве альтернативы широко используемым волокнам SiC.



Element	Wt%	At%
CK	05.51	10.96
NK	07.67	13.09
OK	06.34	09.48
SiK	74.73	63.61
TK	05.75	02.87

Рисунок 12 – Микрофотография волокна, изготовленного из «Полисилазана марки ПВП-1» и результаты элементного анализа

Следует заметить, что достигнутые нами характеристики находятся в интервале максимальных значений прочности на разрыв (1,1-1,3) ГПа, полученных зарубежными исследователями [6,7,8] для волокон состава SiCN на основе олигосилазанов. Причем, максимальные прочностные характеристики наблюдаются у волокон, для отверждения которых использовали облучение электронным пучком.

Разработанная технология может быть осуществлена в промышленных масштабах с выпуском объемов, обеспечивающих все потребности

промышленности. Технологические характеристики волокнообразующих составов «Полисилазан марки ПВП-1» для волокон состава SiCN соответствуют ТУ 20.16.57-250-00209013-2018 (таблица 7).

Таблица 7 – Характеристики «Полисилазана марки ПВП-1»

№ п.п.	Наименование показателей	Требования ТУ
1	Внешний вид и механические примеси	Продукт в виде расплава от светло-желтого цвета до коричневого цвета.
2	Массовая доля нелетучих веществ, мас. %, не менее	97
3	Массовая доля азота, мас. %, не менее	15
4	Массовая доля кремния, мас. %, не менее	36
5	Температура плавления, °С, не менее	60

Экспериментальная часть.

Приготовление образцов керамики ОЭС-М для исследования термоокислительной стабильности (на воздухе).

Исследование термических превращений на воздухе в интервале температур (20-1500) °С проводили в несколько стадий. На первой стадии исходные олигоорганосилазаны отверждали при температуре 200 °С. Затем отвержденные ОЭС-М керамизовали при нагреве до 850 °С. Режим термообработки мультикерамики включал ступенчатый последовательный подъем до заданной температуры с выдержкой по одному часу при температурах (1100; 1350; 1500) °С.

Термогравиметрические исследования (ТГА, ДТА) проводили на приборе «Derivatograph-C» (МОН, Венгрия) на воздухе и в аргоне со скоростью нагревания 10°С/мин на образцах массой ~20 мг в интервале температур (20-1000) °С.

Элементный анализ. Образцы ОЭС-М растирали и отбирали навески от ~ 6,0 до 1,0 мг. В большинстве случаев для определения процентного содержания углерода, водорода, азота и золы использовали метод экспресс-

гравиметрии по Прэглу-Коршун, сжиганием навески образца в токе кислорода на автоматическом CHNS анализаторе Vario Microcube Elementar, максимальный режим сжигания 120 сек с добавкой порошка WO_3 к пробам полисилазанов. Для некоторых образцов анализ на С, Н и золы выполнялся на ручной установке с добавкой к пробам оксида свинца.

Рентгенофлюоресцентный метод использовали для определения на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС- GVM концентраций металлов и кремния в отвержденных на воздухе при 200°C образцов ОЭС– М.

Образцы записывали на ЯМР спектрометре фирмы Bruker AM-360 (рабочая частота на протонах 360,13 МГц) в дейтеробензоле при температуре 30°C . Спектры ЯМР ^{29}Si записывали с использованием импульсной программы «Inverse Gated Heteronuclear Decoupling». Для сокращения времени релаксации в растворы добавляли трис(ацетилацетонат)хрома. Задержка между импульсами составляла 10 с.

ИК-спектры записывали на ИК- Фурье спектрометре «Specord» M-80. Частоты полос поглощения основных связей олигосилазанов (ОЭС – М), (ν/cm^{-1}): 3392(N-H); 2854-2954 (C-H); 2137 cm^{-1} (Si-H); 1620 (-C=O); 1050-1080(Si-O- Si);1071 (Si-O-C, Si-C-N); 901-952

(Si-N-Si); (δ/cm^{-1}): 1255 (Si- CH_3); 996;1170 (Si-NH); 743-797 (Si-O- Si-);

Морфологию поверхности образцов керамики исследовали на сканирующем электронном микроскопе Quanta 250, атомарный состав поверхности образцов определяли на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM505, оборудованном детектором SAPHIRESi (Li) типа SEM10, регистрирующим элементы с порядковыми номерами от В и выше.

Кинематическую вязкость продукта определяли по ГОСТу-33768 на вискозиметрах ВПЖ-2 (ГОСТ 10028) с диаметром капилляров 0,99 или 1,31 при температуре $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Взаимодействие олигосилазанов ОЭС–М с поверхностью углеродного материала определяли по краевому углу смачивания (КУС) на приборе ОСА 15 Pro.

Физики-механические характеристики определяли на испытательной машине серии Instron 5942.

Получение волокнообразующих полисилазанов для волокон состава-SiCN.

Выводы

Разработанные керамообразующие высокотермостойкие окислительностойкие составы расширяют ассортимент перспективных полисилазанов, используемых в различных направлениях: керамообразующие полисилазаны для тугоплавких керамических матриц, волокнообразующих составов и покрытий.

Впервые на базе дешевого и легкодоступного отечественного сырья в АО «ГНИИХТЭОС» разработаны волокнообразующие полисилазаны, как товарные продукты. Разработанная технология может быть осуществлена в промышленных масштабах с выпуском объемов, обеспечивающих все потребности промышленности.

Список литературы:

1 О.Г. Рыжова, А.Н. Поливанов, И.А. Тимофеев. Полиорганосилазаны - настоящее и будущее // Все материалы. Энциклопедический справочник 2010, №10, С. 47-56.

2. О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, Предкерамические олигоборсилазаны для получения борнитридокремниевой нанокерамики. //Наноматериалы и нанотехнологии 2012, №2 с. 37-46

3. Тимофеев П.А., Резник С.В., Тимофеев И.А. Исследование возможности получения углерод-керамических композиционных материалов

методом жидкофазной пропитки углеродного каркаса полимерными прекурсорами. Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 1 . Т.137. С. 26-29.

4. И.А. Тимофеев; Е.А. Богачев; О.Г. Рыжова; С.В Соколов. П.А. Тимофеев; С.В. Жукова; Е.С. Сафонова. Способ получения многофункциональных керамоматричных композиционных материалов: пат. 2603330 С2 Рос. Федерация. № 2015108788/03; заявл. 2015.03.13; опубл. 2016.11.27, Бюл. № 33.

5. О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, К.Н. Герасимов, П.А. Тимофеев, А.О. Куришев, А.Я. Якимова, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, М.Г. Кузнецова, Известия АН Серия химическая, 2020, № 8, с.1503-1510.

6. O. G. Ryzhova, P. A. Storozhenko, K. N. Gerasimov, P. A. Timofeev, A. O. Kurishev, A. Y. Yakimova, A. I. Drachev, I. A. Timofeev, M. G. Kuznetsova// Thermal oxidative stability of yttrium containing oligomeric silazanes with organoelement substituents and multiceramics on their basis .Russian Chemical Bulletin, International Edition.2020, Vol. 69, No. 8, pp. 1—8.

7. Flores O., Bordia R., Nestler D. Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status. // Advanced Engineering Materials. 2014. Vol. 16. N. 6. P. 621-636.

8. Flores O., Bordia R., Bernard S. Processing and characterization of large diameter ceramic SiCN monofilaments from commercial oligosilazanes. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 107001-107011.

9. Flores O., Schmalz T., Krenkel W., Heymann L. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. // J. Mater. Chem. A. 2013.

УДК 666.9-16

Синтез, структура и свойства высокотемпературной бесщелочной алюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной диоксидом циркония

Чайникова А.С., к.т.н.; Щеголева Н.Е., к.т.н.; Ковалева В.С.;
Беляченков И.О.; Качаев А.А.; Журавлева П.Л.; Житнюк С.В., к.т.н

anna-chanikova@mail.ru

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

Аннотация:

С применением золь-гель метода синтезирована стеклокерамика на основе составов систем $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($R = Sr, Ba$), модифицированная добавкой оксида циркония в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия. Установлено, что введение тугоплавкого оксида интенсифицирует спекание стеклокерамики, приводит к снижению температуры начала кристаллизации гелей, повышению прочности и критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{IC}) стеклокерамики. Показано, что увеличение значение K_{IC} при введении ZrO_2 реализуется за счет действия механизма трансформационного упрочнения. При этом показано, что введение стабилизирующего оксида иттрия затрудняет мартенситный переход тетрагональной формы ZrO_2 в моноклинную. Синтезированная стеклокерамика характеризуется стабильностью структуры и фазового состава в условиях воздействия высоких температур.

Ключевые слова:

композиционные материалы, Sr-анортит, стеклокерамика, золь-гель

Развитие современного авиационного материаловедения невозможно без разработки новых высокотемпературных керамических и стеклокерамических композиционных материалов, перспективных для изготовления теплонагруженных элементов конструкций авиационной техники нового поколения. Наиболее перспективными в этом отношении являются стронций- и барийалюмосиликатные стеклокерамические материалы (SAS и BAS, соответственно) на основе кристаллических фаз: моноклинного стронциевого анортита ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и моноцельзиана ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), характеризующихся уникальным сочетанием малого веса, высоких температур плавления (1650°C и 1760°C , соответственно), низких значений ТКЛР, высокой стойкости к влаге и химической стойкости [1, 2]. Однако внедрение данных материалов ограничено ввиду их низкой трещиностойкости (критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{1C} < 2,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), для повышения которой перспективно армирование стеклокерамики тугоплавкими наполнителями.

Учитывая высокотемпературное применение стеклокерамики большой интерес представляет ее армирование частицами оксида циркония, характеризующегося высокой температурой плавления и способностью осуществлять локальный мартенситный фазовый переход из тетрагональной в моноклинную фазу под действием растягивающих напряжений в области микроконцентраторов (микротрещин, пор и др.), что сопровождается развитием сдвиговых и объемных деформаций, обеспечивающих релаксацию напряжений и смыкание поверхности трещин. Данный эффект получил название трансформационного упрочнения [3, 4, 5].

Наиболее перспективным способом получения модифицированной стеклокерамики является золь-гель метод [6], который позволяет обеспечить равномерное распределение компонентов по объему материалов и формирование армирующих частиц ZrO_2 , распределенных в объеме матрицы стеклокерамики, непосредственно в процессе синтеза материала, то есть «in-situ». Достигнутая

таким образом высокая однородность микроструктуры способствует достижению высоких значений физико-механических свойств стеклокерамики.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния модифицирующего оксида циркония на процессы гелеобразования, фазообразования, спекания, структуру и свойства SAS и BAS стеклокерамики, полученной золь-гель методом.

Для синтеза стеклокерамики использовали составы стронций- и барийалюмосиликатной стеклокерамики с добавками ZrO_2 до 15 масс.% в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия.

Исходные растворы готовили путем последовательного добавления компонентов. Изучение кинетических кривых изменения вязкости золь-гель растворов в процессе гелирования показало, что введение оксида циркония в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия способствует повышению скорости гидролиза и конденсации в процессе гелеобразования растворов, что ведет к сокращению времени их гелирования (рис. 1), однако с увеличением концентрации ZrO_2 время гелирования увеличивается.

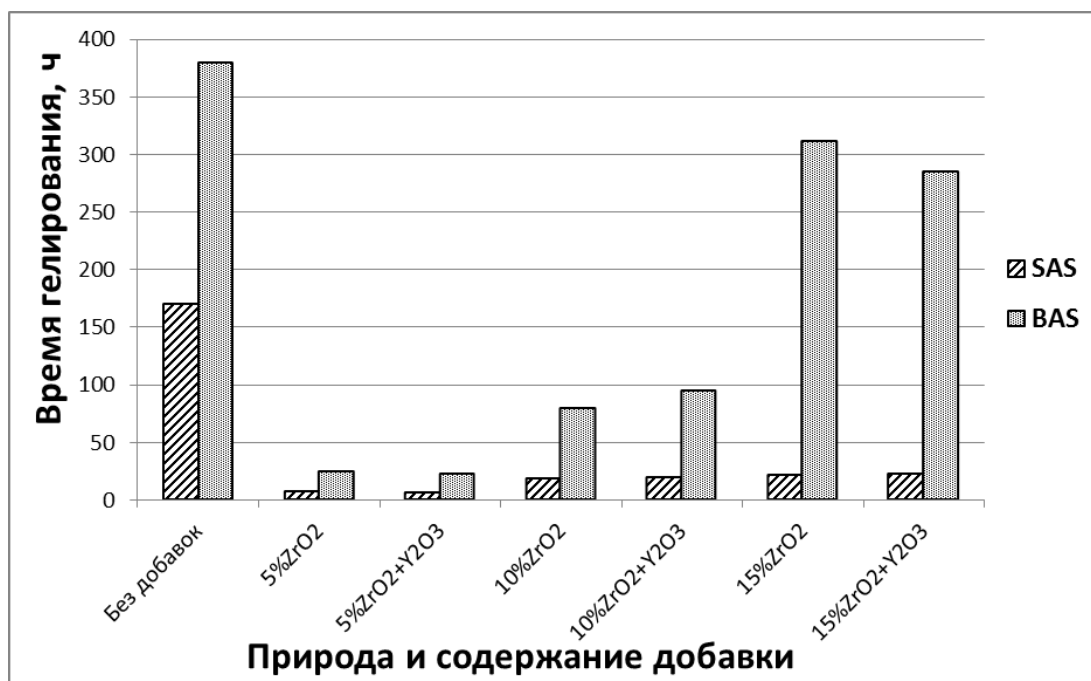
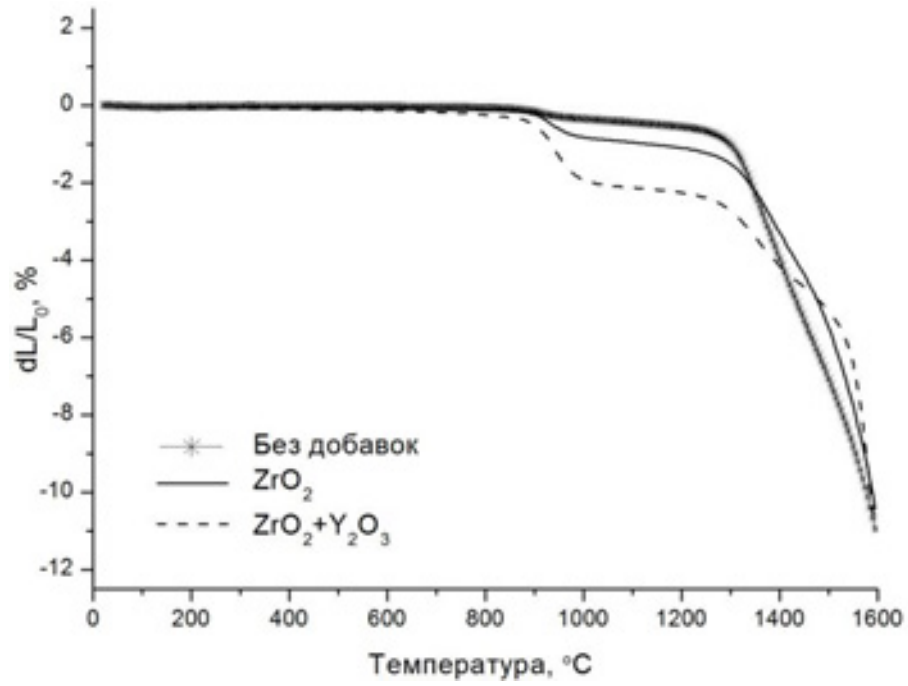


Рисунок 1 – Зависимость времени гелирования растворов от содержания модифицирующего оксида циркония в присутствии и без оксида иттрия

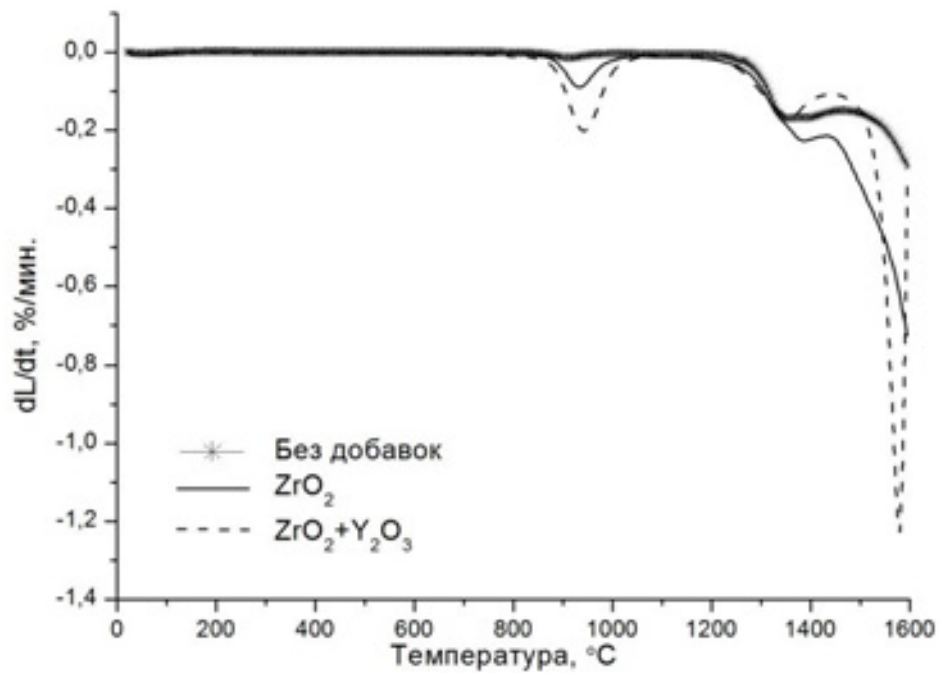
Изучение процессов фазообразования, протекающих при высокотемпературной обработке высушенных гелей, проводили путем сопоставления данных их ДСК/ТГ и рентгено-фазового анализа. Было установлено, что при термообработке высушенных гелей вплоть до температур порядка 800°C происходит удаление из них кристаллогидратной воды и растворителя, а также разложение неорганических прекурсоров, используемых при синтезе, что сопровождается значительными потерями массы – порядка 45%. Введение модифицирующих оксидов не оказывает влияния на температурные интервалы протекания данных процессов.

С повышением температуры начинается кристаллизация гелей. Установлено, что процесс фазообразования стеклокерамики систем SAS и BAS, синтезированной золь-гель методом, имеет сложный характер. Кристаллизация происходит путем фазовых превращений силикатов стронция и бария в гексагональную и моноклинную формы стронциевого анортита и цельзиана. Введение оксида циркония не приводит к изменению последовательности образования кристаллических фаз, однако способствует снижению температуры начала кристаллизации SAS стеклокерамики. Введение Y_2O_3 приводит к снижению температуры фазового перехода гексагональной формы стронциевого анортита в моноклинную.

Изучение кривых непрерывной линейной усадки образцов и ее скорости в процессе нагрева показало, что интенсивное спекание образцов начинается при температурах порядка 1300°C. Установлено, что с введением оксида циркония в стеклокерамику системы SAS наблюдается снижение общей усадки образцов, однако максимальная скорость уплотнения увеличивается (рис. 2). Введение стабилизирующего оксида иттрия способствует усилению данного эффекта. Введение оксида циркония в стеклокерамику системы BAS приводит к интенсификации процесса спекания – усадка, достигаемая в ходе уплотнения, увеличивается до ~ 1,7 раза (рис. 3).



а



б

Рисунок 2 – Кривые непрерывной линейной усадки (а) и ее скорости (б) в процессе нагрева образцов системы SAS, содержащих 10 мас.% добавок

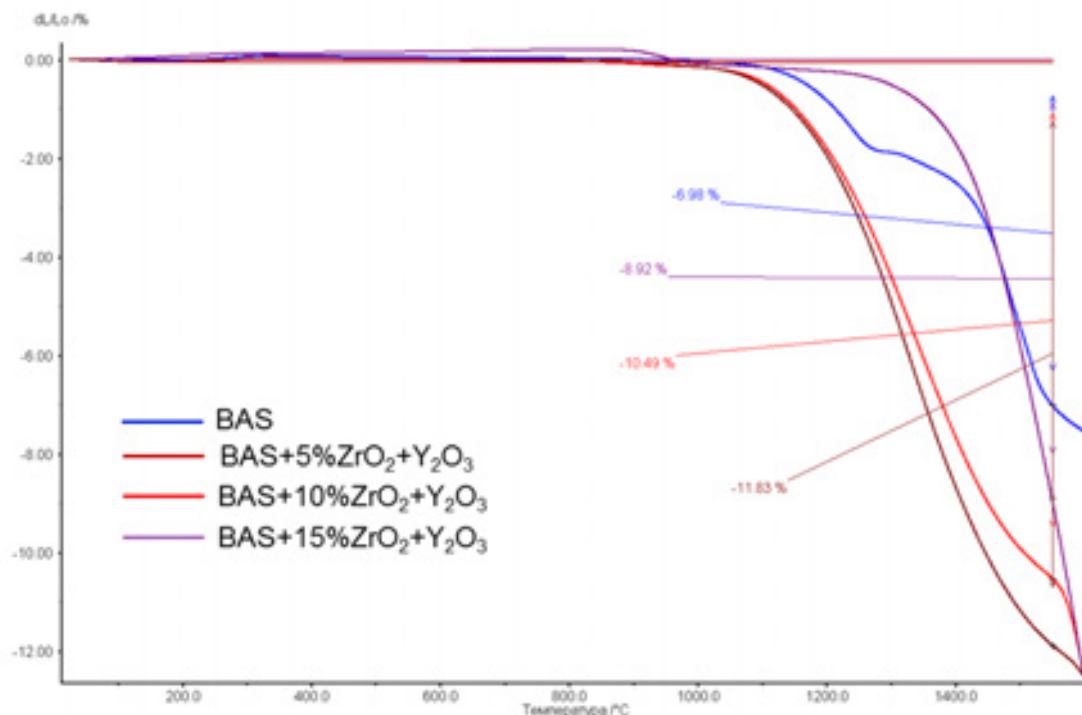


Рисунок 3 – Кривые непрерывной линейной усадки в процессе нагрева образцов составов BAS, содержащих оксиды циркония и иттрия

Основываясь на данных высокотемпературной дилатометрии, был осуществлен обжиг образцов и изучена их открытая пористость, микроструктура, фазовый состав и трещиностойкость. Независимо от присутствия добавок пористость всех образцов составила менее 1 %.

Изучение сколов образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что все синтезированные материалы характеризуются однородной микроструктурой с наличием зерен оксида циркония с размерами на уровне единиц микрометра, распределенных в стеклокерамической матрице. В образцах присутствует незначительное количество пор с размерами порядка 1-5 мкм.

На рисунке 4 представлена характерная микроструктура модифицированной стеклокерамики на примере образца системы SAS, содержащих оксид циркония в сочетании с оксидом иттрия. Было установлено, что применение золь-гель метода позволило обеспечить равномерное распределение частиц ZrO₂ в объеме стеклокерамики. Оксид иттрия при этом

сконцентрирован вблизи оксида циркония, что свидетельствует о его действии как стабилизатора тетрагональной формы ZrO_2 .

Изучение полученных образцов методом РФА показало, что преобладающей фазой в образцах системы SAS является моноклинный стронциевый анортит. Для стеклокерамики системы BAS в качестве преобладающей фазы наблюдается присутствие моноклинной формы цельзиана, а также следов гексацельзиана.

Независимо от наличия оксида иттрия, ZrO_2 присутствует в образцах преимущественно в тетрагональной форме ($t-ZrO_2$). Моноклинная фаза оксида циркония ($m-ZrO_2$) содержится во всех образцах в незначительном количестве. Это свидетельствует о том, что окружение стеклокерамической матрицей, так же как и введение оксида иттрия, способствует стабилизации $t-ZrO_2$. Однако результаты расчета содержания кристаллических фаз в образцах с применением метода Ритвельда [7] показали, что присутствие оксида иттрия приводит к повышению содержания тетрагональной модификации ZrO_2 по отношению к моноклинной. Так, для образцов системы SAS с добавкой 15 мас.% ZrO_2 соотношение между содержанием тетрагональной и моноклинной форм оксида циркония повышается в 2,3 раза при введении Y_2O_3 .

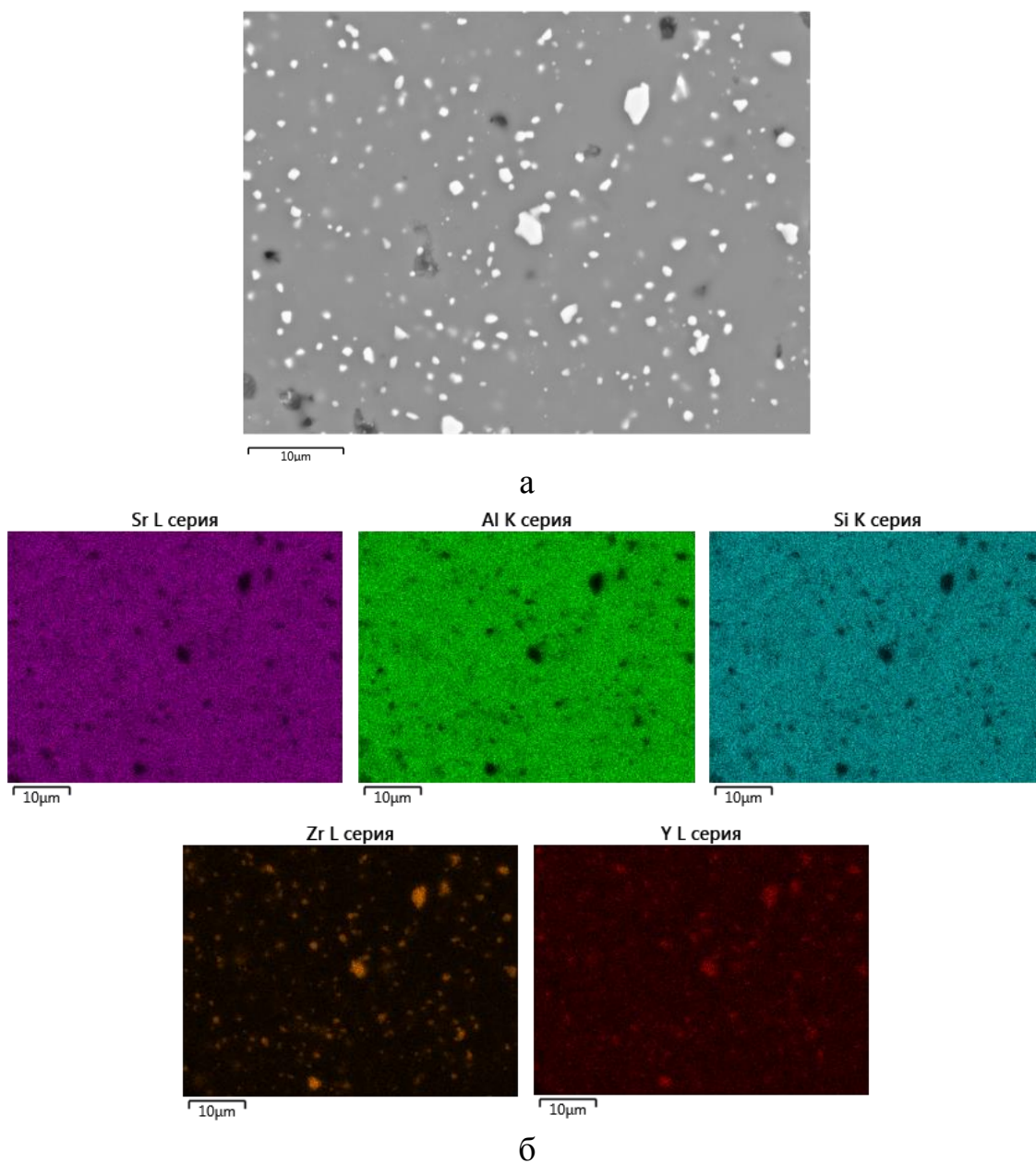


Рисунок 4 – Результаты СЭМ (а) и сканирования по площади методом электронно-зондового микроанализа (б, Sr – розовый, Al – зеленый, Si – голубой, Zr – оранжевый, Y – красный) образца стеклокерамики SAS, содержащего 10 мас.% ZrO_2 в сочетании с оксидом иттрия

Установлено, что BAS стеклокерамика характеризуется более высокой прочностью при изгибе ((120±10) МПа), чем SAS ((90±10) МПа). При введении оксидов-модификаторов в SAS стеклокерамику прочность изменяется не значительно. Для образцов системы BAS прочность при изгибе

снижается при введении 5 мас.% добавок и увеличивается при введении 10 мас.% ZrO_2 , в присутствии и без оксида иттрия.

Повышенная прочность BAS стеклокерамики, содержащей 10 мас.% ZrO_2 в присутствии и без оксида иттрия, может быть обусловлена тем, что при таком соотношении оксидов достигается минимальное содержание остаточной стеклофазы в образцах. Модификация же 5 мас.% добавок, вероятно, приводит к образованию эвтектик и увеличению количества остаточной стеклофазы в стеклокерамике, что вызывает некоторое снижение прочности.

Определение трещиностойкости образцов проводили с применением метода индентирования по методике, описанной в работе [8]. Значение K_{IC} рассчитывали по следующей формуле:

$$K_{IC} = 0.035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \left(\frac{H_V}{E\Phi}\right)^{-2/5} \left(\frac{H_V a^{1/2}}{\Phi}\right).$$

Установлено, что K_{IC} исходной SAS и BAS стеклокерамики составляют $(1,2 \pm 0,2)$ МПа·м^{1/2} и $(1,3 \pm 0,2)$ МПа·м^{1/2}, соответственно, и монотонно увеличиваются с повышением концентрации добавок ZrO_2 . Так, при введении 15 мас.% ZrO_2 K_{IC} увеличивается в 2,3 раза – для образцов стеклокерамики SAS, и в 2,4 раза – для образцов стеклокерамики BAS.

Установлено, что повышение трещиностойкости образцов при введении оксида циркония обусловлено действием механизма трансформационного упрочнения, что подтверждено результатами качественного и количественного РФА поверхности образцов до и после приложения нагрузки. Так, показано, что для SAS и BAS стеклокерамики соотношение содержания тетрагональной и моноклинной фаз $t-ZrO_2/m-ZrO_2$ (t/m) после приложения нагрузки снижается на 51-71 % и 53-74 %, соответственно, что свидетельствует о фазовом переходе $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$. При этом степень снижения t/m коррелирует со значением K_{IC} , содержанием и природой добавок. Показано, что введение стабилизирующего оксида иттрия затрудняет мартенситный переход $t \rightarrow m-ZrO_2$.

Установлено, что независимо от природы и содержания добавок все образцы стеклокерамики характеризуется стабильностью структуры и фазового состава в условиях воздействия высоких температур, о чем свидетельствует отсутствие перегибов на дилатометрических кривых образцов вплоть до температуры начала деформации под собственным весом (рис. 5). Это обусловлено преобладанием в их фазовом составе высокотемпературных форм моноклинного стронциевого анортита и моноцельзиана. ТКЛР стеклокерамики варьируется в пределах $(4,34-5,48) \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ и с повышением концентрации добавок увеличивается. Однако в случае системы SAS значения ТКЛР модифицированных образцов находятся выше ТКЛР исходной стеклокерамики, а в случае системы BAS – ниже, чем ТКЛР стеклокерамики без добавок.

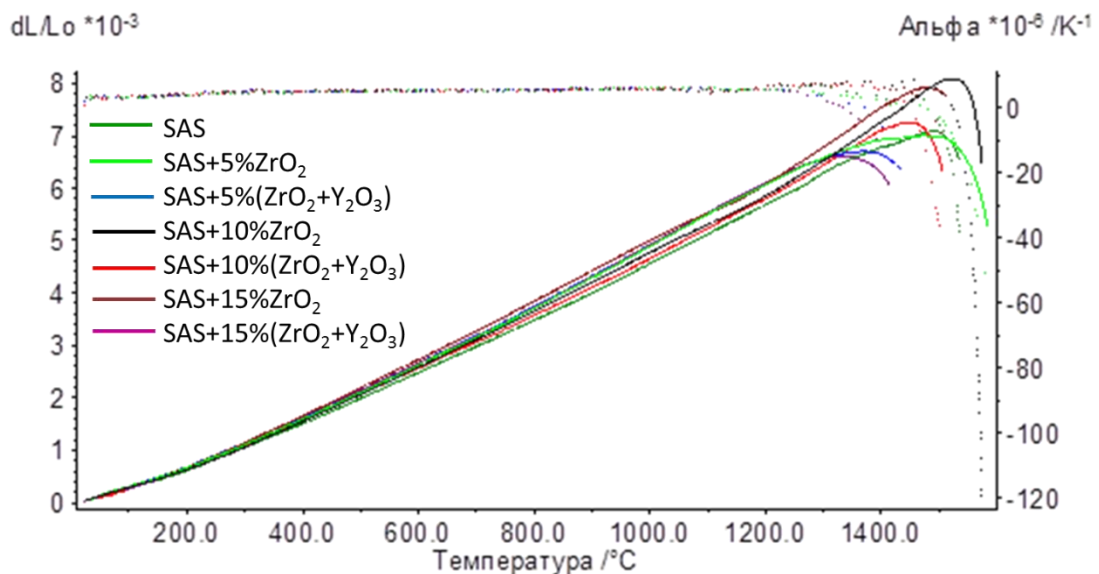


Рисунок 5 – Кривые изменения линейных размеров образцов ($dL/L_0 \cdot 10^{-3}$, сплошные линии) и ТКЛР (Альфа $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, пунктирные линии) стронцийалюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной добавками оксида циркония в присутствии и без оксида иттрия

Таким образом, в результате проделанной работы изучено влияния модифицирующего оксида циркония на процессы гелеобразования, фазообразования, спекания, структуру и свойства SAS и BAS стеклокерамики, полученной золь-гель методом.

Установлено, что введение оксида циркония в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия способствует повышению скорости гидролиза и конденсации в процессе гелеобразования растворов, что ведет к сокращению времени их гелирования, однако с увеличением концентрации ZrO_2 время гелирования увеличивается.

Показано, что процесс кристаллизации стеклокерамики носит сложный характер. Образование моноклинного стронциевого анортита и моноцельзиана происходит путем последовательных фазовых превращений силикатов стронция и бария в гексагональную и моноклинную формы стронциевого анортита и цельзиана. Введение оксида циркония не приводит к изменению последовательности образования кристаллических фаз, однако способствует снижению температуры начала кристаллизации SAS стеклокерамики. Введение Y_2O_3 приводит к снижению температуры фазового перехода гексагональной формы стронциевого анортита в моноклинную.

Установлено, что с введением оксида циркония в стеклокерамику системы SAS наблюдается снижение общей усадки образцов в процессе спекания, однако максимальная скорость уплотнения увеличивается. Введение стабилизирующего оксида иттрия способствует усилению данного эффекта. Введение оксида циркония в стеклокерамику системы BAS приводит к интенсификации процесса спекания – усадка, достигаемая в ходе уплотнения, увеличивается до $\sim 1,7$ раза.

Применение золь-гель метода позволило обеспечить равномерное распределение частиц ZrO_2 в объеме стеклокерамики. Оксид иттрия при этом сконцентрирован вблизи оксида циркония, что свидетельствует о его действии как стабилизатора тетрагональной формы ZrO_2 .

Преобладающей фазой в образцах системы SAS является моноклинный стронциевый анортит. Для стеклокерамики системы BAS в качестве преобладающей фазы наблюдается присутствие моноклинной формы цельзиана, а также следов гексацельзиана. Независимо от наличия оксида иттрия, ZrO_2 присутствует в образцах преимущественно в тетрагональной форме ($t-ZrO_2$).

Установлено, что достижение равномерной микроструктуры синтезированных материалов в сочетании с присутствием в их фазовом составе преимущественно моноклинного стронциевого анортита, моноцельзиана и тетрагонального оксида циркония позволило достичь повышенных значений их трещиностойкости. С повышением концентрации модифицирующего оксида циркония наблюдается повышение критического коэффициента интенсивности стеклокерамики, что обусловлено действием механизма трансформационного упрочнения. Так, при введении 15 мас.% $ZrO_2 K_{1C}$ исходной стеклокерамики увеличивается в 2,3 раза – для образцов системы SAS, и в 2,4 раза – для образцов системы BAS.

Показано, что независимо от природы и содержания добавок все образцы стеклокерамики характеризуется повышенной прочностью при изгибе, стабильностью структуры и фазового состава в условиях воздействия высоких температур, что делает их перспективными для применения при изготовлении теплонагруженных элементов конструкций радиотехнического назначения для авиационной техники.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00325).

Список литературы

1. Beall G.H. Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates // J. of the European Ceramic Society, 2009. No. 29. P. 1211 – 1219.

2. Sung Y.M., Kim S. Sintering and crystallization of off-stoichiometric $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses // J. of Materials Science, 2000. No. 35. P. 4293 – 4299.
3. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc., 2000. Vol. 83. P. 461 – 487.
4. Evans A.G., Cannon R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformation. Overview № 48 // Acta Metall, 1986. Vol. 34. No. 5. P. 761 – 800.
5. Sridharan S., Tomozawa M. Toughening of glass-ceramics by both transformable and transformed zirconia // Journal of Non-crystalline Solids, 1995. Vol. 182. P. 262-270.
6. Гращенков Д.В., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е. и др. Высокотемпературный стеклокристаллический материал барийалюмосиликатного состава, полученный с применением золь-гель синтеза, и композиционные материалы на его основе // Авиационные материалы и технологии, 2017. № S. С. 290 – 305. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-290-305.
7. Rietveld H.M. The Rietveld Method: a retrospection // Z. Kristallogr., 2010. Vol. 225. P. 545-547.
8. Niihara K., Marshall M., Hasselmann D.P.H. Evolution of K_{IC} brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios// J. Mater. Sci. Lett., 1982. Vol.1. No. 1. P. 13-16.

УДК 666.3/.7

Разработка композиционной наноструктурированной бронекерамики на основе корунда с повышенными прочностными и баллистическими характеристиками

Непечатов Ю.К.; Богаев А.А.; Маликова Е.В.; Бандин А.Е.

ООО «Нанокерамикс»

Аннотация:

В работе рассматриваются вопросы создания композиционной наноструктурированной бронекерамики на основе корунда и технологии получения керамического материала с высокими прочностными характеристиками для изготовления керамических бронезащитных элементов и износостойких изделий.

Исследованы и представлены результаты влияния добавок нановолокон из оксида алюминия на свойства броневой керамики из корунда. Показано, что введение таких нановолокон в количестве от 0,1 до 0,5 мас.% приводит к повышению трещиностойкости и прочности на изгиб при сохранении плотности, твердости и прочности на сжатие. Использование алюмооксидных нановолокон позволило получить материал, который можно применять в изделиях конструкционной и броневой керамики.

В шихту на основе оксида алюминия вводят минерализующую добавку, состоящую из эвтектической добавки системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, оксида магния и оксида иттрия, и нановолокна оксида алюминия в следующем соотношении, мас.%: глинозем (Al_2O_3) 97,5-98,2; эвтектическая добавка 0,9-1,0; оксид магния (MgO) 0,4-0,8; оксид иттрия (Y_2O_3) 0,1-0,3; нановолокна оксида алюминия (Al_2O_3) 0,1-0,5. Для получения эвтектической добавки смешивают глинозем, оксид кремния и оксид магния, затем проводят термообработку при температуре $1280 \pm 20^\circ C$. Спек измельчают, затем смешивают глинозем, эвтектическую добавку, оксиды магния и иттрия, нановолокна оксида алюминия 0,1-0,5 мас.%, предварительно диспергированные с использованием ультразвука методом мокрого помола в водной среде, после чего получают пресс-порошок методом распылительной сушки. Прессуют изделия и обжигают в камерной печи при температуре $1610-1650^\circ C$ с выдержкой 1-2 ч. За счет введения нановолокон оксида алюминия достигается повышение баллистических характеристик и снижение температуры спекания керамического материала.

Ключевые слова:

бронекерамика, корундовая керамика

Введение

Эффективность и боеспособность современных технических средств вооружения и сохранения личного состава в значительной степени определяются уровнем применяемой броневой защиты, которая, в свою очередь, зависит от качества и экономической доступности используемых для этих целей материалов.

Защита от повреждений в результате нанесения баллистического удара перемещающимися на большой скорости объектами, такими как пули и снаряды, является одной из главных задач, требующей решения в военных и гражданских условиях. В основном, в комплектах гибридной защиты для транспортных средств и бронежилетов используются керамические материалы с наружной стороны системы, а с внутренней или обратной стороны плиты мягкий металл или композит. Керамика предназначена для притупления острого наконечника пули и её разрушения на фрагменты, тогда как материал-уплотнитель, помещаемый с внутренней стороны бронекомплекта, должен поглощать остаточную энергию разрушаемой пули и фрагментов треснувшей керамической плиты. Одним из преимуществ использования керамики по сравнению с другими материалами, такими как сталь и алюминий, является возможность разработки значительно облегчённых систем гибридной бронезащиты. За счёт сокращения нагрузки на транспортное средство или солдата увеличивается их манёвренность.

Корундовая керамика в настоящее время является одним из распространенных видов броневой защиты, поскольку обладает хорошим сочетанием целевых свойств (плотностью, твердостью, прочностью и трещиностойкостью).

С учетом специфических и постоянно возрастающих требований к целевым свойствам бронематериалов необходима разработка корундовой керамики с повышенным уровнем физико-механических характеристик, базирующегося на формировании мелкокристаллической, равномерно-

зернистой ее структуры, и конкурентоспособной масштабной технологии получения высококачественных бронезащитных элементов различной конфигурации.

Наиболее эффективным приемом регулирования свойств керамики является традиционный метод - модифицирование малыми добавками, перспективными в отношении снижения температуры спекания и регулирования микроструктуры керамики. При этом важным является использование различных технологических приемов введения добавок (в виде солей, оксидов, растворов солей) на различных операциях [1, 2]. При этом увеличивается их прочностные характеристики, увеличивается плотность и, соответственно, уменьшается их пористость. Известно, что некогерентные включения в матрице могут быть источниками, эмитирующими дислокации, которые при деформации пересекают первоначальные плоскости скольжения и вызывают дополнительное упрочнение матрицы.

Снижение температуры спекания может быть достигнуто за счет одновременного использования нескольких оксидов - модификаторов. [3].

В последнее время обращают большое внимание на достаточно масштабное развитие технологии получения нанопорошков, которые используют в виде супертонких добавок для изготовления нанокерамических материалов. Решение проблем повышения прочности материала на основе Al_2O_3 в настоящее время связывают с понижением технологических микронапряжений путем сохранения размера зерна в нанодиапазоне [4]. Весьма перспективным представляется добавка наночастиц в количестве 2-5% к традиционным керамическим массам, в первую очередь, в качестве модифицирующих добавок. Причём, применять можно наночастицы не только продуктов, но и прекурсоров, например, металлов, которые при обжиге в окислительной среде перейдут в оксиды [5].

Как известно, наночастицы имеют более низкую температуру плавления, а содержащиеся в них атомы из-за ослабленных химических

связей при более низких температурах начинают участвовать в процессах массопереноса, происходящих при спекании керамики. Получаемое при этом снижение температуры обжига и повышение качества керамических изделий вполне может оказаться экономически выгодным.

Современными исследованиями показано [6,7], что свойства корундовой керамики можно улучшить при введении незначительного количества нанодисперсного порошка. Влияние добавок нанопорошков оксида алюминия, оксида циркония в порошки А1203, имеющие обычную для керамической технологии дисперсность, на технологические параметры горячего прессования и физико-механические свойства получаемых керамических материалов рассмотрены в работе [8]. Применение добавок позволяет обеспечить равномерную кристаллизацию, ограничить рекристаллизацию и, следовательно, повысить механическую прочность и улучшить другие эксплуатационные показатели; в частности, предел прочности при трехточечном изгибе такой керамики может достигать 500 МПа и выше, что подтверждено в работе [9].

Несмотря на то, что к настоящему времени разработано большое количество составов и технологий получения корундовой керамики, основными ее недостатками остаются низкая прочность, трещиностойкость и пулестойкость, а также высокая температура обжига изделий (1700-1800⁰С), поэтому общая тенденция по созданию бронекерамики на основе корунда состоит в дальнейшем повышении прочностных и баллистических характеристик и снижению температуры спекания корундовой керамики, используемой для бронезащиты. Решение этих вопросов является актуальными и приоритетными целями данной работы.

Результаты собственных исследований свидетельствуют, что корундовая керамика с высоким уровнем баллистических характеристик и уменьшенными энергозатратами может быть получена на основе

высококачественного, мелкодисперсного глинозема (содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас. %) и комплексных добавок, включающих в состав низкотемпературную эвтектическую смесь и малые добавки оксидов магния, иттрия, титана, циркония. Применение малых добавок с эвтектическими смесями в составах корундовой керамики на основе высококачественного глинозема обеспечивает условия для формирования равнозернистой, плотной структуры материала и придания ему высокого уровня физико-механических свойств вследствие направленного действия каждого компонента добавки на физико-химические процессы фазообразования кристаллической матрицы [10].

Целью работы является снижение температуры спекания, повышение плотности прочности, твердости, трещиностойкости и баллистических характеристик керамического материала, для чего необходимо изготовить образцы бронекерамики, армированной эвтектической добавкой системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, оксидом магния, оксидом иттрия и нановолокнами оксида алюминия, установление влияния введенных нановолокон оксида алюминия и микроструктуры полученной керамики на прочностные и баллистические характеристики композиционного наноструктурированного материала. В качестве основы для изготовления образцов бронекерамики был использован известный состав шихты на основе оксида алюминия с эвтектической добавкой системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, оксидов иттрия и магния [11], свойства керамики, полученные из которой, отвечают требованиям, предъявляемым к броневым керамическим материалам.

Материалы и методы исследования

Для изготовления композиционной наноструктурированной бронекерамики в качестве исходного сырья использовали шихту, приготовленную в соответствии с патентом [11], на основе глинозема Almatiss ST1200SG (Германия), в которую вводили эвтектическую добавку системы

MgO-Al₂O₃-SiO₂, оксиды магния, иттрия и нановолокна оксида алюминия (α -Al₂O₃) фирмы «Neoker» (Испания).

Размер частиц используемых материалов определяли с помощью лазерного анализатора Analisette 22 Micro Tec (Fritsch).

Определение массовой доли оксида алюминия в диапазоне (95-100) % в составе керамических материалов проводили рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ARL Perform'X 2500W.

Кажущуюся плотность, водопоглощение и пористость определяли с использованием метода гидростатического взвешивания по ГОСТ 2409. Для определения кажущейся плотности отбиралась выборка из 10 бронеплиток. Результатом определения кажущейся плотности бронеплитки являлось среднеарифметическое значение по результатам измерений выборки.

Измерение микротвёрдости проводили в соответствии с ГОСТ 9450-76 вдавливанием по методу восстановленного отпечатка четырёхгранной пирамидой с квадратным основанием под действием, приложенной к алмазному наконечнику нагрузки в течение определённого времени. После удаления нагрузки и измерения параметров полученного отпечатка, микротвёрдость определяли по формулам, приведённым в ГОСТ 9450-76.

Вязкость разрушения (трещиностойкость) определялась на стандартных образцах (балках) размерами 50x4x3 мм, изготовленных из бронеплиток с нановолокнами, путём проведения испытания на изгиб по трехточечной методике при помощи разрывной машины Instron 5882. Образцы помещались на опоры испытательного стенда поверхностью, имеющей продольный разрез, вниз. Нагрузка подавалась на поверхность образца шириной 3 мм, не имеющей надреза, вдоль линии, перпендикулярной к длинной оси образца по центру. Скорость опускания нагружающего элемента составляла 0,5 мм/мин. Разрушающая нагрузка фиксировалась специальными программами с точностью до 0,001Н. Для

каждого образца трещиностойкость, K_{Ic} , определяли по формуле для трёхточечного изгиба, приведённой в работе [12].

Высокопрочная бронекерамика используется в условиях, сопряжённых с интенсивными ударными воздействиями, поэтому для оценки сопротивления высокоскоростному деформированию и разрушению в условиях высокоскоростного удара важно знать скорость распространения в керамике звуковой волны, поскольку она позволяет определить модуль упругости (жёсткость) и предполагаемую устойчивость против ударных волн, возникших в результате сверхбыстрых ударных воздействий. Измерение продольной скорости распространения звуковых волн проводилось ультразвуковым методом с применением ультразвуковой дефектоскопической системы Socamate 7100 на режимах УЗ-преобразователей, чувствительных к наличию дефектов внутренней структуры керамики (микротрещины, микропористость, посторонние включения и др.) по специальной разработанной методике с использованием двух стержней с тщательно отполированными и притёртыми плоскостями торцов. С помощью этих стержней формировалась стационарная акустическая волна, которая затем входила в измеряемый образец. На нижнем торце длинного стержня, закреплённого в вертикальном положении, устанавливался излучатель ультразвукового импульса, а второй короткий стержень с идентичным пьезопреобразователем, установленным на его верхнем торце, принимал ультразвуковой импульс, прошедший через оба стержня. Исследуемый образец в виде бронеплитки с отшлифованными поверхностями помещался между торцами стержней, что приводило к увеличению времени пробега ультразвукового импульса за счёт его прохождения через исследуемый образец.

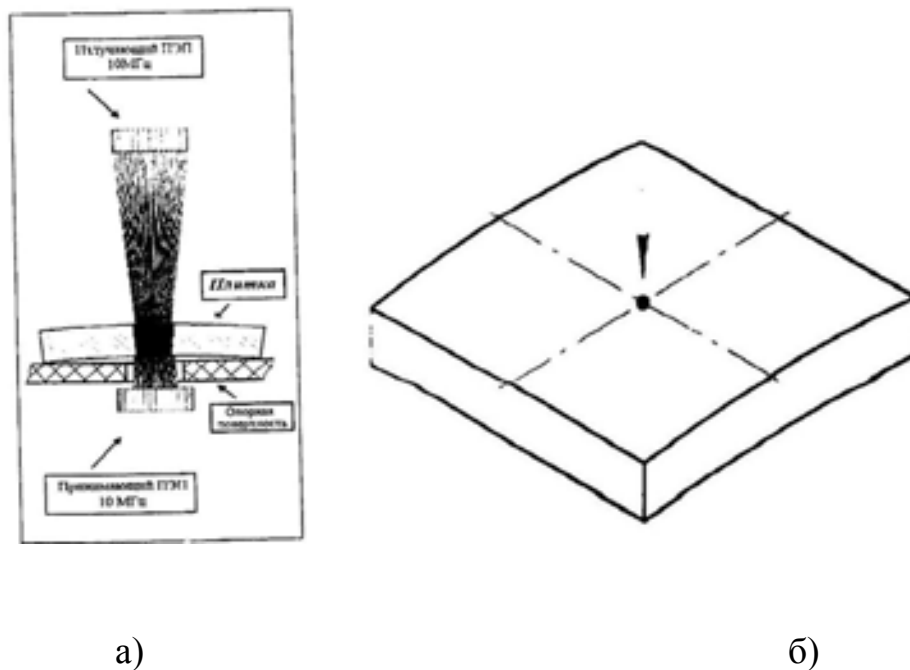


Рисунок 1 - Схема измерения продольной скорости звука (а) и точка контроля показателя продольной скорости звука по бронеплитке (б)

Измерения проводили на верхней поверхности плитки, как показано на рисунке 1. Объем выборки для контроля продольной скорости звука по бронеплитке составлял 10шт. Результат вычислялся как среднеарифметическое значение результатов измерений всей выборки бронеплиток.

Испытания для оценки баллистических характеристик композиционной наноструктурированной бронекерамики проводили на образцах радиусной и плоской конфигурации тремя методами:

- на глубину проникновения снаряда (DOP тест);
- на определение баллистического предела (тест V50);
- на осколочное воздействие образцов преград с лицевым слоем из алюмооксидной керамики без нановолокон и с введенными в ее состав нановолокнами оксида алюминия

Объектами испытаний являлись плоские и радиусные элементы броневой керамики размерами 50x50 мм толщиной 8, 10 и 12 при воздействии пули БС-1 с вольфрамовым сердечником винтовки СВД калибра 7,62 мм с дистанции 15м и европейской пули Namm AP8 (НАТО).

Экспериментальная часть. Результаты

Наноструктурированную бронекерамику получали по следующей технологической схеме изготовления, представленной на рис. 2.

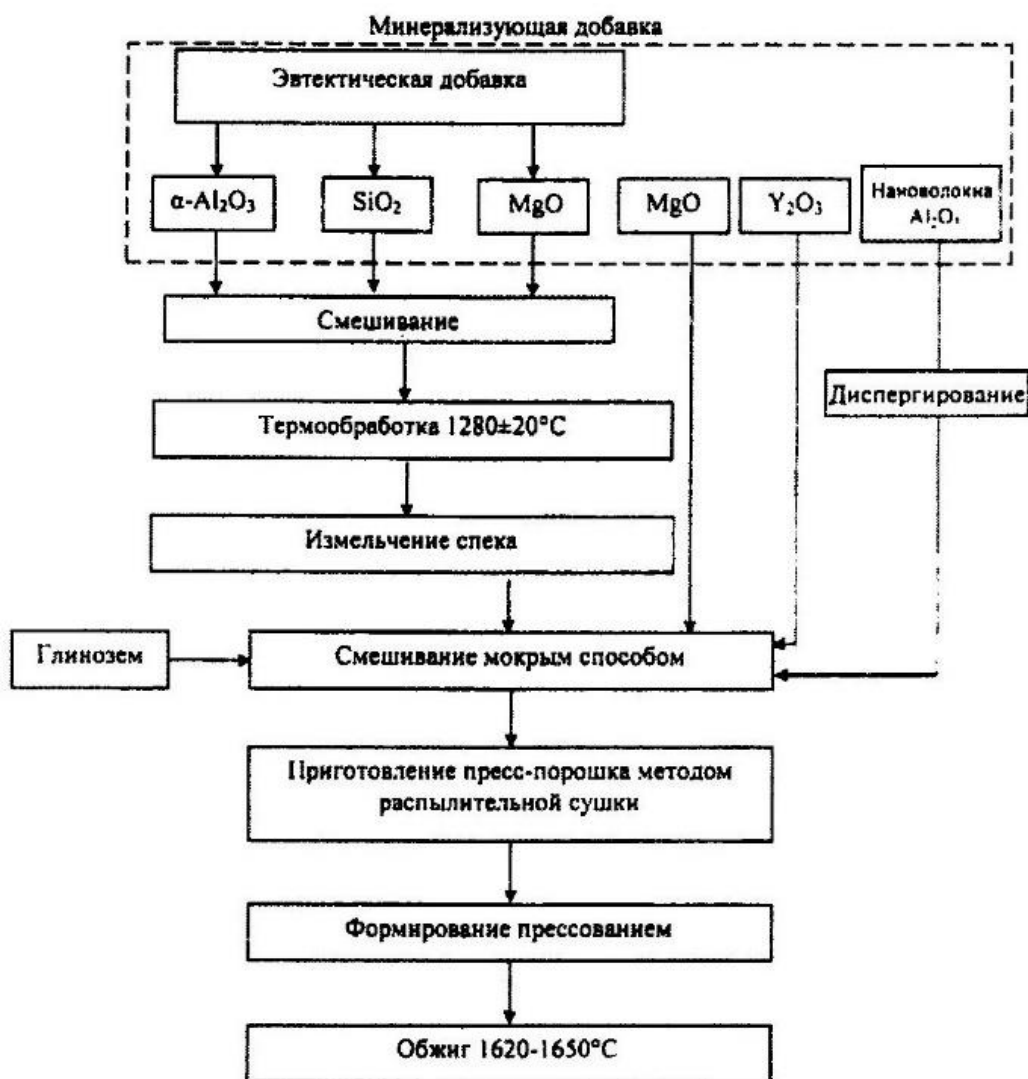


Рисунок 2 – Технологическая схема изготовления наноструктурированной бронекерамики

Высокие физико-механические характеристики и эксплуатационные качества керамики могут быть реализованы в материале с тонкой однородной структурой, хорошо сформированными межзерновыми границами и высокой плотностью. Для решения этой задачи при изготовлении наноструктурированной бронекерамики использовали порошок глинозема α - Al_2O_3 со средним размером частиц по D50 не более 2 мкм марки Almatiss ST1200SG. Измерение размеров структурных элементов порошка проводили на поверенной и калиброванной установке лазерной дифракции Analisette 22 Micro Tec (Fritsch). Основные технические характеристики объёмного распределения частиц порошка по размерам, измеренные методом лазерной дифракции представлены на рис.3 и в табл.1.

Таблица 1 - Характеристики объёмного распределения частиц, измеренные методом лазерной дифракции

Материал	D10 (мкм)	D50 (мкм)	D90 (мкм)
Глинозём марки Almatiss ST1200SG	0,200	1,65	2,786

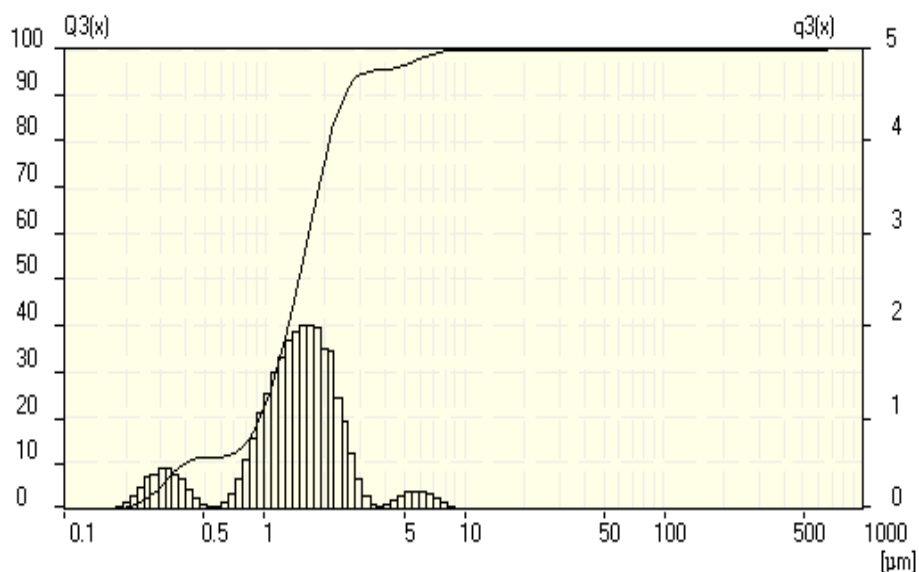


Рисунок 3 - Гранулометрический состав глинозема марки Almatiss ST1200SG.

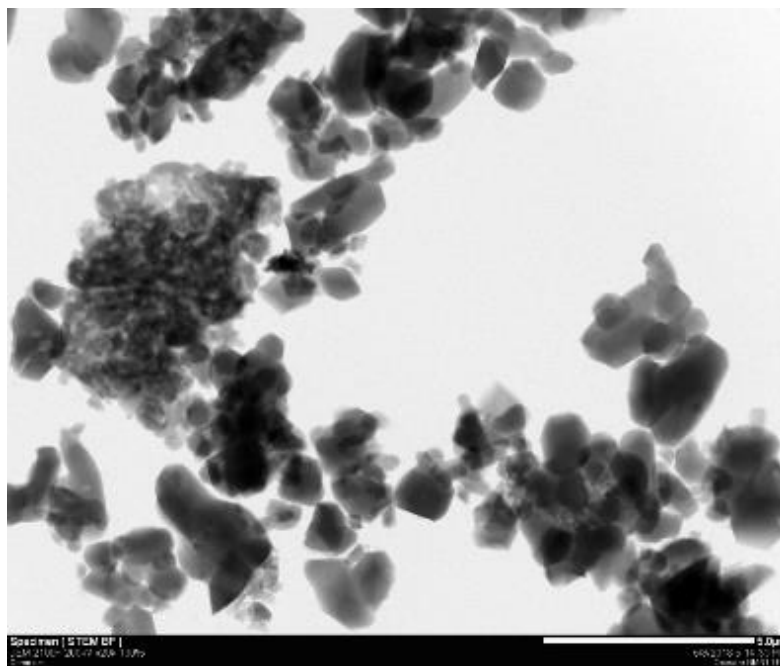


Рисунок 4 - Порошок глинозёма Almatris CT1200SG(СЭМ)

$$D50 = 1,65 \text{ мкм}$$

Результаты проведённой просвечивающей сканирующей электронной микроскопии в сочетании (СЭМ) с энергодисперсионным элементным анализом (EDS), косвенно подтверждают достижение требуемых характеристик, поскольку в исследуемом порошке частиц, размером более 10 мкм, обнаружено не было.

На рис. 4 представлено характерное изображение частиц порошка Al_2O_3 .

СЭМ-изображения исследуемых порошков подтверждают выводы о характерных размерах первичных структурных элементов, а также позволяют оценить размеры вторичных структурных элементов и их способность к деформации в прессовках под действием давления прессования.

Рентгенофазовый анализ (РФА) не обнаружил в исследуемом порошке посторонних модификаций Al_2O_3 и других поликристаллических примесей в количествах, больше разрешающей способности данного метода анализа (2%). На полученной рентгенограмме (рис. 5) чётко индицируется лишь одна модификация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Средние размеры областей когерентного

рассеяния (ОКР, кристаллитов), найденные по уширению пиков рентгенограммы методом Холла-Вильямсона, для порошка глинозёма Almatis CT1200SG Almatis 1200 составляют 142 нм, относительные микронапряжения (микроискажения) решётки 0,000838. Полученные данные свидетельствуют, что исследуемый материал характеризуется приемлемыми параметрами кристаллической структуры (табл. 2), различия между которыми находятся на уровне доверительных интервалов определения этих величин.

Таблица 2 - Результаты РФА исследуемого порошка глинозёма марки Almatis CT1200SG

Порошок	Модификация	Размер ОКР, нм	Микронапряжения	<i>a</i>	<i>c</i>
Almatis CT1200SG	α -Al ₂ O ₃ - >98%	142,03	0,000838	4,7624	12,9984

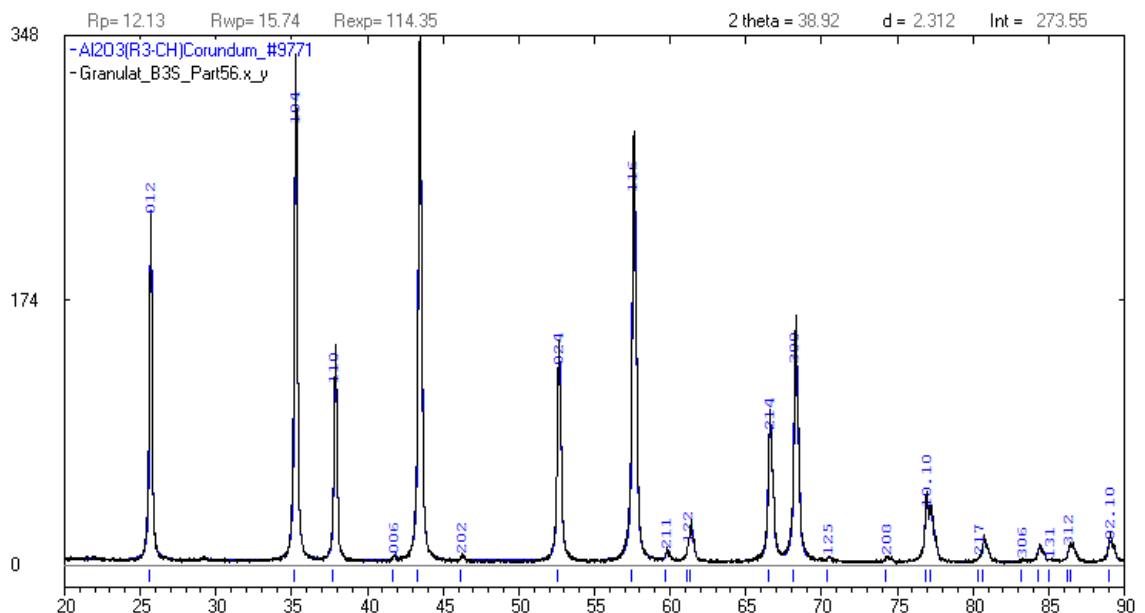


Рисунок 5 - Рентгенограммы исследуемого порошка глинозёма марки Almatis CT1200SG

Разработка технологических режимов формообразования сырого керамического изделия

Для получения керамического тела с высокой баллистической эффективностью необходимо получить бездефектную структуру наноструктурированной бронекерамики, которая определяется качеством сырья, качеством гранулята, режимами прессования и обжига.

Бронеэлементы изготавливали из гранулята в виде квадратных пластин методом прессования. Для гранулирования использовалось распылительное сушило с автоматической системой нагрева D-100. Полупродуктом для обжига броневых элементов являлась заготовка, полученная после прессования. Прессование заготовок выполняли на автоматических гидравлических или механических прессах с автоматической засыпкой пресс-порошка и выгрузкой готовой прессовки. Обжиг проводили в камерной газовой печи периодического действия RiedHammer WMG 5/4/175.

Получение пресс-порошка. Разработка технологических режимов гранулирования глинозема с добавкой нанопорошка

Для получения пресс-порошка приготавливали суспензию, состоящую из глинозёма марки Almatis CT1200SG, органической связки и деионизированной воды. Связка, состояла из следующих компонентов, таблица 3.

Таблица 3 – Содержание компонентов в органической связке для получения гранулята

	Наименование компонента				
	Optapix AC 95	Optapix PAF 35	Dolapix CE 64	Zusoplast 9002	Contraspum
Количество, %	1,0	1,0	1,2	0,25	0,05

Для приготовления суспензии, из которой изготавливали гранулят, в связку добавляли деионизированную воду и затем порошок глинозёма и нановолокна. Далее после загрузки органических добавок всю смесь перемешивали в шаровой мельнице в течение 30 минут. Влажность перед сливом суспензии составляла 31-33%. Керамический материал армировали дискретными нановолокнами оксида алюминия фирмы «Neoker» (Испания) в количестве 0,1-0,5 мас. %. Нановолокна «Neoker» представляют собой длинные нити диаметром 10-20 нм с удельной поверхностью более 100м²/г, соотношение длина/диаметр составляет 20 000000/1 (рис.6)

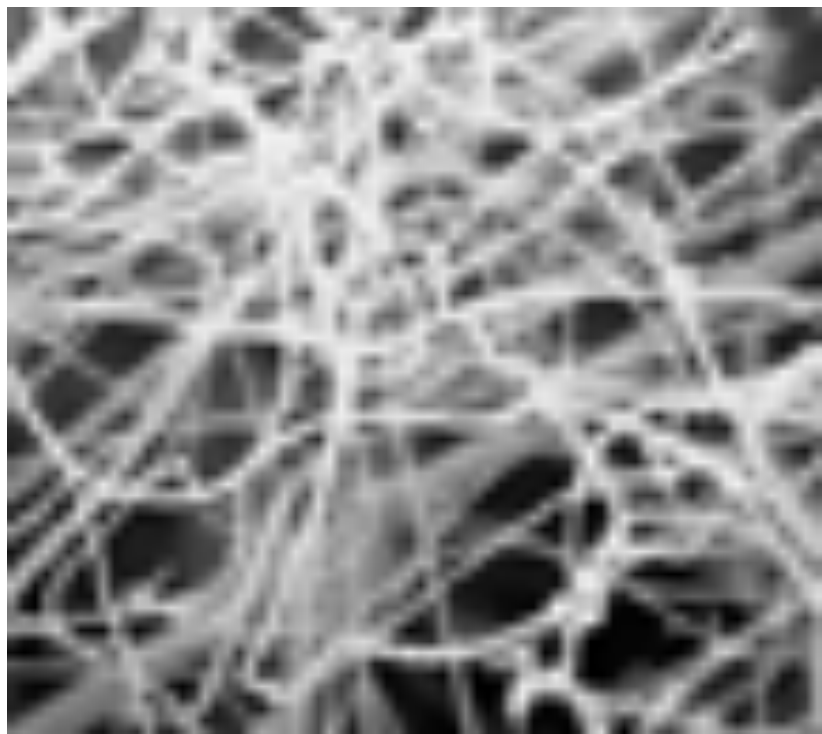


Рисунок 6 - Фото нановолокон оксида алюминия фирмы «Neoker»

Ключевой операцией получения композиционного керамического материала является деагломерация нановолокон, включающая в себя 2 стадии: начальная стадия осуществляется путем механической активации нановолокон оксида алюминия в планетарной мельнице и вторая стадия заключается в последующем ультразвуковом воздействии на

образовавшиеся агломераты нановолокон оксида алюминия в деионизированной воде с добавлением диспергатора (рис. 7).



Рисунок 7 - Схема деагломерации нановолокон оксида алюминия «Neoker»

Вид нановолокон оксида алюминия «Neoker» до деагломерации и после второй стадии обработки в ультразвуке представлен на рис. 8.

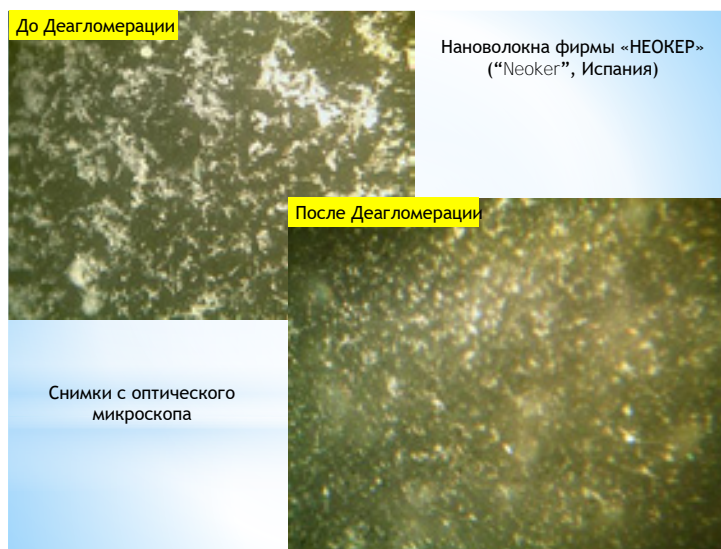
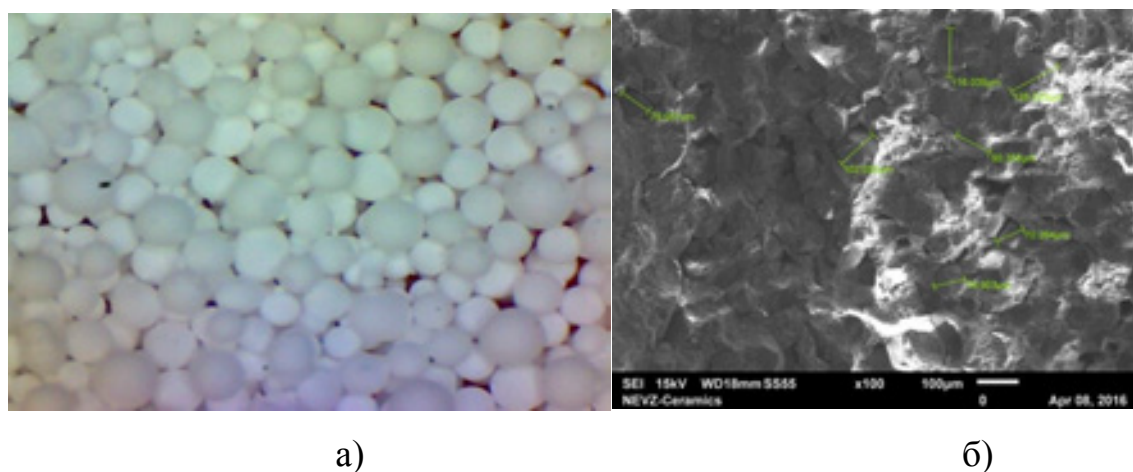


Рисунок 8 - Фото нановолокон оксида алюминия «Neoker» до деагломерации и после второй стадии обработки в ультразвуке

Введение дискретных нановолокон производили в суспензию непосредственно перед её распылением. Основной целью распылительной сушки является превращение порошкообразного материала в прессованный компакт нужной формы и максимальной плотности. Для гранулирования использовалось распылительное сушило с автоматической системой нагрева D-100.

С целью увеличения сырой плотности прессовок вводили различное количество пластификатора (аналог ПЭГ-450). Фото полученных гранул приведены на рис. 9.



а) б)
Рисунок 9 - Микрофотографии гранулята (а) и структуры прессовок
партия (б)

Из полученного гранулята прессовались бронеплитки, на которых оценивалась сырая плотность. Плотность образцов, спрессованных из гранулированных порошков при давлении 600 кН достигает значений не менее $2,38 \text{ г/см}^3$, что составляет 60 % от теоретической плотности ($3,99 \text{ г/см}^3$)

Отработка технологических режимов прессования гранулята из глинозема с нановолокнами

Важным условием при прессовании порошков является обеспечение двухстороннего прессования. Это связано с быстрым затуханием усилия прессования от пуансона к телу прессовки из-за сил трения между частицами пресс-порошка и о стенки пресс-формы. Поэтому для обеспечения более

равноплотной прессовки при осевом прессовании необходимо прессование с двух сторон (рис. 10).

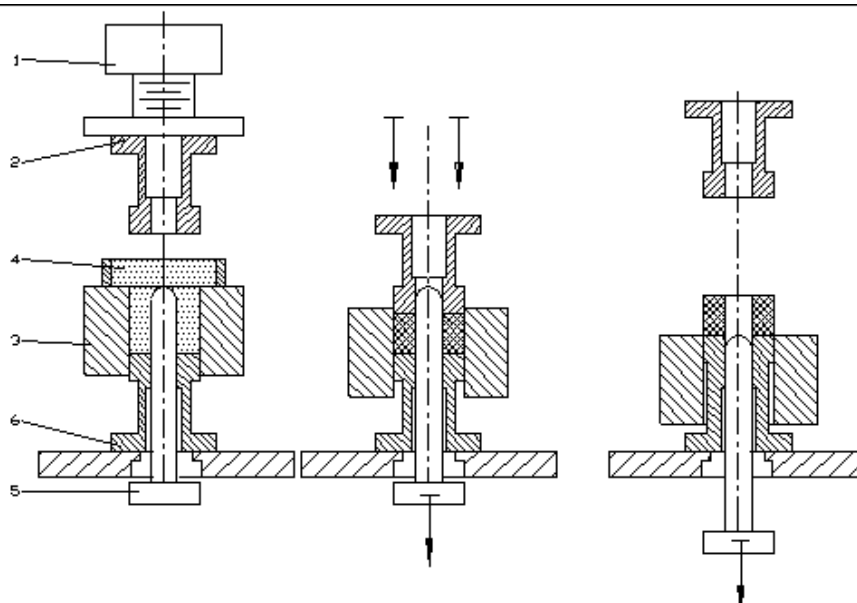


Рисунок 10 - Общая схема двухстороннего прессования

Цикл прессования начинается с того, что в полость, образованную матрицей поз. 3, стержнем, загрузочной камерой поз. 4 и нижним пуансоном, засыпается пресс-порошок. При этом дозирование обычно производится по объему. После заполнения полости пресс-формы порошком начинается опускание верхнего штока поз. 1 с прессующим пуансоном поз. 2. Затем происходит собственно прессование, причем его двусторонний характер обеспечивается одновременным движением вниз прессующего пуансона и матрицы со стержнем. При неподвижном нижнем пуансоне сырая прессовка (далее изделие) допрессовывается. Затем спрессованное изделие извлекается из полости пресс-формы. Для этого прессующий пуансон начинает двигаться вверх, а матрица вместе со стержнем перемещаются вниз с помощью нижнего штока. Высвобождение происходит в крайнем нижнем положении матрицы со стержнем. Изделие остается на неподвижном нижнем пуансоне, а затем удаляется из зоны прессования.

После возвращения матрицы со стержнем в крайнее верхнее положение начинается новый цикл.

Прессование бронеплитки

Прессование бронеплиток осуществляли на механическом высокопроизводительном прессе Komage КМА100 (Германия) с максимальным усилием прессования 1000 кН (рис. 11) специально разработанном для прессования деталей из порошковых материалов. Режимы прессования гранулята приведены в табл. 4.



а)



б)

Рисунок 11 - Автоматический пресс KOMAGE–100 (а); фотография сырых радиусных плиток (б)

Таблица 4 – Режим прессования гранулята на основе глинозема Almatiss ST1200SG

Размер обожженного изделия, мм	Толщина сырой плитки, мм	Масса прессовки, г	Выдержка прессования, сек	Скорость ползуна пресса ход/мин	Усилие прессования, кН
Плитка 50x50x8,75	10,2+0,1 - 0,05	90,0±0,4	3	10	600-900

Отработка технологических режимов спекания

Обжиг в производстве любого керамического изделия является одной из его важнейших стадий, так как при обжиге окончательно формируются структура материала и свойства керамических изделий. После прессования заготовки керамических бронеплиток спекались в камерной газовой печи периодического действия RiedHammer WMG 5/4/175. Внешний вид печи приведен на рис. 12.



Рисунок 12 - Газовая печь RiedHammer WMG 5/4/175

Обжиг керамических изделий до максимальной температуры 1650 °С (рис.13) проводился в огнеупорных капсулах COLISIT M80 К/Н фирмы Conrad Liphard.

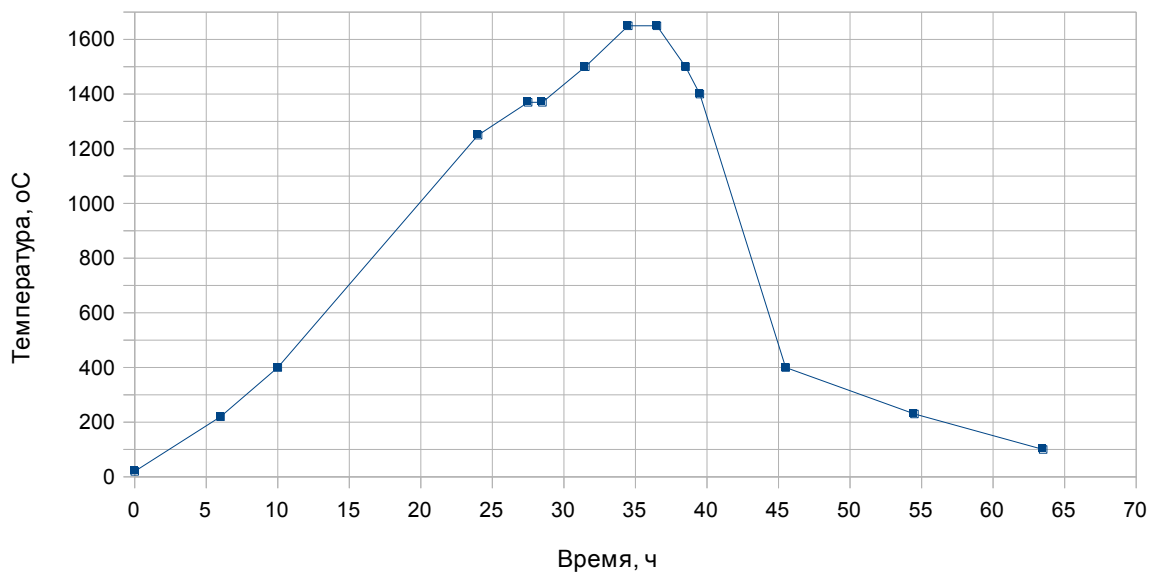
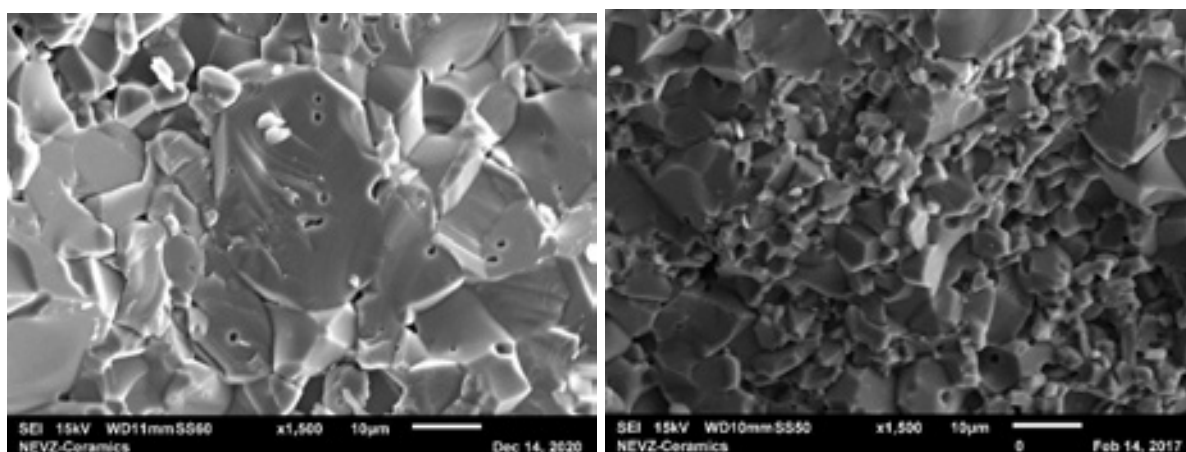


Рисунок 13 - Режим обжига керамических бронеплиток с нановолокнами «Neoker»

Спекание керамических бронеплиток с нановолокнами осуществлялось на воздухе при температуре 1620-1650°C с изотермической выдержкой 2 и 4 ч. Лучшая микроструктура керамики с нановолокнами получена при выдержке 2 ч (рис.14).



а)

б)

Рисунок 14 - Фото микроструктуры бронекерамики без нановолокон (а) и с нановолокнами «Neoker» (б) при увеличении x1500

Как видно из снимков, микроструктура бронекерамики с нановолокнами имеет зёрна меньшего размера, чем без нановолокон, это оказало значительное влияние на свойства и на баллистические характеристики керамики, она характеризуется повышенной плотностью, твёрдостью, модулем упругости и ударной вязкостью (рис. 15)

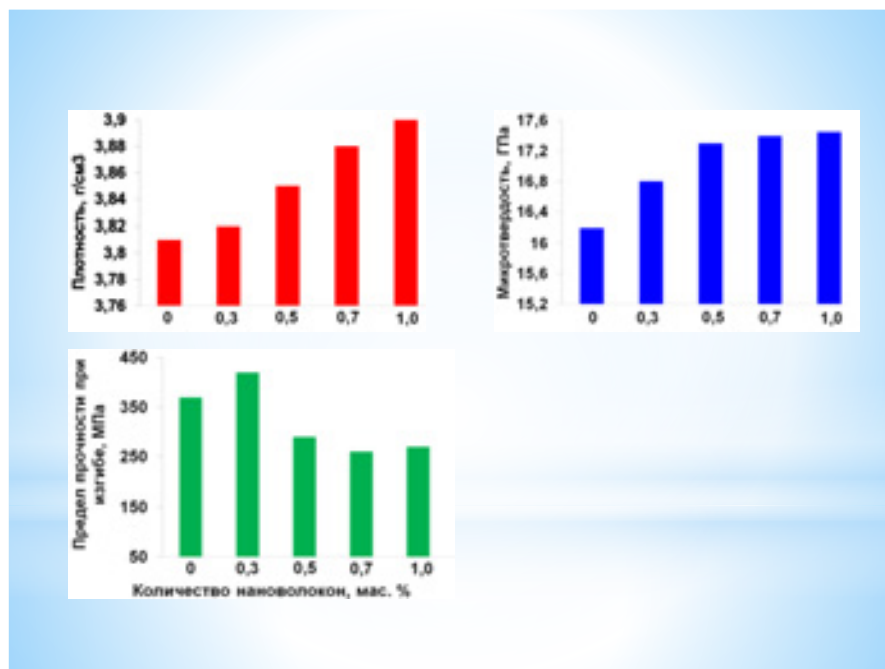


Рисунок 15 - Влияние количества добавки нановолокна Al_2O_3 «Neoker» на свойства керамики

Как видно из представленных гистограмм плотность и микротвёрдость возрастают с увеличением количества нановолокон, однако прочность при изгибе достигает максимума при 0,3%, а далее снижается в связи с увеличивающейся пористостью. Поэтому в дальнейшем изготавливали и испытывали бронекерамику с количеством нановолокон 0,3 мас.%.

В целях осуществления оценки параметра «Баллистическая эффективность» образцов бронекерамики с нановолокнами была разработана специальная методика.

Согласно данной методике пулевым испытаниям подвергались отдельные керамические элементы без их интегрирования в образец бронезащитной структуры. Данная методика определяется показателем DoP

(Depth of Penetration), на основании которого рассчитывается безразмерная величина «Баллистической эффективности» (см. рис.16).

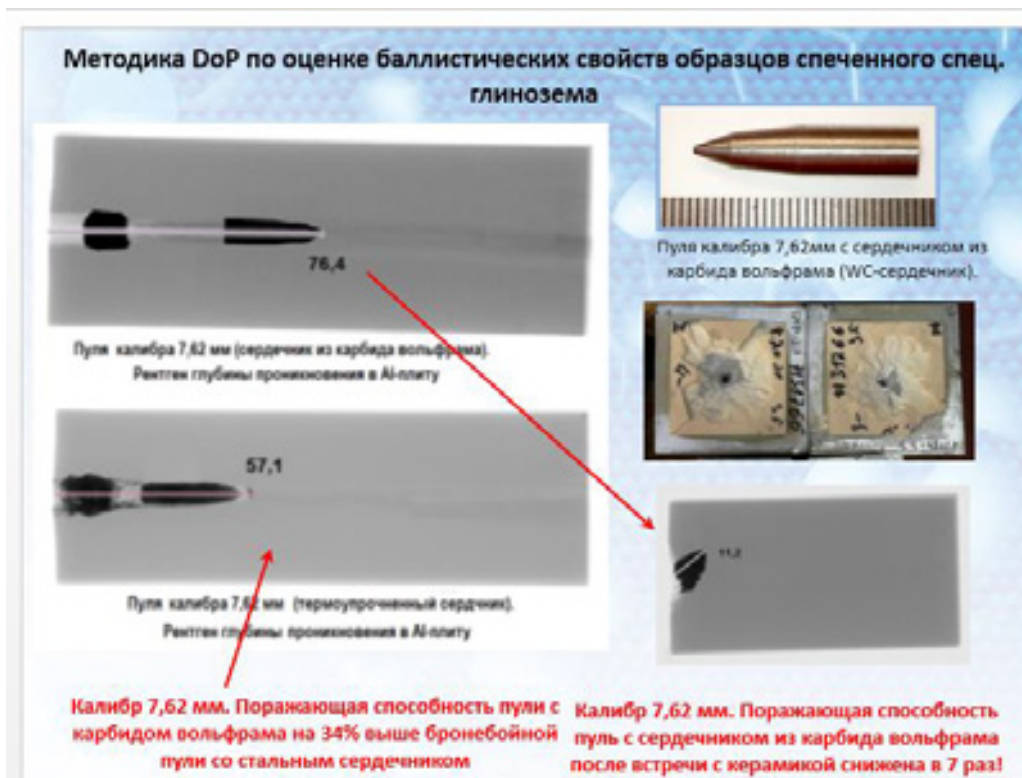


Рисунок 16 - Схема проведения пулевых испытаний по методике DoP бронекерамики из глинозёма Almatris CT1200SG(СЭМ) с нановолокнами «Neoker».

Расчет значения критерия баллистической эффективности осуществлялся по следующим формулам:

Формула 1:

$$BE = (\rho_{Al} / \rho_{керамики}) \times ((DoP_{Al} - DoP_{керамики}) / h_{керамики}).$$

Формула 2:

$$DoP_{Al} = DoP_{0Al} \times (V_{hit} / V_{0Al}).,$$

где:

ρ_{Al} - плотность алюминиевой плиты;

$\rho_{керамики}$ - плотность керамической плитки;

$h_{керамики}$ - толщина керамической плитки;

DoP_{Al} - нормализованное значение проникновения пули в алюминиевую плиту;

DoP_{0Al} - глубина проникновения в алюминиевую плиту при скорости пули V_{0Al} ;

V_{0Al} - скорость пули во время пристрелочных выстрелов в алюминиевую плиту;

V_{hit} - фактическая скорость во время каждого удара в керамическую плитку, наклеенную на алюминиевую плиту.

Расчет BE осуществлялся для каждого выстрела в серии, после чего вычислялись среднее арифметическое значение и стандартное отклонение (разброс величины баллистической эффективности).

Стандартное отклонение SBE рассчитывали по формуле:

$$SBE = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

где: n - количество зачетных значений BE,

x_i - зачетное значение величины BE,

\bar{x} - среднее значение величины BE.

Для оценки глубины проникновения при применении методики DoP применялся метод цифровой проникающей рентгеновской съемки.

Баллистическая эффективность бронекерамики по результатам обстрела пуль Б-32 калибра 7,62 мм без нановолокон составила 3,67, а с нановолокнами «Neoker» - 4,9, т.е баллистическая эффективность возросла на 33%.

Кроме испытаний по методике DoP были проведены дополнительные баллистические испытания в испытательном центре IABG (г. Лихтенау, Германия) с тестом на V50 (50%-ная вероятность «пробитие-непробитие») бронеплитки размером 50×50×10 мм с введением в шихту

0,3% нановолокон. Обстрел бронекерамики, закрепленной на подложке из стали толщиной 4,6 мм, осуществлялся европейской пулей Namn AP8 с сердечником из карбида вольфрама при скоростях пули 960 м/с с дистанции 15 м. Результаты испытаний показали, что пробитие подложки из стали отсутствует, т.е. бронекерамика обеспечивает защиту от воздействия пули Namn AP8.

Кроме того, были проведены испытания на осколочное воздействие образцов преград с лицевым слоем из алюмооксидной керамики без нановолокон и с введенными в ее состав нановолокнами оксида алюминия, прикрепленным к опорной пластине из стали 10ХСНД. Керамика толщиной 10 мм монтировалась на пластине из стали 10ХСНД толщиной 8,4 мм, а керамика толщиной 12 мм - на пластине из стали указанной марки толщиной 4 мм. Испытания проводились на баллистическом стенде с использованием легкогазовой метательной установки ПНУ-3М во ФГУП «Крыловский государственный научный центр». В качестве поражающих элементов использовались сферические ударники из стали ШХ-15 массой $8,2 \pm 0,1$ г, подвергнутые термическому отпуску до твердости НВ 200-280. В ходе испытаний определялось значение средней предельной скорости пробития образца по критерию «сквозного пробития». Указанный критерий соответствует условию проникания либо непроникания ударника или его фрагментов за тыльную поверхность образца. Сравнение осколочной стойкости образцов партий керамики толщиной 10 мм, а также образцов партий керамики толщиной 12 мм показало, что введение в шихту нановолокон оксида алюминия позволяет повысить среднюю предельную скорость пробития керамикосодержащих преград, в том числе у керамики толщиной 10 мм с 1847 м/с до 1882 м/с, а у керамики толщиной 12 мм с 1450 м/с до 1473 м/с.

Заключение

Полученные образцы бронекерамики с нановолокнами «Neoker» характеризуются повышенным уровнем баллистической стойкости и прочностных характеристик, позволяющих значительно повысить физико-механические свойства изделий

При изменении количества нановолокон оксида алюминия в составе керамики наблюдается некоторое колебание показателей плотности, прочности, микротвердости и трещиностойкости, обеспечивающие баллистическую стойкость броневой керамики.

Уменьшение количества вводимых нановолокон менее 0,1 мас. % или увеличение более 0,5 мас. % нецелесообразно, поскольку наблюдается некоторое снижение уровня баллистических свойств, при этом малое количество добавки менее 0,1 мас. % влечет повышение температуры спекания керамики. Наиболее оптимальным количеством вводимых в состав нановолокон оксида алюминия «Neoker» является 0,3 мас.%

Наличие в исходной шихте добавки из нановолокна оксида алюминия «Neoker», что позволяет повысить прочностные характеристики и баллистическую стойкость материала. Нановолокна оксида алюминия равномерно распределены по объему керамической матрицы, создают дисперсно-упрочненную структуру керамики, упрочняют ее своими дискретными керамическими наноразмерными волокнами и повышают механические и баллистические свойства. По результатам выполненной работы подана заявка на изобретение и получен патент (13).

Разработанный керамический материал может быть использован для изготовления керамических бронезащитных элементов для баллистической защиты личного состава и военной техники от поражения пулями и осколками снарядов, а также в тех отраслях промышленности, где необходимы высокая твердость, механическая прочность, устойчивость к воздействию механических напряжений и ударных нагрузок.

Список литературы

1. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова и др. // Стекло и керамика. - 1993. - № 9-10. - С. 25-29.
2. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры. - 1996. - № 1. - С. 5 - 1
3. Ударопрочная керамика на основе карбида кремния / И.Ю. Келина, В.В. Ленский, Н.А. Голубева // Огнеупоры и техническая керамика. - №1-2. - 2010,- С. 17-20.
4. В. Keswick, E. Mulder//Adv.Eng.Mat. - 1999 - Vo.1. - P.69 - 71. 38
5. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е.С.Лукин, Н.А. Макаров, А.И.Козлок и др. // Конструкции из композиционных материалов. - 2007.- №1.- С.3-13.
6. Композиционный материал системы корунд - диоксид циркония - спекающая добавка / Н.А. Макаров, В. Л. Свердлик // Стекло и керамика. - 2005. - № 11.-С. 16-18.
7. Номоев А.В. Сверхмикротвердость керамики на основе нанодисперсных порошков оксида алюминия с добавками нанопорошков оксидов магния и кремния // Письма в "Журнал технической физики". - 2010 .- Т. 36, вып. 21 .- С. 46-53.
8. Наномодифицированные оксидные керамические материалы / В. В. Карташов, А. Р. Бекетов, А. В. Власов // Химическая технология. - 2009 — N 4.-С. 211 -214.
9. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова и др. // Стекло и керамика. - 1993. - № 9-10. -С. 25-29.

10. Непочатов, Ю.К. Разработка составов и технологии получения корундовой бронекерамики с радиопоглощающим феррит-содержащим покрытием: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.17.11 - Томск, Нац. исслед. Том. политехн. ун-т, 2014. - 22 с.

11. Чаплина Е.В., Непочатов Ю.К., Богаев А.А., Медведко О.В. Патент РФ №2534864 «Шихта на основе оксида алюминия и способ получения прочной керамики», МПК С04В 35/111, опубликован 10.12.2014.

12. Гогоци Г.А. Изучение трещиностойкости керамики на образцах с V-образным надрезом. ISSN 0556 – 171 X. Проблемы прочности, 2000, №1.

13. Непочатов Ю.К., Богаев А.А., Плетнёв П.М., Маликова Е.В. Патент РФ №2730229 «Шихта на основе оксида алюминия и способ получения прочной керамики», МПК С04В 35/111, опубликован 19.08.2020.

УДК 666.3/.7

Перспективный керамический композиционный материал для изготовления сопел для распыления металлопорошковых композиций

Качаев А.А.; Прокофьев В.А.; Куко И.С.; Тихонов М.М.

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

Аннотация:

Проведён анализ научно-технической литературы и выбраны направления исследований в области создания керамических композиционных материалов (ККМ) для изготовления сопел, используемых для распыления расплавов металлов. Были выбраны оптимальные гранулометрический и фазовый составы ККМ. Был выбран оптимальный режим горячего прессования позволяющий получать ККМ с высокими теплофизическими и механическими характеристиками. Разработан новый ККМ для изготовления сопел, используемых для распыления расплавов металлов. Проведено исследование его свойств.

Ключевые слова:

керамический композиционный материал, сопло, нитрид бора, распыление расплавленных металлов, атонизация

Введение

Общим требованием к металлопорошковым композициям (МПК) для порошковой металлургии и аддитивного производства, кроме чистоты, является узкое распределение частиц по размерам и форма частиц близкая к сферической. Одним из широко применяемых способов получения качественных МПК является диспергирование расплава, в частности газовая атомизация (распыление). Это наиболее эффективный способ получения мелких и средних порошков МПК, применяемых в аддитивных технологиях [1-7].

При атомизации расплавленных металлов используются сопла из высокотемпературных материалов. При атомизации сопло испытывает большие термические напряжения за счёт подачи на его внешнюю сторону холодного распыляющего газа, а на другую расплавленного металла [8-9].

Наиболее перспективными материалами для изготовления сопел считаются керамические композиционные материалы (ККМ) на основе нитрида бора. Для устранения низких механических свойств керамики на основе нитрида бора возможно применение различных добавок, повышающих свойства изделий. В результате анализа исследований в области создания ККМ для изготовления сопел, используемых для распыления расплавов металлов в качестве добавок, были выбраны ZrO_2 , SiC и ZrB_2 [11-19].

Результаты и обсуждение

Было изучено влияние гранулометрического и фазового состава на процессы спекания и фазообразования ККМ для изготовления сопел. Для этого исходные и измельченные порошки смешивали в различных пропорциях, затем методом горячего прессования были изготовлены образцы ККМ при различных режимах. Установлено, что измельчение исходных порошков до размера менее 3 мкм позволяет повысить плотность ККМ. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что в процессе прессования

образования вторичных фаз недопустимых при изготовлении ККМ не происходит. По качественной оценке, равномерное распределение фаз наблюдается в образцах составов с измельченными порошками (рисунок 1). В образцах из исходных порошков наряду с равномерным распределением по всему объему материала, частицы белого и черного цвета представлены агломератами размером около 100 мкм. Также наблюдается рост зерен белого цвета в образцах (оксид циркония).

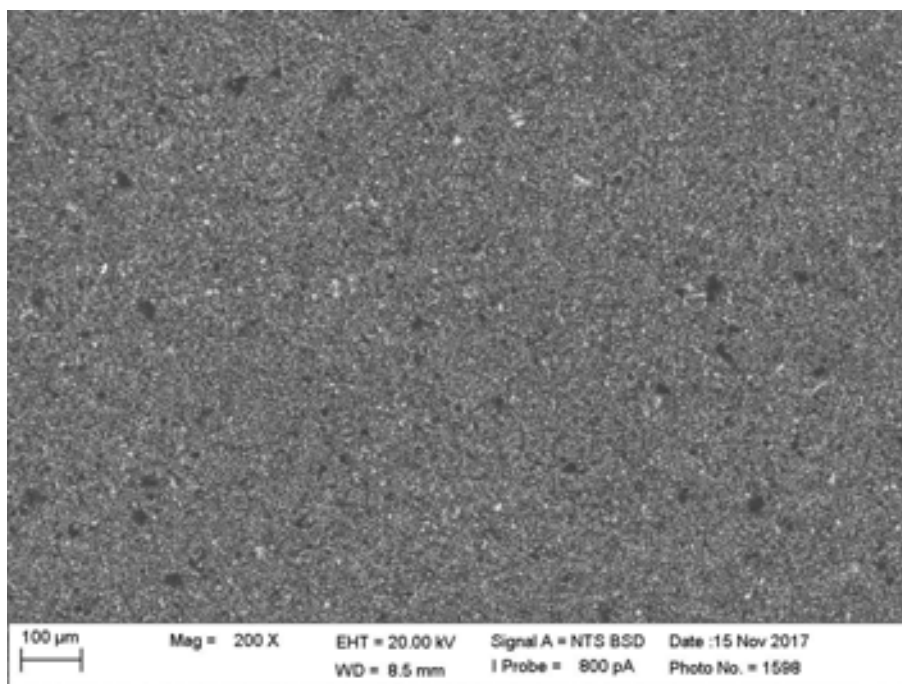


Рисунок 1 – Микроструктура образца ККМ

По результатам определения прочностных характеристик полученных образцов ККМ установлено, что, увеличение содержания диоксида циркония способствует росту прочностных свойств (прочности при изгибе и сжатии). Однако при этом незначительно снижается термостойкость, что соответствует литературным данным. Теплопроводность образцов меняется незначительно. В результате исследований были выбраны оптимальные гранулометрический и фазовый составы, а также режимы горячего прессования.

Большое содержание нитрида бора в разработанном материале марки ВМК-17 позволяет изготавливать из него изделия методом механической

обработки без применения твердосплавного инструмента. Сопла из ВМК-17 показали положительные результаты в ходе проведения испытаний на газовых атомизаторах во ФГУП «ВИАМ» при распылении высокотемпературных сплавов. В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» освоено изготовление наиболее востребованных размеров сопел диаметром от 12 до 36 мм и высотой от 16 до 90 мм (рисунок 2).



Рисунок 2 – Сопла из ККМ

Заключение

Разработаны технологии изготовления ККМ марки ВМК-17 и сопел из него, используемых на газовых атомизаторах для получения металлопорошковыми композициям. Разработанные технологии позволяют изготавливать сопла широкого ряда типоразмеров за счет возможности механической обработки ККМ без использования твердосплавного инструмента. Благодаря высокой инертности разработанного материала к лигатурам высокожаропрочных сплавов стало возможным изготовление качественных МПК для порошковой металлургии и аддитивного производства, а также снизить их себестоимость за счет замещения дорогостоящих зарубежных сопел. Разработанные технологии способствуют решению проблемы импортозамещения и развития аддитивных технологий в авиационной промышленности России.

Список литературы

1. Scheithauer U., Schwarzer E., Richter H.-J., Moritz T. Thermoplastic 3D Printing—An Additive Manufacturing Method for Producing Dense Ceramics // *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014. P. 1–6.
2. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*, 2017. № 1. С. 2-6.
3. Каблов Е.Н. Современные материалы - основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*, 2012. №3. С. 10-15.
4. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии - доминанта национальной технологической инициативы // *Интеллект и технологии*, 2015. №2(11). С.52-55.
5. Князев А.Е., Неруш С.В., Алишин М.И., Куко И.С. Исследования технологических свойств металлопорошковых композиций титановых сплавов ВТ6 и ВТ20, полученных методом индукционной плавки и газовой атомизации // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2017. №11. Ст.06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-6-6.
6. Алишин М.И., Князев А.Е. Производство металлопорошковых композиций высокой чистоты титановых сплавов методом индукционной газовой атомизации для аддитивных технологий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2017. №11. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 11.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-5-5.
7. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
8. Каблов Е.Н., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Процессы взаимодействия ниобий-кремниевого расплава с огнеупорной керамикой // *Журнал общей химии*, 2016. Т.86. №9. С.1542-1546.

9. Chen L., Wang Y., Yao M., Ouyang J.-H., Zhou Y., Guo Y. Corrosion kinetics and corrosion mechanisms of BN–ZrO₂–SiC composites in molten steel // Corrosion Science. 2014. Vol. 89. P. 93–100.
10. Kumar A., Thapliyal V., Smith J. D. Interaction of BN-ZrO₂-SiC ceramics with inclusions in Si-killed steel // International Journal of Applied Ceramic Technology, 2014. Vol. 11. No.6. P. 1001–1014.
11. Kumar G., Prabhu K.N. Review of nonreactive and reactive wetting of liquids on surfaces // Advanced in Colloid Interface Science, 2007. Vol. 133. P. 61–89.
12. Landry K., Rado C., Eustathopoulos N. Influence of interfacial reaction rates on the wetting driving force in metal/ceramic systems // Metallurgical and Materials Transactions, 1996. Vol. 27A. P. 3181–3186.
13. Chen L., Wang Y., Shen H., Yao M., Rao J., Zhou Y. Effect of SiC content on mechanical properties and thermal shock resistance of BN–ZrO₂–SiC composites // Materials Science & Engineering. 2014. Vol. A590. P. 346–351.
14. Eichler J., Lesniak Ch. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications // Journal of the European Ceramic Society, 2008. Vol. 28. P. 1105–1109.
15. Chen L., Wang Y., Rao J., Zhou Y. Influence of ZrO₂ Content on the Performances of BN-ZrO₂-SiC Composites for Application in the Steel Industry // International Journal of Applied Ceramic Technology, 2015. Vol. 12. No.3. P. 184–191.
16. Eichler J., Uibel K., Lesniak C. Boron nitride (BN) and boron nitride composites for applications under extreme conditions // Advanced in Science and Technology, 2010. Vol. 65. P. 61–69.
17. Kumar A., Thapliyal V., Robertson D.G.C., Smith J.D. Kinetics of Corrosion of BN-ZrO₂-SiC Ceramics in Contact with Si-Killed Steel // Journal of the American Ceramic Society, 2015. Vol. 98. No.5. P. 1596–1603.

18. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // Journal of Materials Science, 2006. Vol.41. No.3. P.763-777.

19. Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А., Осин И.В. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // Авиационные материалы и технологии, 2014. №S6. С. 11-16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.

УДК 666.7:533.601

О некоторых особенностях температурных режимов при тепловых испытаниях высокотемпературных керамических материалов в высокоскоростных газовых потоках

Товстоног В.А., д.т.н.; Томак В.И., к.т.н.; Ягодников Д.А., д.т.н.; Алиев А.А.; Бурков А.С.

tovstonog@bmstu.ru
mgtu-e14@mail.ru
daj@mx.bmstu.ru
aliev@bmstu.ru

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

Аннотация:

Применение высокотемпературных керамик в конструкциях высокоскоростных летательных аппаратов предполагает экспериментальное исследование их работоспособности в условиях высокотемпературного нагрева, сопутствующего полету в атмосфере. На примере затупленного клина из оксида циркония рассмотрены особенности его температурного режима в условиях обтекания высокоскоростным воздушным потоком и потоком продуктов сгорания топливной смеси кислород/керосин при реализации выполнения требования подобия температуры в области критической точки затупления.

Ключевые слова:

высокотемпературная керамика, высокоскоростной газовый поток, тепловые испытания, режим нагрева, термические напряжения

Введение

Создание материалов, обеспечивающих работоспособность теплонапряженных конструкций при высоких температурах в окислительной среде, — одна из актуальных научных и технологических задач. В связи с этим большой интерес представляют высокотемпературные оксидные материалы, такие как оксид циркония [1–5]. Обладая высокой термостойкостью и низкой теплопроводностью, этот материал находит широкое применение при создании облицовок высокотемпературных технологических установок и высокоэффективных волокнистых теплоизоляционных материалов. Применение этого материала в качестве конструкционного требует глубоких исследований свойств конструктивных элементов в условиях тепловых и силовых нагрузок. Очевидно, что наиболее достоверная информация может быть получена при экспериментальных исследованиях, поскольку расчетные методы требуют детальной информации обо всем комплексе теплофизических и физико-механических характеристик предполагаемого к практическому применению материала, получение которой — сложная и дорогостоящая задача, сопряженная с большими временными затратами.

Для оценки характеристик термостойких материалов и работоспособности конструктивных элементов летательных аппаратов, подвергаемых воздействию высокоскоростных газовых потоков, используются газодинамические установки разных типов [6–8], при этом наиболее сложными и дорогостоящими являются моделирующие установки, генерирующие высокоскоростной воздушный поток, который воздействует на летательный аппарат в условиях эксплуатации. В связи с этим получили распространение газогенераторные установки, в которых рабочим телом служат продукты сгорания какой-либо топливной смеси. Однако из-за различного состава генерируемого высокоскоростного потока и режима работы установок разных типов требуются определенные меры для

обеспечения заданных условий нагрева. Так, для летательных аппаратов крейсерского типа время нагрева, требуемое для оценки работоспособности теплонапряженных элементов конструкции, обычно составляет десятки минут [9, 10], при этом за критерий моделирования может быть принята равновесная температура нагреваемых поверхностей без учета теплооттока в конструкцию — предельная при заданных условиях нагрева [11–13].

Физическая модель и ее температурное состояние. В настоящей работе рассмотрены особенности температурного состояния модели из оксида циркония в виде протяженного клина с затупленной кромкой в условиях обтекания высокоскоростным газовым потоком для двух характерных случаев: режим 1 (базовый) — обтекание воздушным потоком при скорости $\square M = 7$ и внешнем давлении, соответствующим высоте 22 км в земной атмосфере, и режим 2 — обтекание потоком продуктов сгорания топливной смеси кислород/керосин с параметрами, обеспечивающими близкую к режиму 1 температуру в точке полного торможения (критической) на стационарной стадии нагрева при давлении окружающей среды 1 атм. Принятые в расчетах значения теплоемкости и теплопроводности оксида циркония показаны на рис. 1. При условии, что приняты меры к повышению излучательной способности поверхности путем введения зачерняющих добавок или нанесения на нагреваемую поверхность зачерняющих покрытий, ее значение принято $\varepsilon_w = 0,9$. Геометрические параметры клина соответствуют используемым в работе [14]: угол при вершине составляет 15° , радиус затупления $r = 2$ мм, высота клина 30 мм.

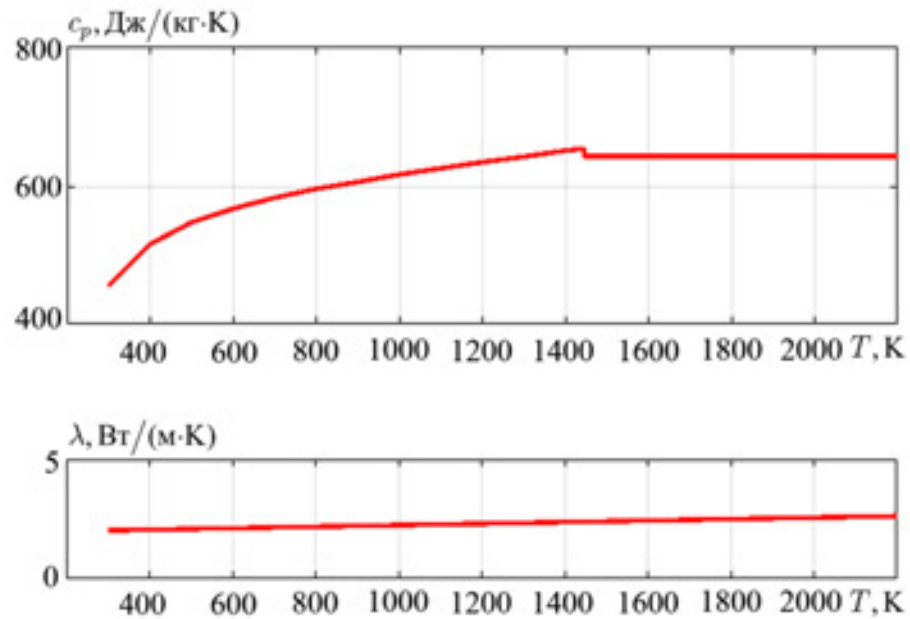


Рисунок 1 - Теплоемкость и теплопроводность оксида циркония, принятые в расчетах

Расчетные зависимости температуры в критической точке клина от времени t нагрева для рассматриваемых режимов приведены на рис. 2. Видно, что для базового режима при $t \approx 10$ с температура в критической точке изменяется незначительно и в последующие периоды времени ее можно считать постоянной, которая, согласно принятому условию, и должна быть реализована на режиме 2 при использовании газогенератора посредством выбора его режимных параметров, определяющих скорость и температуру потока продуктов сгорания. Установлено, что поток продуктов сгорания топливной смеси кислород/керосин, имеет следующие значения параметров, обеспечивающих близость температуры в критической точке на базовом режиме: температура $T = 1330$ К и скорость $V_\infty = 1430$ м/с (см. рис. 2).

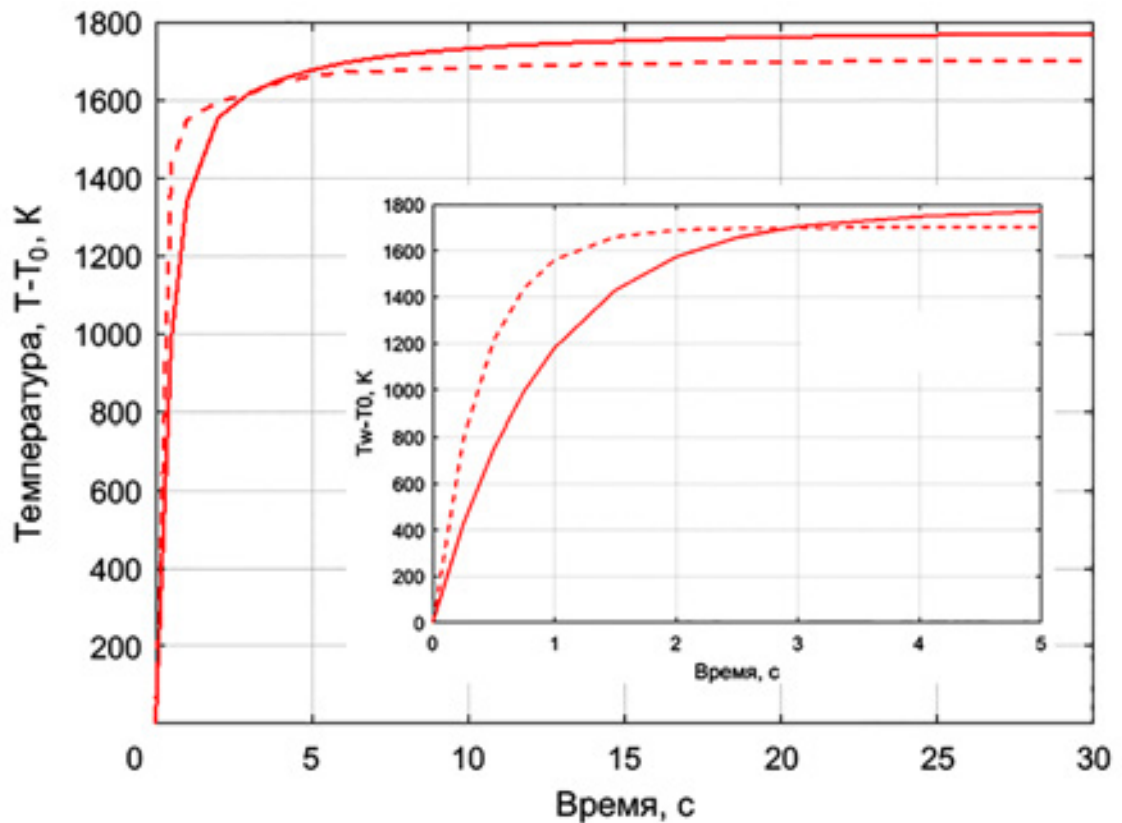


Рисунок 2 - Зависимость температуры в критической точке клина на режиме 1 (сплошная линия) и режиме 2 (пунктир); на врезке приведены в увеличенном масштабе

В связи с малой теплопроводностью оксида циркония температурное поле в объеме клина в обоих случаях неоднородно (рис. 3), а разница температур в сходственных точках объема достаточно велика. Так, на торце клина в установившемся режиме нагрева для рассматриваемых случаев разница температур достигает 400 К (рис. 4), что следует принимать во внимание при анализе результатов тепловых испытаний.

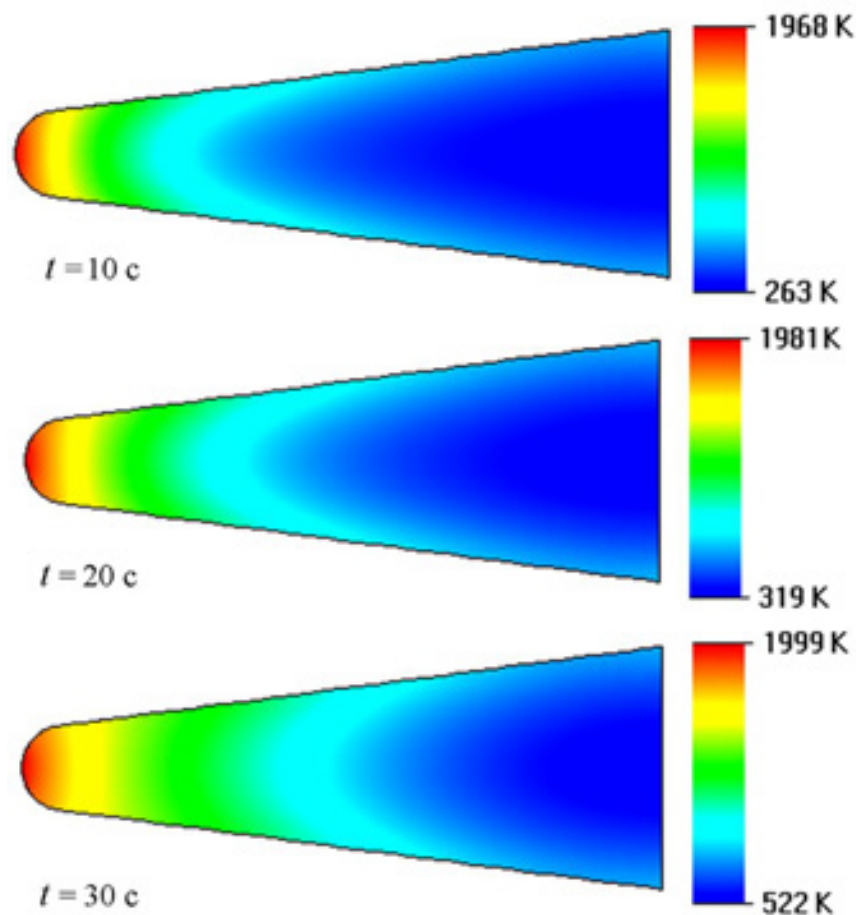


Рисунок 3 - Поле температур клина в разные моменты времени нагрева

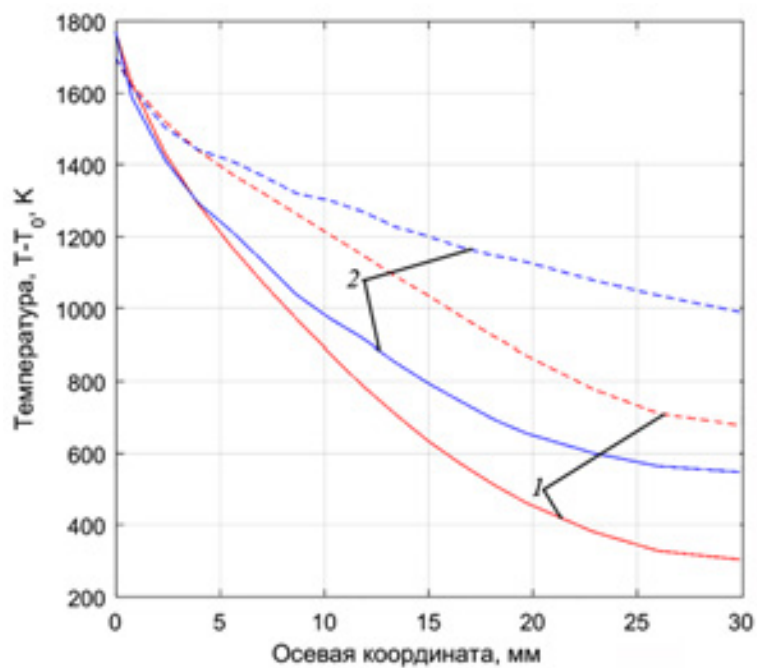


Рисунок 4 - Распределение температуры на оси (1) и поверхности (2) клина при нагреве на режиме 1 (сплошные линии) и режиме 2 (пунктир)

Наибольшие различия в тепловых режимах клина для рассматриваемых случаев нагрева воздушным потоком и потоком продуктов сгорания имеют место на нестационарной стадии нагрева в период $t \in 2$ с, что связано с существенно различающимися скоростями нагрева. Так, на интервале $0 < t < 0,5$ с для базового (первого) режима $dT/dt \approx 1800$ К/с, а для второго — $dT/dt \approx 2700$ К/с, что обуславливает существенно разные напряженные состояния в окрестности критической точки клина.

Приближенная оценка может быть получена на основе одномерной модели теплопроводности. При этом полагаем, что температура нагреваемой поверхности плоского слоя изменяется в соответствии с зависимостями температуры в критической точке для рассматриваемых режимов нагрева (см. рис. 2). Результаты расчетов показывают, что в период времени $t \in 2$ с нагреву подвергается слой толщиной $h \in 4$ мм (рис. 5), что позволяет дать оценку термических напряжений на основе модели термически толстого (полубесконечного) слоя при нестационарном нагреве. Получено, что в поверхностном слое реализуются максимальные градиенты температуры (рис. 6), пиковые значения превышают 1000 К/мм, а различия для первого и второго режимов достигают 600 К/мм, что предопределяет различия и в напряженном состоянии.

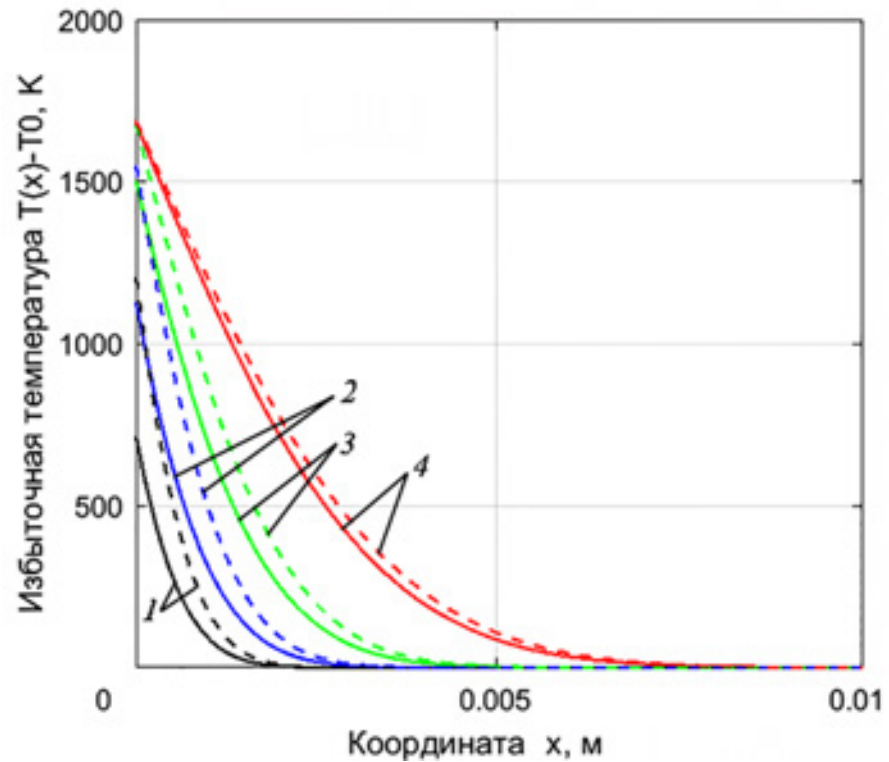


Рисунок 5 - Температурное поле при нагреве плоского слоя в режиме 1 (сплошные линии) и режиме 2 (пунктир) при времени 0,5 с (1), 1,0 с (2), 2,0 с (3), 5,0 с (4)

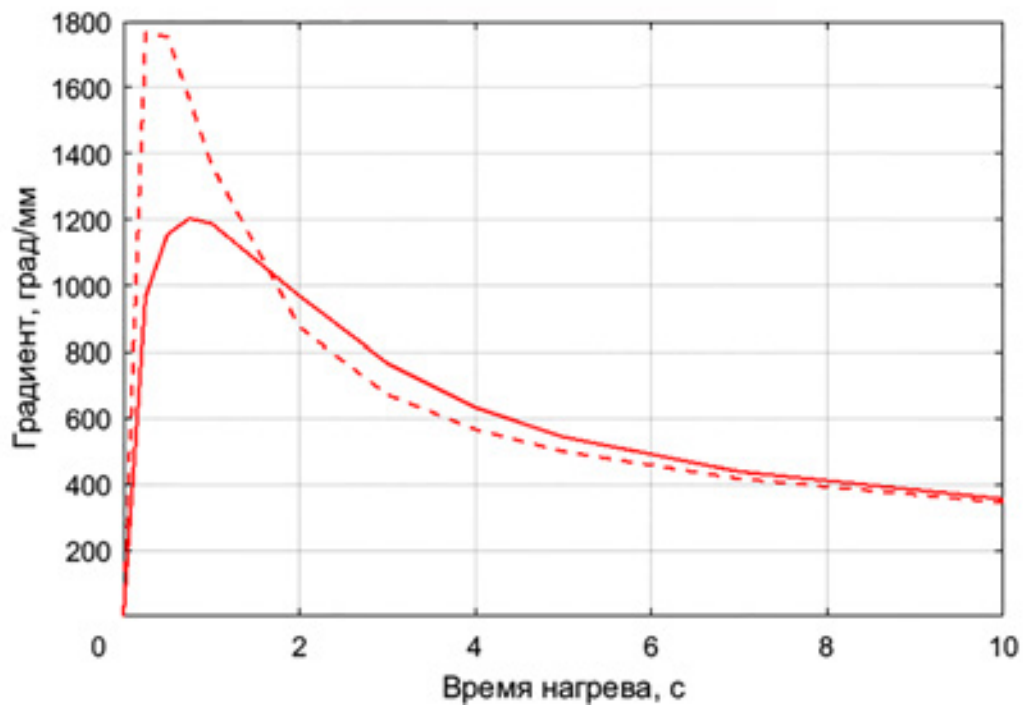


Рисунок 6 - Градиент температуры в поверхностном слое при нагреве в режиме 1 (сплошные линии) и режиме 2 (пунктир)

При высоких градиентах температуры температурные напряжения в нагреваемом объекте могут превысить предел прочности материала. Известно, что наиболее критичным тепловым режимом для керамик является резкое охлаждение, однако и при высокоскоростном нагреве (термоударом считается нагрев со скоростью > 100 К/с и более) напряжения сжатия также могут превысить критическое значение для хрупкого материала.

Нестационарные температурные напряжения могут быть рассчитаны при решении соответствующей динамической задачи термоупругости. Так, для случая нагрева полубесконечного тела в квазистатическом приближении термические напряжения сжатия в поверхностном слое определяются соотношением

$$\sigma = \frac{E\alpha(T - T_0)}{1 - \nu},$$

где E — модуль упругости; α — коэффициент термического расширения; ν — коэффициент Пуассона.

Из этой формулы следует, что термические напряжения в поверхностном слое определяются текущим значением температуры, следовательно, отношение напряжений на разных режимах нагрева пропорционально отношению температур. Соответствующая зависимость для рассмотренных режимов нагрева приведена на рис. 7. Как видно, термические напряжения в условиях обтекания клина высокотемпературным потоком продуктов сгорания на $\sim 70\%$ превышают напряжения при обтекании высокоскоростным потоком воздуха.

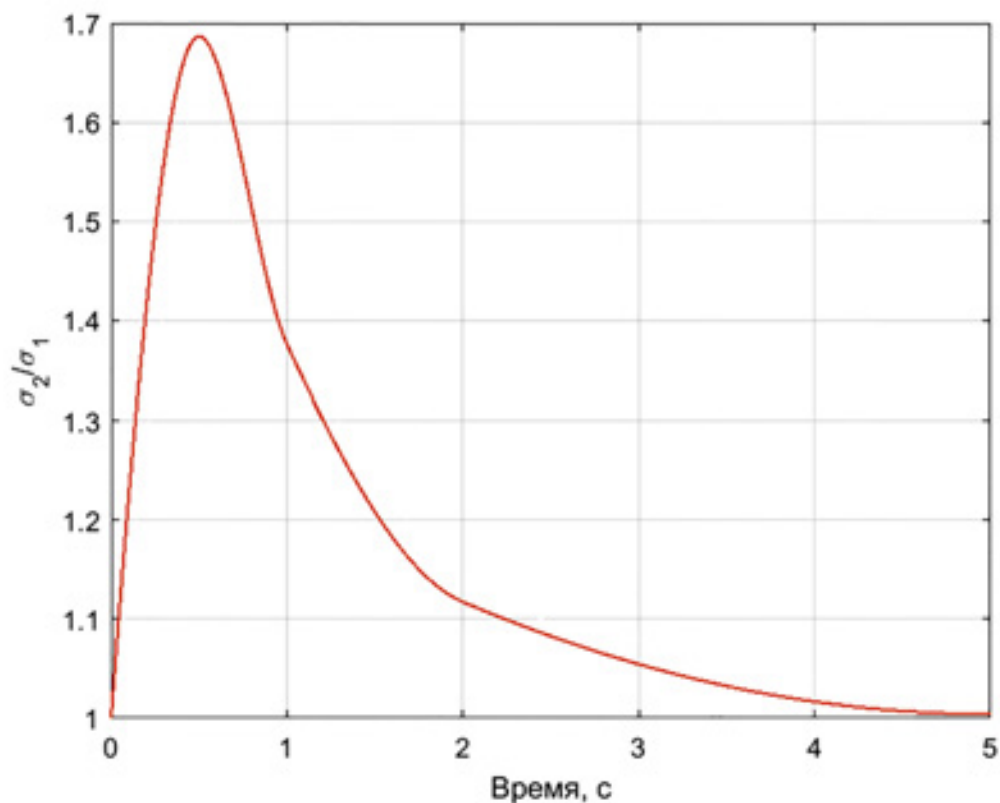


Рисунок 7 - Зависимость отношения термических напряжений в поверхностном слое клина при разных режимах нагрева

Оценка реальных напряжений возможна при задании значений физико-механических характеристик оксида циркония. Если воспользоваться известными литературными данными (имеющими достаточно большой разброс даже для статических режимов нагрева) $E = 170$ ГПа, $\alpha = 10 \cdot 10^{-6}$ 1/К, $\nu = 0,3$, то получим, что в момент времени $t = 0,5$ с термические напряжения на первом режиме $\sigma_1 \approx 1700$ МПа. Это близко к значению предела прочности для высокоплотного оксида циркония при сжатии для нормальных условий, приводимое в литературе [15]. Естественно, физико-механические свойства материалов при высокоскоростных режимах нагрева до высоких температур могут существенно отличаться от экспериментально определенных при статических режимах нагрева, что требует проведения соответствующих исследований.

Заключение

Практическое применение термостойкой оксидной керамики как материала для элементов конструкции с острыми притупленными кромками (например, такими как кромки крыльев или воздухозаборника), обтекаемых высокоскоростным потоком воздуха, требует проведения экспериментальных исследований их термостойкости, для чего могут быть использованы газогенераторы высокотемпературного газового потока на высокоэнергетических топливных смесях, параметры которого — температуру и скорость — выбирают из условия близости параметров температурного состояния испытуемого объекта, характеризующих его работоспособность. За такой параметр обычно принимают температуру в наиболее теплонапряженной области нагрева — критической точке.

На примере затупленного клина показано, что выполнение только этого требования не обеспечивает подобия температурного, а следовательно, и напряженного состояния всего нагреваемого (испытуемого) объекта. Установлено, что наибольшие различия имеют место на нестационарной стадии нагрева, характеризуемой максимальными температурными градиентами и термическими напряжениями, что требует проведения исследований физико-механических характеристик термостойких керамик при высокоскоростном нагреве в широком диапазоне температур.

Список литературы

1. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов // Труды ВИАМ. 2014. Вып. 6. С. 8. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/keramicheskie-kompozitsionnye-materialy-s-vysokoy-okislitelnoy-stoykostyu-dlya-perspektivnyh-letatelnyh-apparatov-obzor/viewer> (дата обращения 12.06.2020).

2. Михеев С.В., Строганов Г.Б., Ромашин А.Г. Керамические и композиционные материалы в авиационной технике. М.: Альтекс, 2002. 276 с.
3. Кашеев И.Д., Земляной К.Г., Держинский Р.В., Федотов А.В., Провоторов Д.А. Исследование термостойкости огнеупоров для импульсных высокотемпературных установок / Новые огнеупоры. 2016. Вып. 7. С. 43–47.
4. Соколов В.А. О получении плавленного стабилизированного диоксида циркония / Новые огнеупоры. 2015. Вып. 3. С. 75–78.
5. Перепелицын В.А., Гороховский А.М., Федоровцева А.В., Яковлева Л.П. Производство плавленного диоксида циркония в ОАО «Первоуральский динасовый завод» // Новые огнеупоры. 2016. Вып. 7. С. 25–29.
6. Полежаев Ю.В., Шишков А.А. Газодинамические испытания тепловой защиты. М.: Промедэк, 1992. 248 с.
7. Михатулин Д.С., Полежаев Ю.В., Ревизников Д.Л. Тепломассообмен, термохимическое и термоэрозионное разрушение тепловой защиты. М.: Янус-К. 520 с.
8. Боровой В.Я. Экспериментальные исследования теплообмена и теплозащиты гиперзвуковых летательных аппаратов // Лесной вестник. 2000. Вып. 2. С. 39–47.
9. Проблемы создания перспективной авиационно-космической техники. М.: Физматлит, 2005. 648 с.
10. Баула Г.Г., Краснокутская А.Н., Пластинин Ю.А. и др. Анализ характеристик гиперзвукового аппарата при тестовых его испытаниях // Космонавтика и ракетостроение. 2014. Вып. 6. С. 42–48.
11. Железнякова А.Л., Суржиков С.Т. Численное моделирование гиперзвукового обтекания модели летательного аппарата Х-43 // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2010. Вып. 1. С. 3–9.
12. Коробков А.А. Методическое обеспечение расчета характеристик тепловой защиты гиперзвуковых летательных аппаратов // Электрон. журнал

«Труды МАИ». Вып. 45. URL: <https://mai.ru/upload/iblock/a92/metodicheskoe-obespechenie-raschyeta-kharakteristik-teplovoy-zashchity-giperzvukovykh-letatelnykh-apparatov.pdf> (дата обращения 12.06.2020).

13. Бодня И.С., Тимошенко В.П. Анализ тепловых режимов передней композитной кромки крыла малоразмерного аэрокосмического аппарата // Инженерный журнал: наука и инновации. 2018. Вып. 9. С. 1–10.

14. Котов М.А., Рулева Л.Б., Солодовников С.И., Суржигов С.Т. Расчетно-экспериментальные исследования структуры высокоскоростного потока газа при обтекании моделей фрагментов летательных аппарат / Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Машиностроение. 2017. Вып. 3. С. 18–30.

15. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

УДК: 544.31-971

Изучение термодинамики и испарения трёхкомпонентных систем на основе оксида гафния для повышения высокотемпературных эксплуатационных характеристик керамических материалов и покрытий

Столярова В.Л.¹, д.х.н.; Ворожцов В.А.^{1,2}; Карачевцев Ф.Н.³, к.х.н.

v.stolyarova@spbu.ru
st011089@student.spbu.ru
kara4ev@mail.ru

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
г. Санкт-Петербург

²ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им. И.В. Гребеникова Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

³Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
институт авиационных материалов», Государственный научный центр
Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»), г. Москва

Аннотация:

Принимая во внимание актуальность систем на основе оксида гафния и, в частности, систем $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ и $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ для разработки материалов высшей огнеупорности, методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучены процессы испарения и термодинамические свойства указанных систем.

Ключевые слова:

термодинамика, испарения, керамика, оксид гафния

Введение

Системы на основе оксида гафния перспективны для разработки широкого спектра новых материалов высшей огнеупорности, в частности форм и стержней для литья лопаток газотурбинных двигателей и термобарьерных покрытий [1,2]. Использование оксида гафния позволяет увеличить диапазон рабочих температур, устойчивость к окислительной атмосфере и срок службы огнеупорной керамики [3]. Однако повышение рабочих температур и длительности высокотемпературного воздействия может сопровождаться избирательным испарением компонентов материала и высокотемпературными фазовыми переходами, приводящими к потере эксплуатационных свойств. Полученные значения термодинамических свойств позволят прогнозировать и оптимизировать фазовые диаграммы исследуемых систем с применением модельных подходов, а информация о процессах испарения даст возможность разрабатывать корректных методик высокотемпературного синтеза и эксплуатации.

Одним из наиболее информативных методов, позволяющих изучать физико-химические свойства труднолетучих веществ, является метод высокотемпературной масс-спектрометрии [4]. Ранее данным методом был изучен ряд двух- и трёхкомпонентных систем на основе HfO_2 , содержащих Y_2O_3 [5], La_2O_3 [6], Gd_2O_3 [7], ZrO_2 [5,8,9] и Sm_2O_3 [10–12]. В указанных работах были определены парциальные давления идентифицированных молекулярных форм пара и термодинамические свойства компонентов в исследованных системах. В результате установлено наличие отрицательных отклонений от идеального поведения в системах на основе HfO_2 , за исключением системы $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, где наблюдалось идеальное поведение [5].

Настоящая работа является продолжением систематического изучения керамики на основе трёхкомпонентных систем, содержащих HfO_2 . Целью данной работы является исследование термодинамических свойств и процессов испарения систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ методом

высокотемпературной масс-спектрометрии. Выбор объектов исследования продиктован дальнейшей необходимостью разработки новых материалов высшей огнеупорности. Полученные результаты незаменимы при рассмотрении скоростей испарения огнеупорных материалов в условиях синтеза и эксплуатации при высоких температурах. Найденные значения термодинамических свойств позволяют провести оптимизацию фазовых диаграмм исследуемых систем с применением модельных подходов.

Данные о методике исследования

В настоящей работе проведено изучение термодинамических свойств и особенностей процессов испарения в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. Синтез образцов выполнен керамическим методом [13] на основе индивидуальных оксидов. Детали методики синтеза были описаны неоднократно ранее [6,10]. Химический состав синтезированных образцов идентифицирован методом рентгеновского флуоресцентного анализа.

Изучение термодинамических свойств и процессов испарения в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ выполнено методом высокотемпературной масс-спектрометрии [4] на масс-спектрометре МС-1301 (Институт аналитического приборостроения АН СССР, Ленинград, СССР). Методические особенности проведения высокотемпературных экспериментов и обработки полученных данных выполнены по аналогии с ранее выполненными работами [10,12]. Испарение образцов проводилось из вдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры Кнудсена, что позволяло определить активности оксида самария в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ методом дифференциальной масс-спектрометрии [4].

Исследованные образцы нагревались в камере Кнудсена до температуры 2373 К электронной бомбардировкой. Температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 (НПФ «Прибор», Харьков, Украина). Измерение ионных токов в масс-спектре пара над изучаемыми образцами проводилось вплоть до полного испарения образца согласно методике

полного изотермического испарения [14,15]. Таким образом, с одной стороны, были оценены изменения содержаний компонентов в конденсированной фазе исследуемых систем при температуре 2373 К, а с другой стороны, определены парциальные давления молекулярных форм пара как над исходным составом образца, так и над составами, полученными в результате дальнейшего избирательного испарения компонентов. Изменения содержания компонентов в изученных образцах в процессе изотермической выдержки при температуре 2373 К были визуализированы на концентрационных треугольниках Гиббса-Розебума в работе [11]. Показано [11], что избирательное испарение Sm_2O_3 приводит к смещения состава конденсированной фазы в направлении противоположной бинарной системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ или $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, причём для системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ сохраняется соотношение содержаний (мол.%) $\text{ZrO}_2\text{:HfO}_2$, равное 1, а в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ происходит уменьшение соотношения содержаний $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:HfO}_2$ из-за избирательного испарения Y_2O_3 .

Экспериментальная часть

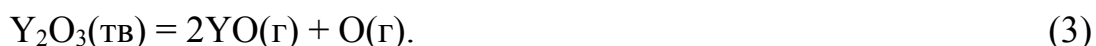
Для синтеза образцов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ в выбранных индивидуальных оксидах было определено наличие примесей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Agilent 5100, Agilent Technologies Russia, Москва, Россия). Показано, что мольная доля основного вещества в оксидах редкоземельных элементов и циркония составляет не менее 99.6 мол. %, а в оксиде гафния не менее 97.7 мол. %. Для удаления из реактивов связанной воды исследуемые оксиды перед синтезом прокаливались при температуре 873 К. После синтеза образцов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ содержание компонентов в них было определено методом рентгеновского флуоресцентного анализа (S8 Tiger, Bruker, Германия), таблица 1.

Таблица 1 - Состав образцов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, по синтезу и определённый методом рентгеновского флуоресцентного анализа после синтеза

Система	Синтез/анализ	Содержание оксидов, мол. %			
		Sm_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	По синтезу	50.0	25.0	-	25.0
	По анализу	50.2	24.5	0.1	25.1
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$,	По синтезу	50.0	-	25.0	25.0
	По анализу	49.4	-	25.6	25.0

Полученные образцы, состав которых приведён в таблице 1, загружались в эффузионную камеру Кнудсена в количестве до 5 мг с последующим нагревом камеры до заданной температуры для дальнейшего изучения термодинамических свойств в рассматриваемых системах методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

Как и отмечалось ранее [10], в масс-спектре пара над образцом в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, начиная с температуры 2200 К, были идентифицированы ионы SmO^+ и Sm^+ , а при повышении температуры до 2373 К наблюдался также ион YO^+ . Установлено, что энергии появления ионов SmO^+ , Sm^+ и YO^+ , определённые методом исчезновения ионных токов [4], соответствовали в пределах погрешности ± 0.3 эВ энергиям ионизации молекулярных форм пара SmO , Sm и YO (5.0 эВ, 5.2 эВ и 6.0 эВ соответственно [16]). Следовательно, основными молекулярными формами пара над изученным образцом в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ являлись SmO , Sm , YO и O , что соответствовало составу пара над индивидуальными оксидами самария и иттрия [17]:



В масс-спектре пара над образцом в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ были идентифицированы ионы SmO^+ и Sm^+ при температуре 2373 К. Анализ значений энергий появления указанных ионов позволил установить, что эти ионы являлись молекулярными. Таким образом, в отличие от системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в газовой фазе над образцом в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К наблюдались только молекулярной формы, отвечающие испарению индивидуального Sm_2O_3 [17] согласно уравнениям (1) и (2).

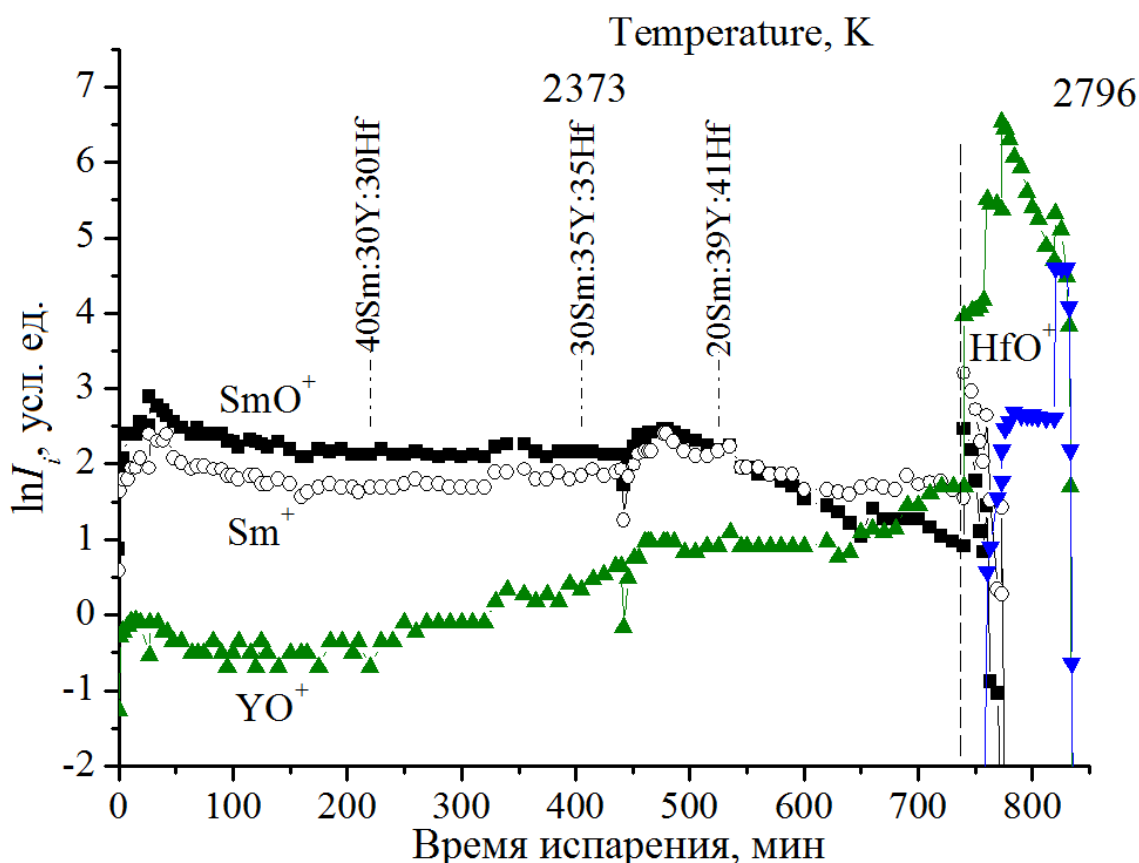


Рисунок 1 - Временная зависимость натурального логарифма интенсивностей ионных токов SmO^+ , Sm^+ , YO^+ и HfO^+ в масс-спектре пара над исследованным образцом в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, при температурах 2373 К и 2796 К. Обозначение «40Sm:30Y:30Hf» соответствует составу конденсированной фазы (мол.%) $40\text{Sm}_2\text{O}_3:30\text{Y}_2\text{O}_3:30\text{HfO}_2$ в соответствующий момент времени, оцененному методом полного изотермического испарения [14,15]

Испарение образцов в исследуемых системах проводилось при температуре 2373 К вплоть до полного исчезновения ионов SmO^+ и Sm^+ в масс-спектрах пара. Временные зависимости интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над исследованными образцами представлены на рис. 1. и 2.

Из рис. 2 следует, что содержания компонентов в образце в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ изменялись при температуре 2373 К по направлению к эквимолярному составу в системе $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$. Аналогичная ситуация наблюдалась и при испарении образца в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (рис. 1), в котором, однако, переход Y_2O_3 в газовую фазу также вносил вклад в изменение состава конденсированной фазы, который проявился наиболее ярко на заключительной стадии испарения образца в виде отклонения от эквимолярного соотношения $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ в сторону увеличения мольной доли HfO_2 .

Временные зависимости ионных токов в масс-спектре пара над исследуемыми образцами, приведённые на рис. 1 и 2, позволили определить методом полного изотермического испарения [14,15] парциальные давления молекулярных форм пара как над ними, так и над составами конденсированной фазы, полученными в результате избирательного испарения компонентов при температуре 2373 К.

Активности Sm_2O_3 ($a_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$) в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ получены по уравнению (4), подробный вывод которого приведён ранее в работах [10,12]:

$$a_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = \frac{I_{\text{SmO}^+}^3}{I_{\text{SmO}^+}^{\circ 3}} \times \frac{I_{\text{Sm}^+}^{\circ}}{I_{\text{Sm}^+}}, \quad (4)$$

где I_i и I_i° – интенсивности ионного тока i в масс-спектре пара над образцом и над стандартом определения активности компонента соответственно. Активности компонентов в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, найденные по уравнению (4), представлены на рис. 3.

Парциальные давления атомарного кислорода над образцами (p_O) были рассчитаны по уравнению (5) с использованием известных величин активностей Sm_2O_3 , а также парциальных давлений пара SmO над образцом (p_{SmO}) и SmO и O над стандартом (p°_i):

$$p_O = \frac{a_{\text{Sm}_2\text{O}_3} p_{\text{SmO}}^2 p^\circ_O}{p_{\text{SmO}}^2}. \quad (5)$$

Активности оксида иттрия в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ также были найдены в соответствии с уравнением (6):

$$a_{\text{Y}_2\text{O}_3} = \frac{p_{\text{YO}}^2 p_O}{p_{\text{YO}}^2 p^\circ_O}. \quad (6)$$

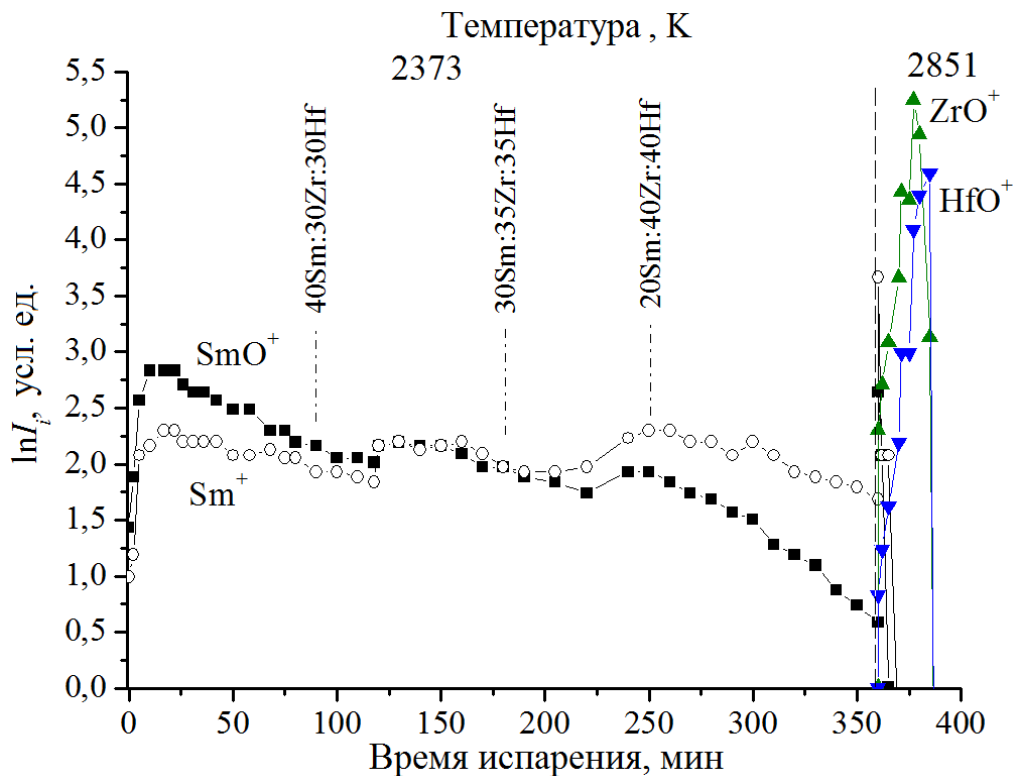


Рисунок 2 - Временная зависимость натурального логарифма интенсивностей ионных токов SmO^+ , Sm^+ , ZrO^+ и HfO^+ в масс-спектре пара над исследованным образцом в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, при температурах 2373 К и 2851 К. Обозначение «40Sm:30Zr:30Hf» соответствует составу конденсированной фазы (мол. %) $40\text{Sm}_2\text{O}_3:30\text{ZrO}_2:30\text{HfO}_2$ в соответствующий момент времени, оцененному методом полного изотермического испарения [14,15]

Результаты определения парциальных давлений молекулярных форм пара SmO , Sm , YO и O , а также активностей Sm_2O_3 и Y_2O_3 при температуре 2373 К приведены в таблице 2.

Как следует из сопоставления данных в таблице 2, система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ характеризуется при температуре 2373 К более высокими значениями парциальных давлений молекулярных форм пара, содержащих самарий, и активностей Sm_2O_3 по сравнению с системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ до содержания Sm_2O_3 (30 ± 2) мол. %. Это может быть связано с более активным взаимодействием Sm_2O_3 с Y_2O_3 в конденсированной фазе по сравнению с ZrO_2 . Однако по мере уменьшения содержания Sm_2O_3 менее (30 ± 2) мол. % наблюдалась обратная тенденция: парциальные давления молекулярных форм пара и активности Sm_2O_3 в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ уменьшались по сравнению с соответствующими величинами в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

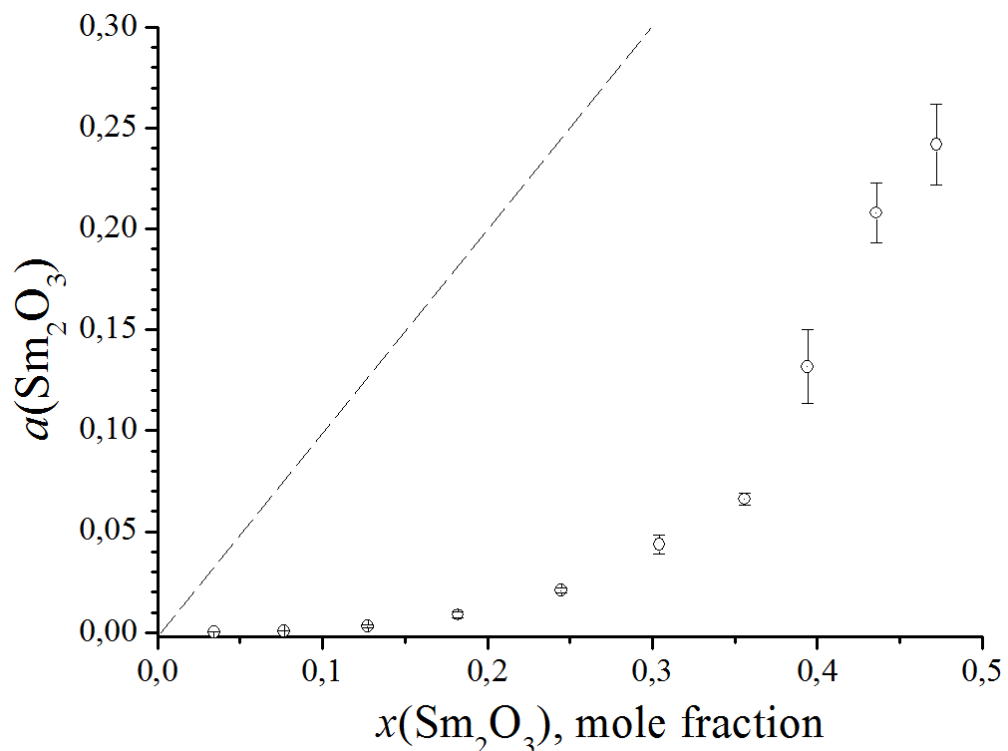


Рисунок 3 - Зависимость активностей Sm_2O_3 в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ от мольной доли Sm_2O_3 при соотношении мольных долей ZrO_2 и HfO_2 , равном 1. Активности Sm_2O_3 найдены по уравнению (4). Пунктирная линия соответствует активностям Sm_2O_3 в идеальном растворе

С учётом того, что в результате проведённых экспериментов наиболее достоверно в рассматриваемых системах были определены активности Sm_2O_3 , для оценки избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) был выбран метод Даркена [18] в предположении о существовании непрерывного твёрдого раствора при температуре 2373 К:

Таблица 2 - Парциальные давления молекулярных форм пара SmO , Sm , YO и O (p_i), активности Sm_2O_3 и Y_2O_3 (a_i) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, парциальные давления молекулярных форм пара SmO , Sm и O , активности Sm_2O_3 и избыточные энергии Гиббса (ΔG^E) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К

Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$								
Содержание оксидов, мол. %*			p_i , Па				a_i	
Sm_2O_3	Y_2O_3	HfO_2	SmO $\times 10^1$	Sm $\times 10^2$	YO $\times 10^3$	O $\times 10^2$	$\text{Sm}_2\text{O}_3 \times 10^2$	$\text{Y}_2\text{O}_3 \times 10^2$
47	27	27	1.6	5.9	2.1	9.4	19±2	3.2±1.3
42	29	29	1.2	4.0	1.8	9.8	9.8±0.3	2.5±0.8
37	31	32	1.0	3.6	2.2	9.0	6.1±0.4	3.5±0.9
32	34	34	1.0	4.1	3.4	8.3	6.1±0.3	7.5±1.9
28	36	37	0.9	4.1	4.4	7.8	5.1±0.5	12±5
23	38	39	1.0	5.2	5.5	6.7	5.1±0.5	16±2
17	41	42	0.7	4.2	5.7	5.9	2.5±0.5	15±5
12	43	45	0.4	3.3	5.9	4.5	0.7±0.1	12±2
9	45	47	0.4	3.5	8.6	3.9	0.47±0.05	22±7
5	46	49	0.2	2.6	9.6	3.1	0.13±0.02	22±8
Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$								
Содержание оксидов, мол. %*			p_i , Па			$a_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$	$-\Delta G^E$, кДж/моль	
Sm_2O_3	ZrO_2	HfO_2	SmO $\times 10^1$	Sm $\times 10^2$	O $\times 10^2$			
47	26	26	1.9	6.9	8.9	$(2.4\pm 0.2)\times 10^{-1}$	20.8	
44	28	28	1.9	8.3	7.5	$(2.1\pm 0.1)\times 10^{-1}$	21.3	
39	30	30	1.7	8.2	6.3	$(1.3\pm 0.2)\times 10^{-1}$	21.4	
36	32	32	1.3	7.5	5.5	$(6.6\pm 0.3)\times 10^{-2}$	21.1	
30	35	35	1.1	6.8	5.1	$(4.4\pm 0.5)\times 10^{-2}$	20.0	
24	38	38	0.8	5.8	4.4	$(2.1\pm 0.1)\times 10^{-2}$	17.9	
18	41	41	0.6	5.2	3.6	$(8.8\pm 1.5)\times 10^{-3}$	14.8	
13	44	44	0.4	3.7	3.1	$(3.0\pm 0.8)\times 10^{-3}$	11.2	
8	46	46	0.2	2.7	2.6	$(8.6\pm 0.8)\times 10^{-4}$	7.3	
3	48	48	0.1	2.3	2.0	$(2.8\pm 0.5)\times 10^{-4}$	3.4	

* Значения парциальных давлений молекулярных форм пара и активностей Sm_2O_3 получены усреднением соответствующих величин, найденных для указанного состава системы (± 2 мол. %), оцененного методом полного изотермического испарения [14,15].

$$\Delta G^E = (1 - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) \left[\Delta G^E_{(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}=0)} + \int_0^{x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} \frac{\Delta \mu^E_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{(1 - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})^2} dx_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \right]_{\substack{x_{\text{ZrO}_2} \\ x_{\text{HfO}_2}}}, \quad (7)$$

где интегрирование подынтегрального выражения, содержащего избыточный химический потенциал Sm_2O_3 ($\Delta \mu^E_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$), выполняется относительно концентрационного сечения с постоянным соотношением мольных долей компонентов, для которых активности компонентов неизвестны. Однако следует обратить внимание, что данные в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ получены не для секущей с постоянным соотношением содержаний Y_2O_3 и HfO_2 , как показано в таблице 3, из-за избирательного испарения также и Y_2O_3 из образца. По этой причине в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ использование метода Даркена оказалось нецелесообразным, что привело к отсутствию данных об избыточных энергиях Гиббса.

Отметим, что величина $\Delta G^E(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 0)$ в уравнении (7) представляет собою избыточную энергию Гиббса состава в бинарной системе $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ с тем же соотношением ZrO_2 и HfO_2 , что и в трёхкомпонентной системе. Ранее методом высокотемпературной масс-спектрометрии Белов и Семёнов [5] установили, что при температуре 2773 К система $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ является идеальной. Это позволило в настоящей работе принять значение $\Delta G^E(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 0)$ равным 0 кДж/моль.

Результаты определения избыточной энергии Гиббса, рассчитанной по уравнению (7) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, приведены в таблице 4. Как следует из таблицы 4, при температуре 2373 К в рассматриваемой системе наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения, уменьшающиеся при приближении к бинарной системе $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$.

Выводы и рекомендации

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 2373 К изучены термодинамические свойства и процессы испарения керамики на основе систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, перспективных для разработки широкого спектра новых материалов высшей огнеупорности. Установлено, что при температуре 2373 К в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ основными молекулярными формами пара являются SmO , Sm , YO и O , а в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ – SmO , Sm и O . Найденные в настоящей работе парциальные давления молекулярных форм пара над исследованными образцами позволяют прогнозировать скорости испарения материалов высшей огнеупорности при высоких температурах, что необходимо для корректной разработки методов получения и применения огнеупорной керамики. Найденные значения активностей компонентов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ в дальнейшем могут быть использованы для расчёта и оптимизации неизвестных фазовых равновесий не только в изученных тройных системах, но и других многокомпонентных системах на основе HfO_2 в рамках подхода CALPHAD.

Благодарности

Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-03-00721).

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. М.: Наука. 2006. 632 с.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД. // Авиационные материалы и технологии. 2012. N S. С. 60–70.
3. Глушкова В.Б., Кравчинская М.В., Кузнецов А.К., Тихонов П.А.

Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. / Под ред. Келера Э.К. Л.: Наука. 1984. 176 с.

4. Семёнов Г.А., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. / Под ред. Суворова А.В. Л.: Наука. 1990. 300 с.

5. Белов А.Н., Семёнов Г.А. Термодинамика бинарных твёрдых растворов оксидов циркония, гафния и иттрия по данным высокотемпературной масс-спектрометрии. // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. N 3. С. 589–592.

6. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Ilatovskaya M.O., Karachevtsev F.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by the high-temperature mass spectrometric method. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2018. V. 32. N 9. P. 686–694. doi: 10.1002/rcm.8081.

7. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. V. 31. N 13. P. 1137–1146. doi: 10.1002/rcm.7892.

8. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2019. V. 33. N 19. P. 1537–1546. doi: 10.1002/rcm.8501.

9. Motalov V., Bencze L., Yin X., Spatschek R., Singheiser L. Measurement of thermodynamic activity of zirconia in yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cell application. // Calphad. 2019. V. 64. P. 342–346. doi: 10.1016/J.CALPHAD.2019.01.010.

10. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N. Vaporization and

thermodynamics of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2020. V. 34. N 8. P. e8693. doi: 10.1002/rcm.8693.

11. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. High temperature study of oxide systems: thermal analysis and Knudsen effusion mass spectrometry. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. N 13. P. 17–24. doi: 10.1134/S0036024420130257.

12. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Ceramics based on the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 252. P. 123240. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123240.

13. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 360 с.

14. Сидоров Л.Н., Акишин П.А. Масс-спектрометрический метод определения парциальных давлений паров и относительных сечений ионизации молекул по изотермам испарения. // *Докл. АН СССР.* 1963. Т. 151. N 1. С. 136–139.

15. Sidorov L.N., Shol'ts V.B. Mass spectrometric investigation of two-component systems of complex vapour composition by the isothermal evaporation method. // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1972. V. 8. N 5. P. 437–456. doi: 10.1016/0020-7381(72)80014-7.

16. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G. Gas-phase ion and neutral thermochemistry. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. V. 17. N Suppl. 1. P. 861.

17. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ. 2008. 480 с.

18. Darken L.S. Application of the Gibbs-Duhem Equation to Ternary and Multicomponent Systems. // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. N 7. P. 2909–2914. doi: 10.1021/ja01163a030.

УДК 661.66.665.1

**Степень влияния различных факторов на процесс силицирования
среднезернистых графитов на основе пекового кокса**

Бубненко И.А., д.т.н.; Кошелев Ю.И., д.т.н.; Степарева Н.Н.; Вербец Д.Б.;
Чеблакова Е.Г., к.т.н.; Малинина Ю.А.; Сеницын Д.Ю.

i.bubnenkov@mail.ru

АО «НИИграфит», г. Москва

Аннотация:

Путем термической обработки в интервале температур 1000 – 2800 °С получена гамма углеродных материалов из карбонизованного полуфабриката среднезернистого графита на основе пекового кокса. Исследовано влияние различных факторов на процесс силицирования этих материалов. Установлено преобладающее влияние параметров кристаллической структуры (высоты кристаллитов и межплоскостного расстояния) на содержание карбида кремния. Высказано предположение, что при температуре обработки 2600 °С происходит дополнительное разупорядочение структуры перед графитацией, как это имеет место при температурах 2000 – 2100 °С.

Ключевые слова:

пековый кокс, графитация, кристаллическая структура, кристаллит, пористость, силицирование, карбид кремния

За последние 15 лет увеличилось число иностранных публикаций по вопросу влияния различных факторов на процесс жидкофазного силицирования. Большое внимание уделяется причинам разрушения графитов при силицировании. По мнению R. Israel и R. Voytovych [1] напряжения, созданные в процессе пропитки, могут приводить к образованию трещин вблизи фронта пропитки и в конечном итоге, к разрушению графита. В таблице 1 представлены некоторые свойства графитов марок 2020, 6505, 2450 (Carbon Lorraine Composants) и графита POCO AXZ-5Q.

Таблица 1 - Свойства различных марок графита

Свойство	Марка графита			
	2020	6505	2450	POCO AXZ-5Q
Плотность, ρ , г/см ³	1,77	1,77	1,86	1,5 – 1,6
Относительная доля пор, α_p	0,15	0,22	0,126	0,30
Средний диаметр пор, d_{pores} , мкм	2,3	13,1	1,3	0,72
Прочность на изгиб (МПа)	41-45	15	56	40
Шероховатость, R_a	0,77	3,9	0,64	2,08

Авторы приходят к выводу, о том, что трещины редко встречаются на графитах 2020, 2450 и POCO AXZ-5Q, но очень заметны на низкопрочном графите 6505. То есть, основным фактором, гарантирующим отсутствие разрушения является прочность при изгибе.

На рис. 1 показаны результаты погружения в расплав кремния других марок графитов зарубежных фирм.

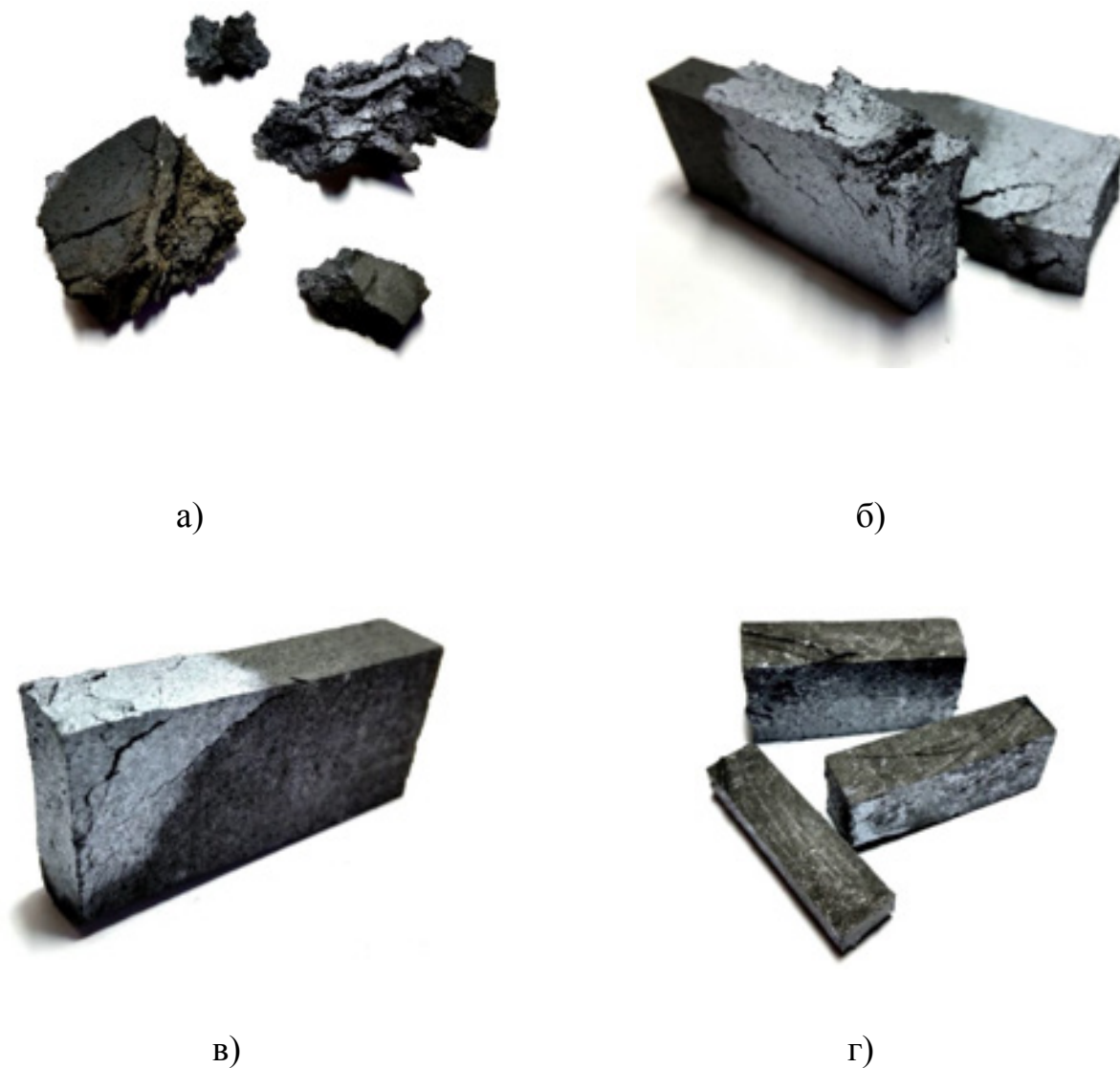


Рисунок 1 - Разрушение (отсутствие разрушения) графитов различных марок при контакте с жидким кремнием: а – 6513, размер зерна < 0,8 мм; б – 6501, размер зерна < 0,8 мм; в – 6522, размер зерна < 2 мм; г – отсутствие разрушения графита 6506, размер зерна < 2 мм

Свойства графитов, которые могут определять процесс силицирования, практически отсутствуют. Представлена информация только о максимальном размере зерна. Но эти рисунки (1а, 1б, 1в, 1г) наглядно свидетельствуют о том, что далеко не все графиты могут находиться в контакте с кремнием (что важно для нагревателей, используемых в электровакуумных печах, где

присутствует кремний), а также для получения силицированных графитов класса СГМ в соответствии с российской классификацией.

В настоящее время в РФ произошло значительное изменение сырьевой базы для получения силицированных графитов (кокса, пека, кремния). Ранее, для производства среднезернистых конструкционных графитов использовали кокс КНПС (кокс нефтяной пиролизный специальный), выпуск которого заводами нефтеперерабатывающей промышленности прекращен в 1994 г., также в 2013 году остановлено производство квазиизотропного пекового кокса на ОАО «Северсталь». В этой связи в качестве альтернативного кокса для получения пористых графитов рассматривается использование пекового кокса производства ОАО «Евраз НТМК». По этой причине требуется более детальное исследование влияния структурных параметров пористого графита, а также характеристик пористой структуры на основе данного кокса на процесс получения силицированных материалов.

В качестве объектов исследования использовали карбонизованные заготовки для среднезернистого графита (СЗГ) на основе пекового кокса ОАО «Евраз НТМК» с кажущейся плотностью $1,58 - 1,60 \text{ г/см}^3$, из которых были изготовлены образцы диаметром 25 и высотой 40 – 60 мм, которые затем были термообработаны в электровакуумной печи в среде аргона с выдержкой в течение 60 минут при заданной температуре. Полученные заготовки (углеродной основы для жидкофазной пропитки расплавом кремния) силицировали при температуре выше $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ и времени не менее 10 минут. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновской установке ДРОН-4 со сцинтилляционным счетчиком и автоматической записью рефлексов отражения и их интенсивности. Съемку осуществляли на монохроматизированном медном излучении. Дифрактограммы регистрировались в дискретном режиме с отметкой углового интервала через $0,05^\circ$ с экспозицией 5 с. Точность отсчета по шкале «ГУРа» составляет $\pm 0,005^\circ$. Характеристики пористой структуры определяли методом ртутной

порометрии на порозиметрах Pascal 140, Pascal 430. Удельное электрическое сопротивление определяли четырехзондовым методом.

На первом этапе цель работы состояла в определении характеристик пористого графита, которые в наибольшей степени определяют фазовый состав силицированного материала. Для достижения поставленной цели было исследовано влияние характеристик пористой и кристаллической структуры графита на пековом коксе на фазовый состав силицированных материалов, которые были получены в широком диапазоне температур обработки. Для достижения поставленной цели было исследовано влияние характеристик кристаллической, пористой структуры и кажущейся плотности среднезернистого графита на пековом коксе на содержание карбида кремния в гамме силицированных материалов, которые были получены в широком диапазоне температур обработки исходного карбонизованного полуфабриката. Основные данные для получения коэффициента достоверности аппроксимации приведены на рис.2, а также в таблице 2.

Путем разделения профиля линии (002) были определены межплоскостные расстояния (d_{002}) карбонизованного полуфабриката в диапазоне температур обработок от 1000 до 2800 °С. Зависимость 1 относится к изменению d_{002} для менее упорядоченной составляющей углеродного материала (УМ), зависимость 3 – для более упорядоченной составляющей. Зависимость 2 построена для среднего значения межплоскостного расстояния, определенного по полуширине дифракционного отражения. Дополнительно на рис.1 показано изменение удельного электросопротивления (зависимость 4) УМ с различной температурой обработки. Удельное электросопротивление является структурно-чувствительной величиной, но дополнительно зависит от пористой структуры и содержания зольных примесей.

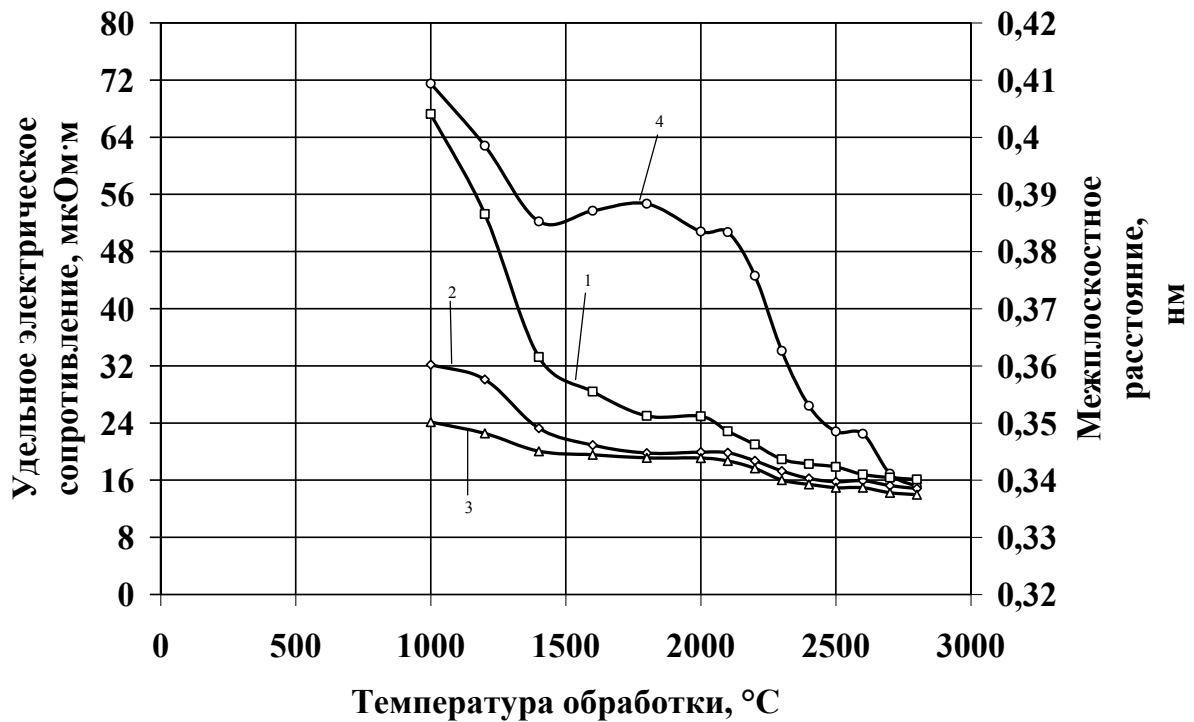


Рисунок 2 - Зависимость межплоскостных расстояний (1 – 3) и удельного электрического (4) сопротивления карбонизованного полуфабриката СЗГ на основе пекового кокса ОАО «Евраз НТМК»

Для анализа зависимостей 1 – 3 необходимо более подробно остановиться на структурных составляющих углерода. Нагорный В.Г. теоретически предсказал [2], что в искусственных графитах могут существовать 4 типа основных структур: G_0 , G_1 , G_2 , G_3 . Расчеты, основанные на методе атомных потенциалов показали, что межплоскостные расстояния, соответствующие различным трансляционным сдвигам при получении этих структур, соответственно равны: $d_{G_0} = 0,365$ нм, $d_{G_1} = 0,343$ нм, $d_{G_2} = 0,3354$ нм (графитовая структура), $d_{G_3} = 0,334$ нм. Соответствующие трансляционные сдвиги равны: $a_0 = 0$ нм, $a_1 = 0,071$ нм, $a_2 = 0,142$ нм, $a_3 = 0,213$ нм. В структуре G_0 атомы каждого последующего слоя находятся под атомами предыдущего слоя без смещения. Структура G_1 называется «турбостратной», и, может образовываться для различных УМ как при температурах, близких к температуре трехмерного упорядочения, так и при

более низких температурах. Структура G_2 называется графитовой. Атомы последующего слоя в ней находятся под центрами шестиугольника, образованного атомами предыдущего слоя. Несмотря на то, что межплоскостное расстояние в структуре G_3 , меньше, чем в G_2 , значительное смещение атомов не дает считать ее графитовой.

Структурные составляющие углерода были обнаружены также в порошке изотопа углерода ^{13}C [3]. Наличие перегиба на рентгеновском профиле отражения (002) порошкового образца чистого изотопа ^{13}C указывает на то, что порошок состоит из двух структурных составляющих углерода. Отражение (002) является суперпозицией двух компонент, имеющих размер о.к.р. (L_{002}) 2 и 4 нм соответственно и различные значения межплоскостного расстояния d_{002} – 0,36 – 0,365 нм (G_0), 0,343 – 0,344 нм (G_1).

При температуре обработки 1000 °С образуется структура G_0 , однако уже при температуре 1400 °С (рис.1) начинает формироваться турбостратная структура. Об этом дополнительно свидетельствует перегиб при 1400 °С на зависимости электросопротивления от температуры обработки. Максимум при 1800 °С обусловлен ростом общего объема пор (таблица 2). Площадки на данной зависимости при температурах 2000 – 2100 °С и 2500 – 2600 °С, по всей видимости свидетельствуют о разупорядочении структуры перед циклами графитации.

Таблица 2 - Влияние температуры обработки на некоторые характеристики углеродной основы для силицирования и содержание карбида кремния в силицированном УМ

Температура обработки, °С	Общий объем пор, мм ³ /г	Кажущаяся плотность, d_k , г/см ³	Пористость общая, %	Пористость открытая, %	Высота кристаллитов L_{002} , нм (среднее)	Содержание SiC, масс.%
1000	44,3	1,60	17,9	15,6	2,1	11,3
1200	43,5	1,62	18,6	14,8	5,2	13,4
1400	57,0	1,66	18,2	15,8	8,9	17,7
1600	78,4	1,62	21,4	16,6	16,5	18,7
1800	83,4	1,63	20,9	16,6	19,7	21,5
2000	120,4	1,62	21,4	18,1	22,8	21,0
2100	91,6	1,60	21,6	18,9	23,4	22,3
2200	124,9	1,62	21,7	18,2	30,0	22,1
2300	–	1,61	23,0	18,9	29,4	24,4
2400	113,3	1,61	24,4	19,0	33,8	25,2
2500	113,3	1,66	21,3	17,3	37,3	27,1
2600	124,8	1,65	21,8	17,9	38,4	30,1
2700	124,8	1,65	21,8	18,0	38,7	30,9
2800	149,6	1,60	24,5	20,2	43,6	34,4

В табл. 3 приведены значения коэффициентов достоверности аппроксимации (R^2) функции содержания карбида кремния от указанных параметров.

Аппроксимация линейной функцией зависимости содержания карбида кремния от высоты кристаллитов, межплоскостного расстояния, истинной плотности, общей и открытой пористости, кажущейся плотности показала следующие результаты. Основные факторы, оказывающие влияние на содержание карбидной фазы в силицированном материале, располагаются следующим образом в порядке убывания степени воздействия, оцениваемой по величине коэффициента достоверности аппроксимации (R^2): степень совершенства кристаллической структуры (высота кристаллитов и

межплоскостное расстояние) характеристики пористой структуры (общий объем пор, открытая пористость, общая пористость).

Таблица 3 - Значения коэффициентов достоверности аппроксимации функции содержания карбида кремния от различных параметров исходного углеродного материала для силицирования на пековом коксе

Исходный параметр, (x)	Коэффициент достоверности аппроксимации линейной функции $f(\%SiC) = kx$
Высота кристаллитов, L_c , нм	0,94
Межплоскостное расстояние, d_{002} , нм	0,85
Истинная плотность, г/см ³	0,83
Общий объем пор, мм ³ /г	0,78
Открытая пористость, %	0,64
Общая пористость, %	0,63
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,04

Истинную плотность можно с некоторым допущением отнести к характеристикам кристаллической структуры, поскольку этот параметр определяется плотностью элементарной ячейки атома углерода, а также диффузионный поток атомов углерода через межфазную границу графит – кремний будет пропорционален истинной плотности материала. Наилучшая корреляция содержания карбида кремния от высоты кристаллитов непосредственно связана с механизмом образования карбида кремния. Со стороны призматической плоскости кристаллита (направление перпендикулярно базисной или графеновой плоскости) для перехода атома углерода необходимо разорвать 2 ковалентные связи C – C, в то время как со стороны базисной плоскости кристаллита требуется затратить энергию для разрыва уже 3-х связей C – C. Этот механизм работает в случае гомогенного зародышеобразования SiC. При гетерогенном механизме

зародышеобразования возможно проникновение атомов кремния в пространство между графеновыми плоскостями с присоединением к атомам углерода и образованию зародыша карбида кремния. Этим и обусловлена роль призматических граней кристаллитов углеродного материала в процессе образования зародышей карбида кремния. Кроме того, известно, что высота карбидного слоя на призматической грани пиррографита выше, чем на базисной.

Целью второго этапа работы было установление температур образования переходных форм углерода (по классификации Касаточкина В.И.) при термической обработке углеродной основы и их влияние на процесс силицирования. Анализ большинства зависимостей - удельного электрического сопротивления (рис.2, зависимость 4), межплоскостных расстояний упорядоченной и менее упорядоченной составляющих УМ и его среднего значения (рис. 2, зависимости 1,2,3), диаметра кристаллитов (рис. 3), медианного диаметра пор (рис.4), глубины пропитки этиловым спиртом (рис.5), содержания SiC и привеса после силицирования (рис.6) показал, во-первых, их многоэкстремальный характер, во-вторых, образование переходных (метастабильных) форм углерода при температурах 1400 °С, 2000 – 2100 °С, а также, что немаловажно – при 2600 °С. При температуре 1400 – 1600°С происходит окончание процесса карбонизации, в интервале температур 2000 – 2100 ° наблюдается разупорядочение структуры образовавшейся турбостратной структуры углерода перед графитацией, но при температуре 2600 °С, вероятно также происходит некоторое разупорядочение структуры перед графитацией. Этот эффект ранее был обнаружен на порошке изотопа ^{13}C [3,4], и при замедлении процесса графитации для ряда материалов [5].

Наблюдающиеся на кривой изменения удельного электросопротивления изотопа ^{13}C максимумы при температурах 2000 и 2600°С, вероятно, свидетельствуют о разупорядочении кристаллической

структуры углерода при данных температурах. Важно подчеркнуть, что данный процесс происходит дискретно посредством чередования нескольких циклов разупорядочения – упорядочения.

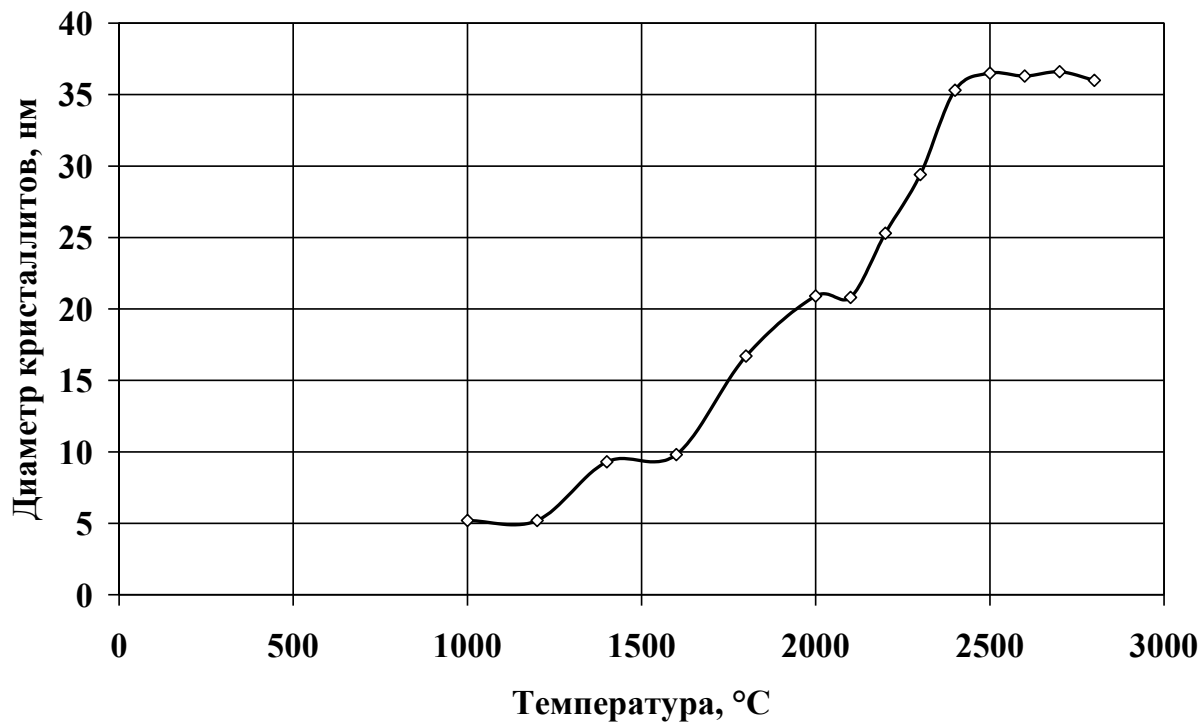


Рисунок 3 - Зависимость диаметра кристаллитов карбонизованного полуфабриката СЗГ на основе пекового кокса ОАО «Евраз НТМК» от температуры обработки

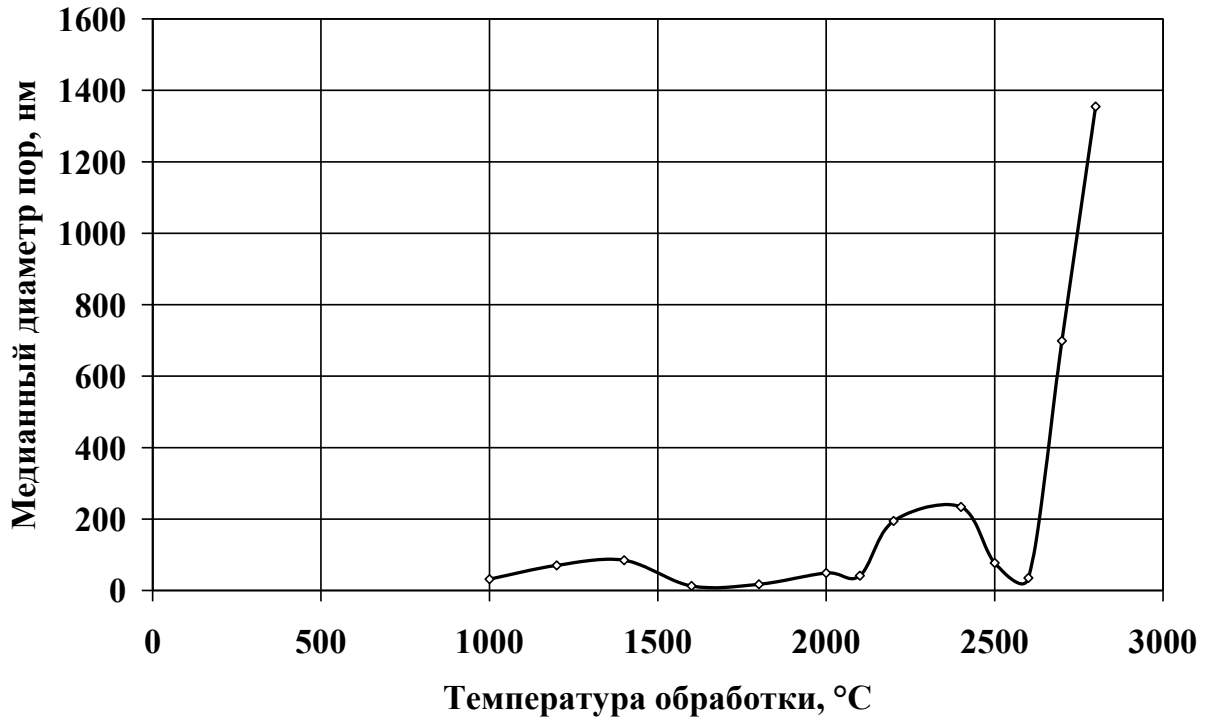


Рисунок 4 - Зависимость медианного диаметра пор карбонизованного полуфабриката СЗГ на основе пекового кокса ОАО «Евраз НТМК» от температуры обработки

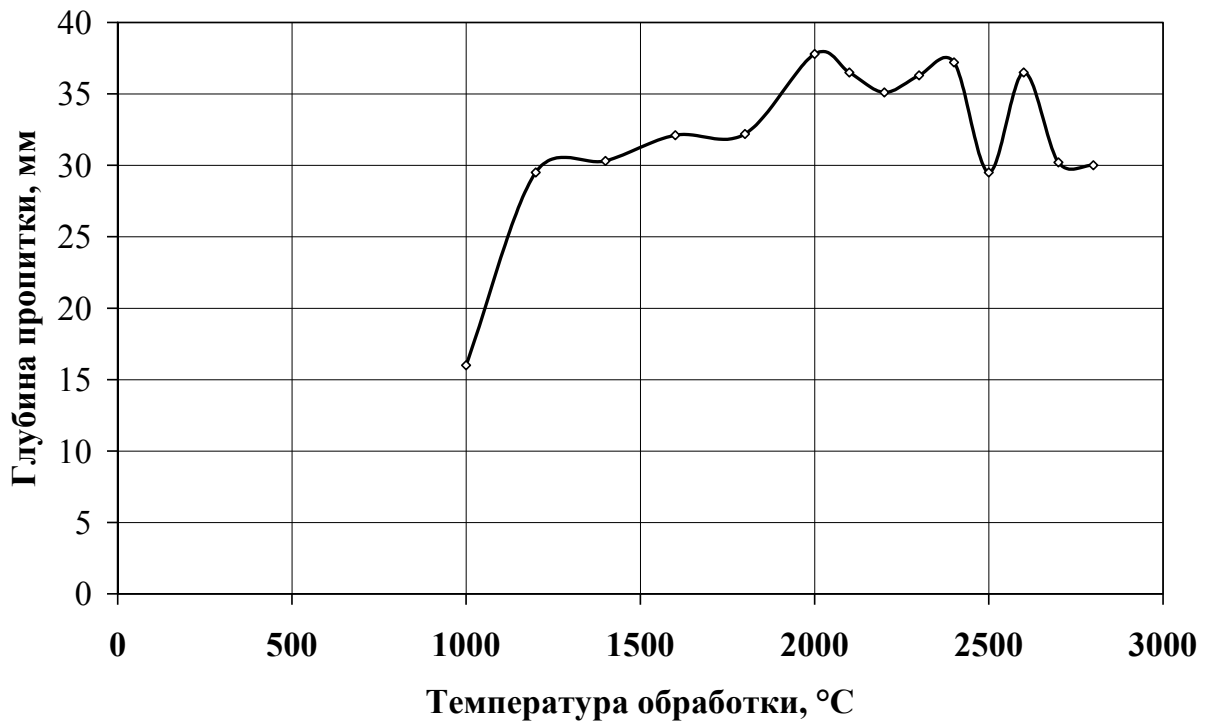


Рисунок 5 - Зависимость глубины пропитки этиловым спиртом карбонизованного полуфабриката СЗГ на основе пекового кокса ОАО «Евраз НТМК» от температуры обработки

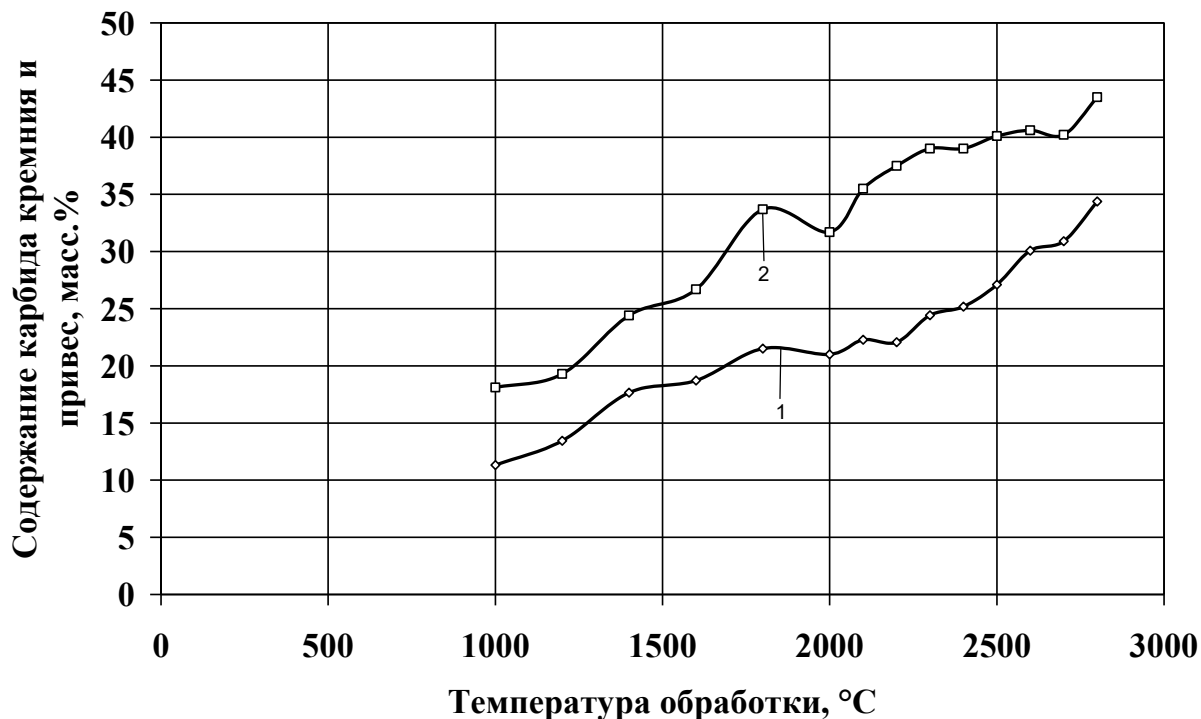


Рисунок 6 - Зависимость содержания карбида кремния и привеса после силицирования карбонизованного полуфабриката СЗГ на основе пекового кокса ОАО «Евраз НТМК» от температуры обработки

На возможном замедлении процесса графитации от времени или разупорядочении структуры УМ при температуре 2600 ° следует остановиться подробнее. Весьма малочисленные данные не позволяют выявить зависимости изменения физических свойств от времени, поэтому приходится анализировать ту величину рассматриваемого свойства, которая зафиксирована после термообработки в течение 1 мин. Виргильевым Ю.С. [5]. Эта стадия названа «мгновенной» (или минутной) графитацией. Последующая изотермическая выдержка в течение многих часов приводит к некоторому увеличению объема отграфитованного материала. Такая изотермическая графитация (вторая стадия) идет с убывающей скоростью. Достигнутая при этом полнота превращения при прочих равных условиях также определяется температурой изотермической выдержки.

Наиболее подробно изучено изменение межплоскостного расстояния решетки углеродных материалов при графитации. Поэтому имеет смысл остановиться при рассмотрении степени графитации, определенной по уравнению 1.

Тогда для двухстадийного процесса $\gamma = \gamma_0 + \gamma_1$ (1), где γ_0 – степень графитации для «мгновенной» графитации, γ_1 – степень графитации для рекристаллизационной стадии графитации.

Степень графитации γ_0 кристаллической решетки при «мгновенной» графитации экспоненциально растет с увеличением температуры обработки, поскольку в полулогарифмических координатах известные экспериментальные данные для коксов и углеродных материалов на их основе укладываются на одну прямую.

Ее экстраполяция к $\gamma_0 = 1$ указывает на то, что названные материалы должны полностью графитироваться при 2650 °С. Однако, на самом деле, примерно выше 2600 °С экспериментальные данные для коксов отклоняются от указанной прямой – процесс упорядочения замедляется, что может быть связано с ухудшением кристаллической структуры материала вследствие перераспределения групп атомов.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Основным фактором, определяющим содержание карбида кремния в силицированных графитах на основе среднезернистого графита на пековом коксе является степень совершенства кристаллической структуры, в первую очередь, определяемая высотой кристаллитов.

2. На основании экспериментальных данных изменения свойств УМ сделано предположение, что при температуре обработки 2600 °С, вероятно, происходит дополнительное разупорядочение структуры перед графитацией, как это имеет место при температурах 2000 – 2100 °С.

Список литературы

1. Israel R., Voytovych R., Protsenko P., Drevet B., Camel D., Eustathopoulos N. Capillary interactions between molten silicon and porous graphite // J Mater Sci. 2010. p. 2010 – 2017.
2. Нагорный В.Г. Некоторые типы дефектов структуры и процесс графитации углерода // Сб. научных трудов НИИГрафит «Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Metallurgy. 1980. № 15. С. 32 – 45.
3. Жмуриков Е.И. и др. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск: Изд. СО РАН. 2013. 163 с.
4. Бубненко И.А., Сорокин А.И., Котосонов А.С., Виргильев Ю.С. и др. Особенности графитации углерода на основе изотопа ^{13}C // Химия и химическая технология. 2010. Т 53. Вып. 10. С. 64 – 68.
5. Островский В.С. и др. Искусственный графит. М.: Metallurgy. 1986. 272 с.

УДК 666.3.015

Исследование влияния рентгеновского излучения на электрофизические параметры стеклокерамического материала

Коломин В.М.¹; Ненилина А.Ю.²; Дергунов И.Д.³

¹ АО «НПП «Исток» имени А. И. Шокина», г. Фрязино

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», г. Москва

³ АО «Научно-исследовательский институт точных приборов», г. Москва

Аннотация:

Изложены результаты исследования влияния рентгеновского излучения на диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь стеклокерамического материала, отечественного производства, для многослойных керамических плат. Выявлено, что рентгеновское излучение изменяет величину тангенса угла диэлектрических потерь.

Ключевые слова:

LTCC керамика, рентгеновское излучение, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь

Введение

Технология-LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) применяется для изготовления многослойных керамических плат, которые могут выполнять функции делителей, сумматоров мощности, фильтров, ВЧ-трансформаторов и активно применяются для создания АФАР.

Интерес к данной технологии вызван рядом преимуществ:

- Возможность широкого применения при создании компактной электронной аппаратуры СВЧ диапазона длин волн, вплоть до 100 ГГц.
- Обеспечение компактных размеров и прочности конструкции плат.
- Низкие диэлектрические потери, стабильные в широком диапазоне частот.
- Высокая повторяемость параметров.
- Возможность организации массового производства. [1,2]

Базовым материалом для производства многослойных керамических плат по технологии LTCC в России, служит стеклокерамический материал (СКМ), который разработан на АО «НПП «Исток» им. Шокина». В его состав входит многокомпонентное стекло и окись алюминия.

От качества и характеристик материала СКМ зависит стабильность и повторяемость параметров процесса производства устройств, а также функциональные возможности СВЧ-устройств.

Основными свойствами, которые характеризуют работу многослойной керамической платы, являются диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Для повышения скорости распространения сигнала значения диэлектрической проницаемости не должны быть большими (до 15). Для увеличения селективности устройств материал должен иметь низкие диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$). Искажение сигнала зависит от тангенса угла диэлектрических потерь, так как чем меньше тангенс угла потерь, тем выше качество радиоэлемента. Учитывая тенденции по уменьшению размеров готовых изделий и одновременном

увеличении их мощности, разработка керамики, способной обеспечить необходимые значения диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь, а также их сохранением в процессе эксплуатации является актуальной и сложной задачей.

В процессе производства LTCC-плат проводятся обязательные операции контроля их изготовления, одной из таких операций является контроль заполнения межслойных переходов при помощи рентгеновского излучения, который позволяет изучить внутреннюю структуру многослойной платы. Целью данной работы является исследование влияния рентгеновского излучения на характеристики материала СКМ, который применяется для создания многослойных керамических плат по технологии LTCC. Для того, чтобы установить оказывает ли данный фактор негативное влияние на основные параметры материала, было предложено провести ряд опытов.

Постановка опыта

Облучение рентгеном проводили в АО «Научно-исследовательский институт точных приборов» с помощью рентгеновской установки GE Phoenix Micromex. Измерение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проводили в АО «НПП «Исток» им. Шокина» на установке измеритель модуля коэффициента передачи и отражения Р2М-04. В качестве испытуемых образцов использовался материал СКМ толщиной 50 мкм.



Рисунок 1 – Внешний вид образца до облучения

Для исследования возможного влияния рентгеновского излучения на параметры керамики были подобраны различные режимы облучения, которые представлены в Таблице 1. В качестве наиболее существенных входных факторов были выбраны мощность излучения, время облучения и расстояние от трубки до тестового образца. В роли выходных параметров принимались диэлектрическая проницаемость (ϵ) керамики и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Предварительно были измерены значения данных параметров, затем измерения проводились на следующий день после облучения и спустя 14 календарных дней с момента проведения экспериментов.

Таблица 1 - Режимы облучения

№	Мощность P, Вт	Время t, мин	Расстояние от трубки до тестового образца S, мм
1	8(100кВ, 80мкА)	1	10
2	8 (100кВ, 80мкА)	2	10
3	9 (100кВ, 90мкА)	1	10
4	9 (100кВ, 90мкА)	2	10
5	10 (100кВ, 100мкА)	1	10
6	10 (100кВ, 100мкА)	2	10
7	10 (100кВ, 100мкА)	3	10
8	10 (100кВ, 100мкА)	1	20
9	10 (100кВ, 100мкА)	2	20
10	10 (100кВ, 100мкА)	3	20
11	10 (100кВ, 100мкА)	1	30
12	10 (100кВ, 100мкА)	2	30
13	15 (150кВ, 100мкА)	5	10
14	15 (150кВ, 100мкА)	5	10
15	15 (150кВ, 100мкА)	5	10
16	8 (80кВ, 100мкА)	2	10
17	15 (150кВ, 100мкА)	10	10

Результаты и обсуждение

После облучения ЛТСС-керамики рентгеновским излучением на поверхности образцов появились потемнения (Рисунок 2).

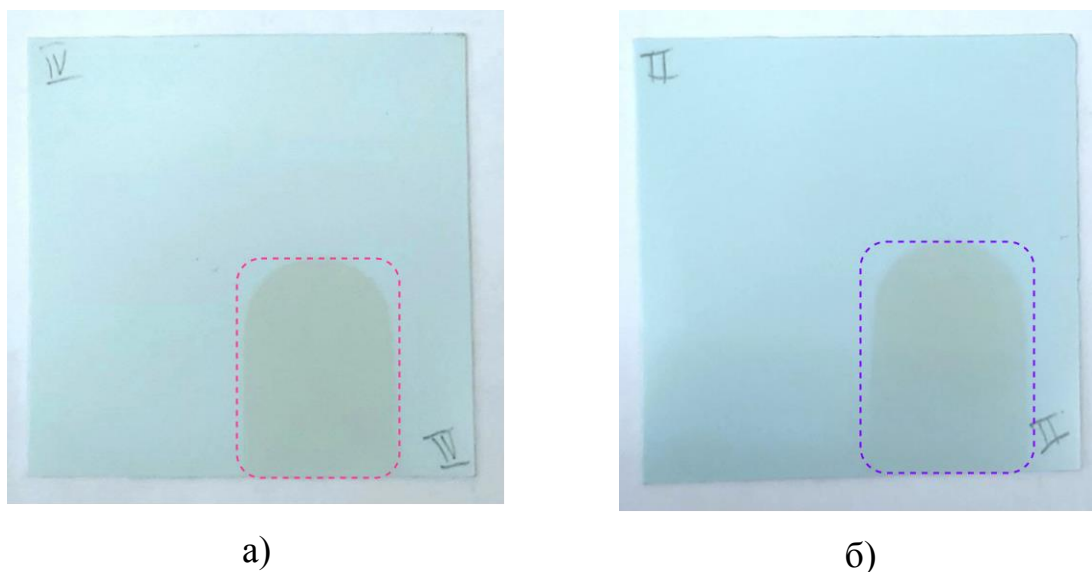


Рисунок 2 – Внешний вид образцов после облучения

а) образец №17, б) образец №15

Полученные значения параметров керамики до и после проведения облучения представлены в Таблице 2 на частоте $9800 \text{ МГц} \pm 30 \text{ МГц}$.

Таблица 2 - Сравнение диэлектрических характеристик керамики до и после облучения

№	До облучения		После облучения		Изменение в %	
	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta, \times 10^{-4}$	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta, \times 10^{-4}$	$\epsilon, \%$	$\text{tg}\delta, \%$
1	6,74	10,8	6,75	12,9	0,1	19,4
2	6,59	14,6	6,55	12,9	0,6	11,6
3	6,73	11,2	6,70	13,8	0,4	23,2
4	6,60	10,7	6,60	12,9	0,0	20,6
5	6,73	10,9	6,70	12,9	0,4	18,3
6	6,70	11,5	6,67	13,2	0,4	14,8
7	6,89	28,0	6,70	13,0	2,8	53,6
8	6,91	21,5	6,76	12,9	2,2	40,0
9	6,71	24,7	6,55	13,0	2,4	47,4
10	6,78	22,0	6,60	13,6	2,7	38,2
11	6,63	10,9	6,62	13,3	0,2	22,0
12	6,40	12,2	6,37	13,7	0,5	12,3
13	6,86	11,3	6,84	13,4	0,3	18,6
14	7,68	11,8	7,68	13,1	0,0	11,0
15	7,08	11,3	7,07	13,3	0,1	17,7
16	7,53	10,6	7,52	13,5	0,1	27,4
17	6,74	10,7	6,74	13,3	0,0	24,3

Исходя из полученных экспериментальных данных видно, что диэлектрическая проницаемость керамики не изменяется под действием рентгеновского излучения, а небольшие отклонения данного параметра от исходного значения вызваны погрешностью измерительного прибора (Рисунок 3). Однако изменение значений тангенса угла диэлектрических потерь является значительным (Рисунок 4), интересным является то, что разброс величины данного параметра небольшой и среднее значение после облучения, несмотря на начальную величину параметра или режима облучения, составляет $13,22 \times 10^{-4} \pm 0,30 \times 10^{-4}$.

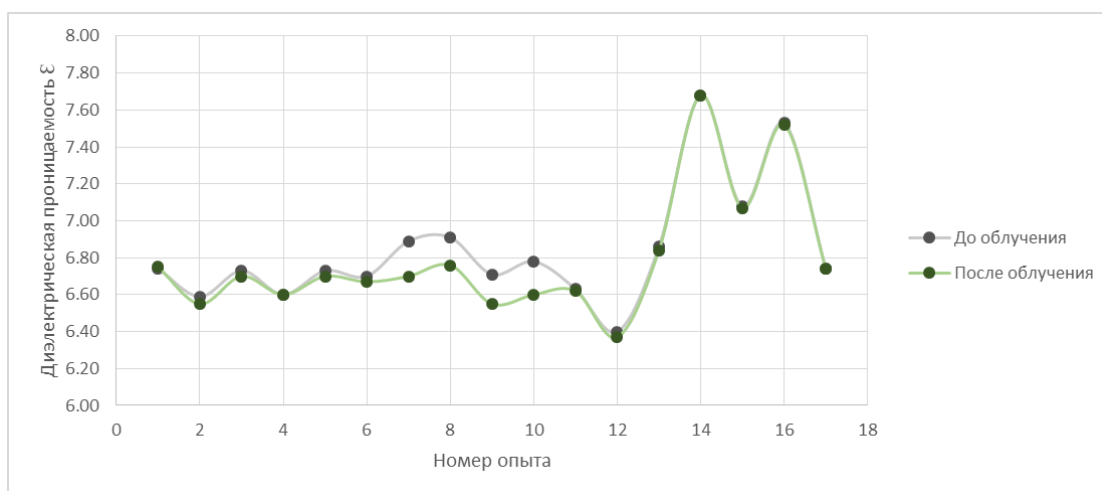


Рисунок 3 – Диэлектрическая проницаемость до и после облучения

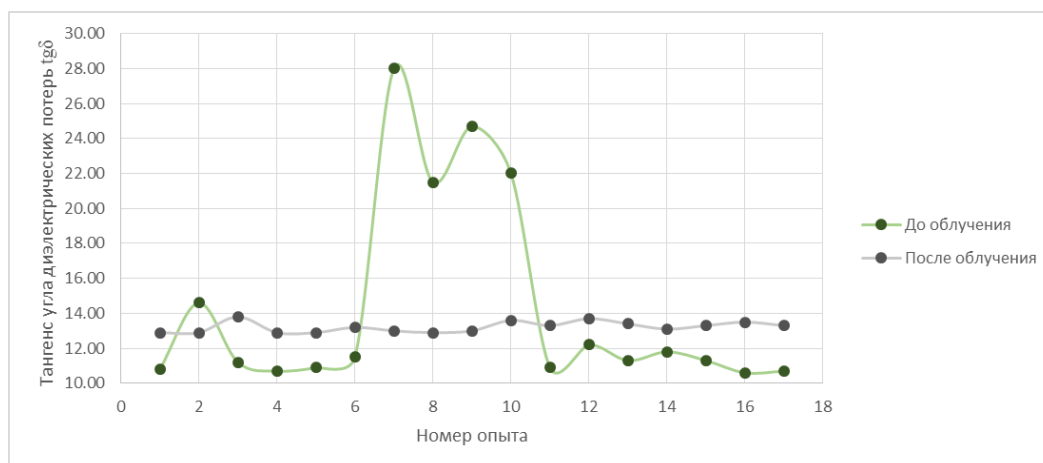


Рисунок 4 – Тангенс угла диэлектрических потерь до и после облучения

Повторное проведение измерений, результаты которых приведены в Таблице 3, не показало значительных изменений величины исследуемых характеристик во времени.

Таблица 3 - Сравнение диэлектрических характеристик керамики в день облучения и спустя 14 календарных дней

№	После облучения		Спустя 14 календарных дней		Изменение в %	
	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, $\times 10^{-4}$	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, $\times 10^{-4}$	ϵ , %	$\text{tg}\delta$, %
1	6,75	12,9	6,73	12,9	0,3	0,0
2	6,55	12,9	6,55	12,7	0,0	1,6
3	6,70	13,8	6,71	13,4	0,1	2,9
4	6,60	12,9	6,60	12,8	0,0	0,8
5	6,70	12,9	6,70	12,9	0,0	0,0
6	6,67	13,2	6,68	13,1	0,1	0,8
7	6,70	13,0	6,70	12,9	0,0	0,8
8	6,76	12,9	6,76	13,0	0,0	0,8
9	6,55	13,0	6,55	13,0	0,0	0,0
10	6,60	13,6	6,60	13,5	0,0	0,7
11	6,62	13,3	6,61	13,1	0,2	1,5
12	6,37	13,7	6,42	13,8	0,8	0,7
13	6,84	13,4	6,84	13,2	0,0	1,5
14	7,68	13,1	7,68	13,4	0,0	2,3
15	7,07	13,3	7,07	13,4	0,0	0,8
16	7,52	13,5	7,52	13,3	0,0	1,5
17	6,74	13,3	6,74	13,1	0,0	1,5

Выводы

Подобные эксперименты проводились на готовых многослойных керамических платах (МКП) из материала фирмы Ferro (Германия) и DuPont (США). Измерять на готовых МКП электрофизические параметры невозможно, так как размеры не соответствуют измерительной оснастке, однако косвенно эффект удалось подтвердить, на керамике появляются схожие потемнения (Рисунок 2).

В результате эксперимента было установлено, что рентгеновское излучение оказывает негативное влияние на характеристики керамики из материала СКМ, изменяя величину тангенса угла диэлектрических потерь, причем данное изменение является необратимым. Для того чтобы понять механизм изменения тангенса угла диэлектрических потерь необходимо проведение дополнительных работ.

Многослойные керамические платы из материала СКМ в СВЧ устройствах применяются в металлической корпусе, поэтому любое внешние влияние в ходе работ отсутствует. Однако, разработчикам СВЧ устройств следует принять во внимание данную работу при проектировании изделий из многослойных керамических плат.

Список литературы

1. Многослойные керамические платы ГИС СВЧ-диапазона на основе LTCC: Учебное пособие / Иовдальский В.А., Ляпин Л.В. КУРС 2020
2. Вайман Д. А. и др. Исследование технологических аспектов формирования трехмерных структур с металлизационными слоями из ltcc керамики //Академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2017. – №. 1. – С. 31.

УДК 541.182.3

Синтез нанопорошков тугоплавких оксидов с помощью мощных лазеров

Осипов В.В.; Платонов В.В.; Лисенков В.В.; Тихонов Е.В.

osipov@iep.uran.ru

platonov@iep.uran.ru

lisenkov@iep.uran.ru

tikhonov@iep.uran.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН)

Аннотация

Рассмотрены основные особенности метода получения нанопорошков тугоплавких оксидов с помощью мощного CO₂ лазера или волоконного иттербиевого лазера. Приводятся данные об оптимальных режимах их получения. Нанопорошки содержат в себе слабоагломерированные сферические наночастицы со средним размером 10÷20нм. Нанопорошки применяются для изготовления керамических твердых электролитов типа YSZ и высокопрозрачных лазерных керамик. Возможно использовать их в качестве наполнителей высокотемпературных композитных материалов, а также для 3D печати керамик.

Ключевые слова:

лазерная абляция, газофазный метод синтеза наночастиц, CO₂ лазер, волоконный иттербиевый лазер

1. Введение

В настоящее время актуальным является развитие методов получения нанопорошков тугоплавких оксидов типа YSZ ($ZrO_2:Y_2O_3$), Nd(Yb): Y_2O_3 , Al_2O_3 , используемых для синтеза твердых электролитов YSZ [1] или лазерных керамик типа Nd:YAG [2]. Такие наночастицы можно использовать в составе композитных металломатричных сплавов с повышенной жаропрочностью [3], а также для стереолитографии [4].

Используемые для этого нанопорошки и метод их получения должны отвечать следующим требованиям: а) малые размеры наночастиц (<100нм), б) слабая агломерация, в) высокая чистота, г) возможность получения нанопорошков сложного состава, д) высокая производительность.

Этим требованиям во многом отвечает лазерный способ получения нанопорошков, который подразумевает испарение исходного твердого вещества лазерным излучением и образование наночастиц при конденсации паров в потоке газа. Для получения нанопорошка сложного оксида достаточно испарять механическую смесь простых оксидов. При использовании мощного промышленного лазера можно добиться достаточно высокой производительности получения нанопорошка. Например, с помощью непрерывного 4кВт CO_2 лазера был получен нанопорошок YSZ с производительностью ~100 г/час [5].

В настоящей работе рассматриваются основные аспекты получения нанопорошков Y_2O_3 , $ZrO_2:Y_2O_3$ (YSZ), Al_2O_3 и т.п., с помощью импульсно-периодического CO_2 лазера (10,6мкм) или непрерывного волоконного иттербиевого лазера (1,06 мкм), а также их свойства.

2. Описание методики эксперимента

Для синтеза нанопорошков оксидов, начиная с 1998 года, нами используется CO_2 лазер ($\lambda=10.6\text{мкм}$), который генерирует импульсы длительностью $\approx 370\text{мкс}$, пиковой мощностью $\approx 8\text{кВт}$ и энергией $\approx 1\text{Дж}$; при частоте следования импульсов 500Гц средняя мощность излучения равна

≈500Вт [6]. В последние 10 лет для этой цели мы используем непрерывный волоконный иттербиевый лазер ЛС-07Н ($\lambda=1.06\text{мкм}$, «НТО ИРЭ-Полюс») с максимальной мощностью излучения 700Вт.

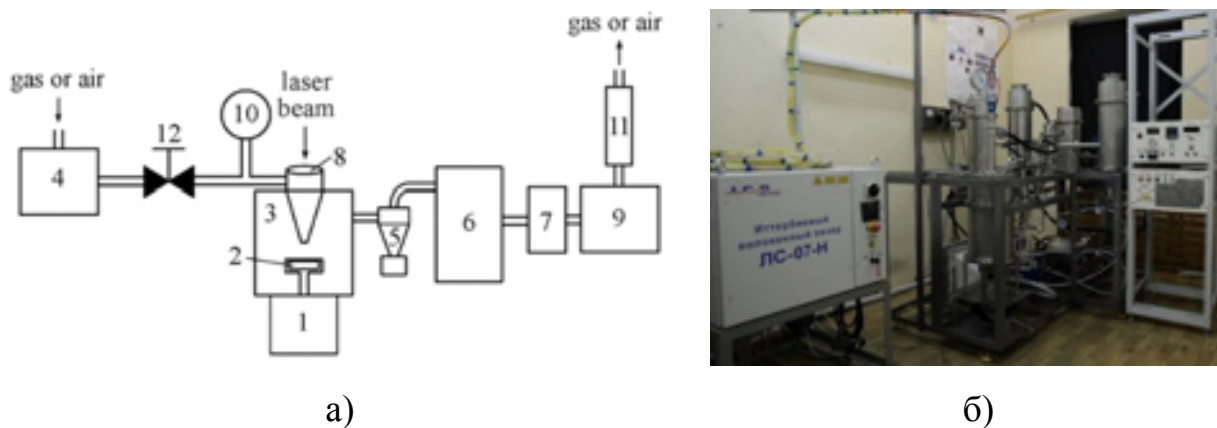


Рисунок 1 - Схематическое устройство установки для получения нанопорошка (а) и фотография усовершенствованной установки (б).

На рис. 1а показано в виде блок-схема типичное устройство установки для получения нанопорошка. Линза (8) фокусирует лазерное излучение на поверхность мишени (2), установленную в испарительной камере (3). В случае CO_2 лазера линза из КСl имеет фокус 107мм, а пятно в перетяжке пучка имеет форму эллипса размером 0,6×0,9мм. Излучение волоконного лазера фокусируется кварцевой линзой в круглое пятно с почти гауссовым распределением интенсивности. При фокусе линзы 200мм или 400мм диаметр пятна равен 250мкм или 430мкм. Привод (1) вращает мишень и перемещает её по радиусу. По мере выработки она поднимается вверх, чтобы её поверхность в среднем оставалась в фокусе. Мембранный насос (9) прокачивает через установку атмосферный воздух, расход которого регулируется игольчатым вентилем (12) на уровне 4,5÷6м³/час и измеряется ротаметром (11). На входе установки воздух очищается от пыли фильтром (4). Давление газа в испарительной камере измеряется манометром (10). Поток воздуха с продуктами лазерной абляции проходит сначала через циклон (5), где улавливаются частицы крупной фракции. Наночастицы

улавливаются в рукавном фильтре (6), который очищается за счет вибрации рукава. Затем воздух окончательно очищается от наночастиц в фильтре (7) и выбрасывается в вентиляцию.

Обычно, нанопорошок производится в воздухе атмосферного давления. В ряде экспериментов использовался сжатый аргон, гелий или воздух, который подавался из баллона или компрессора.

Мишень изготавливается из микропорошка соответствующего оксида (или их смеси) путем его прессования и спекания в воздушной электропечи. Мишени имеют диаметр 65мм и пористость $\approx 50\%$.

В последнее время нами разработана установка, где сбор нанопорошка осуществляется путем импульсной обратной продувки рукавного фильтра (рис.1б). Получение нанопорошка возможно, как при разомкнутом газовом контуре, так и при замкнутом контуре. В последнем случае газ с выхода установки вновь подается на вход.

Фазовый состав нанопорошков исследовался с помощью РФА анализа (D8 Discover Gadds), их удельная поверхность БЭТ-методом (TriStar 3000). Путём седиментации в изопропиловом спирте нанопорошки разделялись на микро- и нанодробь. Морфология частиц изучалась с помощью ТЕМ-микроскопа JEOL JEM 2100, SEM-микроскопа LEO 982 и оптического микроскопа Olympus BX51. Элементный анализ производился методами ICP-MS (Elan 9000) и ICP-AES (Otima 2100). Содержание летучих веществ определялось путем ТГ анализа (Demo-STA 409 PC/4/H).

3. Полученные результаты и обсуждение

3.1. Получение нанопорошков CO_2 лазером.

Лазерный метод получения нанопорошков относится к газофазным методам. Наночастицы образуются в лазерном факеле, возникающем при испарении мишени и распространяется в буферный газ. Их свойства и производительность получения определяются процессами

испарения мишени, свойствами буферного газа, а также динамикой разлета факела.

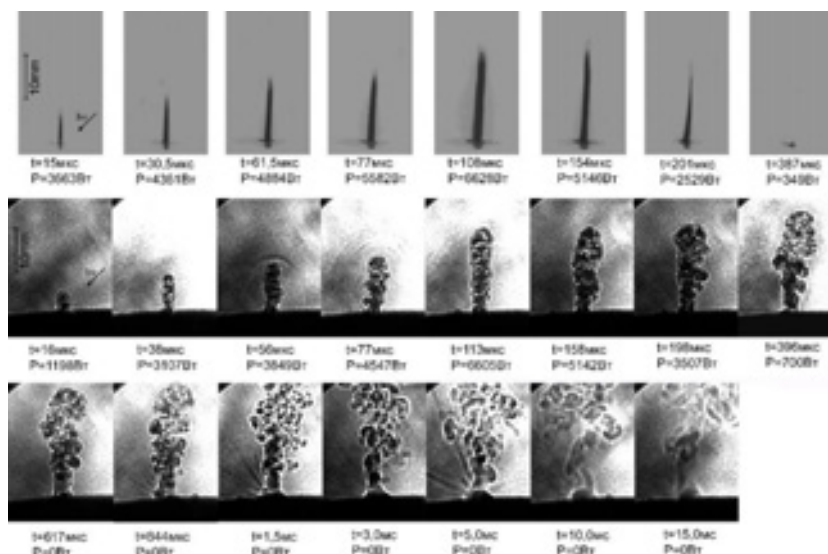
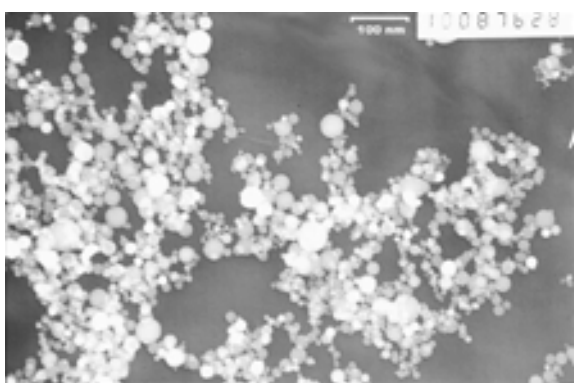


Рисунок 2 - Кинограмма собственного свечения лазерного факела (верхний ряд снимков), образовавшегося при испарении YSZ импульсом CO₂ лазера, и его теневые изображения (два нижних ряда). Внизу указаны время с момента его образования и мгновенная мощность излучения.

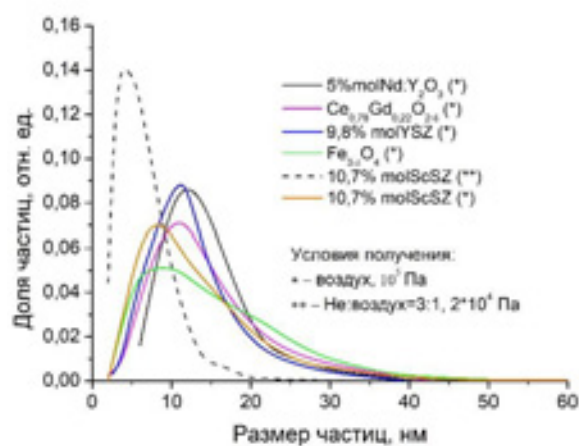
Для иллюстрации на рис. 2 представлены результаты скоростной фотосъёмки лазерного факела, распространяющегося в воздух при испарении мишени из YSZ импульсом CO₂ лазера [7]. Его светящаяся зона имеет форму столба и представляет собой поток пара из молекулярных радикалов ZrO и YO. У поверхности мишени температура пара близка к температуре испарения материала мишени, а по мере удаления от неё пар охлаждается. На расстоянии 2-3мм начинают формироваться наночастицы. Факел распространяется в газ до тех пор, пока давление в нём не уравнивается давлением буферного газа. Таким образом, давление буферного газа и его теплофизические свойства определяют концентрацию пара и размеры образующихся наночастиц. На спаде импульса, по мере снижения мощности излучения светящаяся зона сокращается и, наконец, исчезает. Можно

оценить, что верхняя граница времени формирования наночастиц не превышает нескольких миллисекунд. На теневых фотографиях хорошо видно вихревое перемешивание вещества факела с воздухом, что способствует быстрому охлаждению наночастиц и, вследствие этого, формированию у них зачастую метастабильной фазы. Например, у нанопорошков на основе Y_2O_3 «замораживается» моноклинная кристаллическая решетка [6].

Достоинством лазерного метода является сравнительная легкость получения нанопорошков сложных оксидов путем испарения механической смеси оксидов. Так были получены нанопорошки других твердых электролитов ($Ce_{0,78}Gd_{0,22}O_{2-\delta}$, YSZ, 10,7%molScSZ), а также нанопорошки Y_2O_3 , допированные Nd, Yb, Ho, Lu. Однако следует учитывать, что из-за разных теплофизических свойств составляющих мишень оксидов нанопорошок обогащается более легкоплавким оксидом, и для получения заданного состава нужно корректировать состав мишени.



а)



б)

Рисунок 3 - Фотография полученных в воздухе атмосферного давления наночастиц YSZ (а), а также распределения по размерам различных наночастиц, полученных в атмосферном воздухе и в смеси He:воздух с давлением 20кПа (б). Нанопорошки получены с помощью CO₂ лазера.

Полученные лазером наночастицы имеют либо почти сферическую форму, либо форму многогранников (рис.3а). В нанопорошке они

собираются в агрегаты с размерами в несколько сотен нанометров, где они соединены слабыми силами Ван-дер-Ваальса, а также водородными связями летучих веществ, например H_2O . Эти агрегаты можно легко разрушить, например, в спиртовой суспензии с помощью ультразвука.

На рис.3б показаны распределения по размерам наночастиц из разных оксидов ($5\% \text{molNd:Y}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0,78}\text{Gd}_{0,22}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, $9,8\% \text{molYSZ}$, $10,7\% \text{molScSZ}$), которые были построены путем измерения диаметров $4 \div 6$ тысяч частиц на фотографиях. Распределения наночастиц, полученных в воздухе атмосферного давления, близки между собой. Частицы имеют размеры от 2нм до 50нм, а их средние арифметические размеры равны $11 \div 16$ нм. Это объясняется тем, что воздух в камере при одном и том же давлении, примерно одинаково ограничивает объём лазерного факелов, образующихся при испарении разных оксидов. Поэтому концентрация пара в них тоже примерно одинакова. Напротив, при испарении мишени из $10,7\% \text{molScSZ}$ в смеси He:воздух давлением в 5 раз меньше атмосферного, лазерный факел был визуальнее больше, что и привело к уменьшению среднего арифметического размера частиц в 2 раза (с 13нм до 7нм).

Более подробно влияние сорта (Ar, He, воздух) и давления ($p=1 \div 4 \cdot 10^5 \text{Па}$) буферного газа на размеры частиц и производительность их синтеза изучалось на примере $1\% \text{molNd:Y}_2\text{O}_3$. Учитывался нанопорошок только из рукавного фильтра. Среднемассовый размер частиц рассчитывался исходя из удельной поверхности нанопорошка:

$$d_{\text{ВЕТ}} [\text{мкм}] = \frac{6}{\rho [\text{г/см}^3] \cdot S [\text{м}^2/\text{г}]},$$

где ρ - плотность материала, S – удельная поверхность нанопорошка.

Увеличение давления газа приводит к увеличению размеров наночастиц и снижению производительность их получения (рис.4). Последнее происходит из-за уменьшения объёма лазерного факела и роста доли пара, вернувшегося обратно в расплав. Например, в воздухе

атмосферного давления производительность получения нанопорошка составляет $28 \div 30$ г/час, а при давлении $4 \cdot 10^5$ Па она оказалась нулевой. Газ с большим атомным/молекулярным весом больше ограничивает объём пара, что увеличивает концентрацию пара в нем. Это увеличивает размеры наночастиц и снижает производительность. Из этих трех газов аргон является наиболее тяжелым, и именно в нем при давлении $2,5 \cdot 10^5$ Па были получены наночастицы с наибольшим размером ($d_{\text{ВЕТ}}=42$ нм) и наименьшей производительностью (≈ 2 г/час).

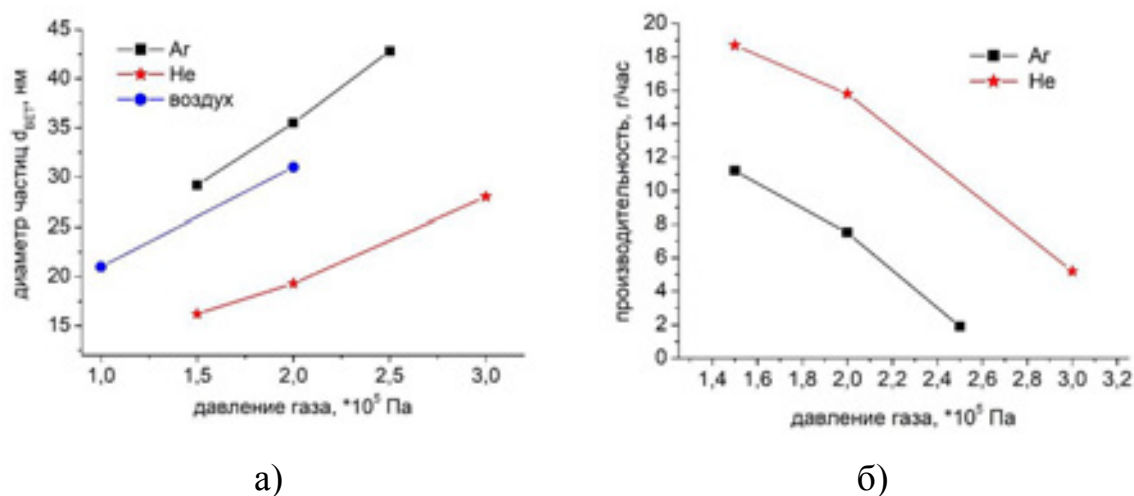


Рисунок 4 - Зависимость среднемассового диаметра $d_{\text{ВЕТ}}$ наночастиц 1%molNd:Y₂O₃ и производительности их получения импульсно-периодическим CO₂ лазером от давления и сорта буферного газа.

Производительность получения нанопорошков зависит и от других факторов: средней мощности и интенсивности излучения, оптических и теплофизических свойств материала. Например, производительность получения нанопорошка из тугоплавкого YSZ ($T_{\text{кип}}=4300^\circ\text{C}$) составляет $15 \div 25$ г/час [6], а из более легкоплавкого WO₃ ($T_{\text{кип}}=1670^\circ\text{C}$) - уже 350 г/час. С ростом средней мощности лазерного излучения, если не изменяется характер абляции, производительность повышается практически линейно [5]. В нашем случае при увеличении средней мощности излучения с 415 Вт до 560 Вт производительность получения нанопорошка Ce_{0,78}Gd_{0,22}O_{2- δ} увеличилась с

52г/час до 70г/час [6]. Возможно масштабировать производство нанопорошков, если использовать более мощный лазер.

Обычно, масса собранного в рукавном фильтре нанопорошка составляет $\approx 30\%$ от веса мишени. Если нет особых требований к чистоте нанопорошка, то из остатков мишеней можно изготовить новые мишени.

Под действием лазера вещество из мишени удаляется как в виде пара, так и в виде крупных частиц с размерами $0,3 \div 200 \mu\text{м}$: капле расплава и бесформенных осколков мишени. Капли образуются при разбрызгивании из кратера жидкого расплава давлением пара. Возможно, что осколки возникают из-за термораскалывания остывающего оплава в кратере и вокруг него. На теневых фотографиях (рис.2) хорошо видны треки от пролета осколков [7]. Использование циклона позволяет уменьшить содержание крупных частиц в нанопорошке из рукавного фильтра до $0,3 \div 0,4 \text{ масс.}\%$ и снизить их максимальный размер до $\approx 10 \mu\text{м}$.

Для получения нанопорошка с помощью лазера не нужны дополнительные реагенты. Чистота нанопорошков определяется исходным сырьём, т.к. уровень загрязнения в процессе их получения в лабораторных условиях без учета летучих не превышает $\approx 3 \div 7 \cdot 10^{-3} \text{ масс.}\%$. Однако большая удельная поверхность нанопорошков обуславливает высокое содержание адсорбированных из воздуха летучих ($3 \div 15\% \text{ масс.}\%$).

3.2. Исследование испарения оксидов волоконным иттербиевым лазером

В последние лет 10-15 в промышленности начали широко использоваться волоконные иттербиевые лазеры. От CO_2 лазеров их выгодно отличает более высокий КПД (до 35%) и удобство в обслуживании. Однако использование такого лазера для получения нанопорошков вначале было неудачным. При мощности непрерывного излучения иттербиевого лазера 600Вт производительность получения нанопорошка $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ и его массовый выход оказались в $2 \div 3$ меньше, чем для CO_2 лазера с той же средней

мощностью излучения [8]. Поэтому были проведены исследования воздействия его излучения на оксиды и фториды (YSZ, Nd:Y₂O₃, Al₂O₃, CaF₂, BaF₂ и т.п.) [9-11].

Было обнаружено четыре фактора, которые отличают испарение оксидов с помощью волоконного иттриевого лазера от испарения импульсно-периодическим СО₂ лазером.

1) Прозрачность материала мишени на длине волны 1,06мкм [9].

Все вышеперечисленные оксиды и фториды прозрачны на длине волны 1,06мкм – у монокристаллов показатель поглощения составляет $\alpha_{\lambda}=10^{-3}\text{с}\div 10^{-5}\text{см}^{-1}$. Излучение в них поглощается дефектами решетки, концентрация которых и определяет прозрачность. Лазерная абляция возможна только при интенсивности излучения выше порога, когда прозрачная среда становится непрозрачной из-за быстрого нагрева и образования новых дефектов. Мишень при синтезе нанопорошка покрывается оплавленным слоем с $\alpha_{\lambda}\sim 10\text{см}^{-1}$ выше, чем у исходной мишени ($\alpha_{\lambda}\sim 1700\text{см}^{-1}$). Поэтому чтобы начать испарять оплав необходимо затратить больше времени (в 6÷7 раз) и энергии, чем в случае исходной мишени. Это снижает производительность получения нанопорошка.

2) Рассеивание лазерного излучения на порах и дефектах [10].

Исходная мишень имеет пористость $\approx 50\%$ и состоит из припеченных друг к другу прозрачных микрочастиц. Оплавленный слой также оптически неоднороден. Излучение в таких средах, до момента их оптического разрушения, рассеивается, очень неоднородно распределяясь. В отдельных местах мишени интенсивность излучения может увеличиваться в десятки раз. При небольшой интенсивности падающего излучения ($\sim 1\text{МВт}/\text{см}^2$) это помогает в ряде случаев превысить порог лазерной абляции и начать эффективное испарение мишени. Картина распределения излучения в мишени зависит от его длины волны, размеров и расположения частиц, коэффициента преломления их материала n . Расчеты показали, что для

частиц из Y_2O_3 ($n=1,90$) величина интенсивности излучения в месте его максимальной концентрации в 50 раз превышает интенсивность падающего излучения равную $0,46\text{МВт/см}^2$. В эксперименте при данных параметрах падающего излучения испарение мишени из $Nd:Y_2O_3$ ($T_{исп}=4300^\circ\text{C}$) начинается спустя $30\div 50\text{мкс}$ после начала лазерного воздействия. Для мишени из CaF_2 ($n=1,43$, $T_{исп}=2530^\circ\text{C}$) аналогичное превышение интенсивности излучения составило только 13 раз. Этого оказалось недостаточно для эффективного испарения мишени CaF_2 - следы плавления на её поверхности появляются только при длительности импульсов $\geq 700\text{мкс}$, а производительность получения нанопорошка была нулевой даже при непрерывном режиме излучения.

3) Разбрызгивание капель жидкого расплава и образование глубоких кратеров [11].

Одной из причин снижения производительности получения нанопорошка с помощью иттербиевого лазера может быть разбрызгивание множества капель с размерами $10\div 100\text{мкм}$. Поэтому с помощью скоростной фотосъёмки исследовалась динамика факела, образующегося при испарении различных мишеней импульсом иттербиевого лазера с интенсивностью $I=0,46\div 1,32\text{МВт/см}^2$ и длительностью $t_{и}=1,0\div 1,4\text{мс}$. Разлет капель было обнаружен при абляции в этих условиях мишеней из всех взятых оксидов ($Nd:Y_2O_3$, YSZ , Al_2O_3 , Fe_2O_3), независимо от их прозрачности. Однако капли не были обнаружены в случае графита, т.к. он не образует жидкой фазы. При испарении пористой мишени из $Nd:Y_2O_3$ излучением с $I=0,46\text{МВт/см}^2$ первые капли появляются спустя $\approx 200\text{мкс}$ после образования факела. При длительности импульса $t_{и}=1,4\text{мс}$ в полупрозрачной мишени из $Nd:Y_2O_3$ образуется кратер глубиной 170мкм и диаметром 420мкм , а масса выброшенного вещества составляет 67мкг . При испарении такой же мишени импульсом CO_2 лазера той же энергии ($\approx 1\text{Дж}$) разбрызгивается гораздо меньше капель. Поэтому масса удалённого вещества составляет только

12мкг, а глубина кратера только 18мкм (при его поперечных размерах 570*850мкм).

4) Формирование иглоподобного рельефа на мишени [8,11].

В процессе получения нанопорошка $Nd:Y_2O_3$ на поверхности мишени образуется «лес» из выступов с высотой до 8мм, покрытых оплавом толщиной 100÷400мкм. Такой рельеф формируется из-за разбрызгивания капель и образования глубоких кратеров, а также из-за различной толщина и прозрачности оплава на поверхности мишени. Это приводит к неравномерной абляции мишени в разных её участках и образованию первоначальных неровностей. На наклонные стенки неровностей излучение падает под углом и они испаряются медленнее горизонтальных участков. Далее, почти отвесные стенки сформировавшихся выступов отражают излучение на впадину между ними. Всё это только ускоряет рост неровностей.

В итоге образование на мишени иглоподобного рельефа снижает производительность получения нанопорошка. Кроме того, приходится раньше времени прекращать испарение мишени, чтобы не прожечь её насквозь.

3.3. Получение нанопорошка $Nd:Y_2O_3$ волоконным иттербиевым лазером.

Для поиска оптимальных режимов получения нанопорошков прозрачных оксидов с помощью волоконного иттербиевого лазера необходимо учитывать влияние всех вышеперечисленных факторов. Во-первых, необходимо уменьшить разбрызгивание капель расплава, т.е. глубину образующегося в мишени кратера (трека). Во-вторых, уменьшить толщину образующегося на мишени прозрачного оплава. В комплексе это приведет к уменьшению высоты иглообразных образований на поверхности мишени. Сделать это можно тремя способами: а) увеличить скорость передвижения мишени, б) увеличить диаметр перетяжки лазерного пучка, в)

испарять мишень периодическими импульсами излучения такой длительности, чтобы разбрызгивание множества капель не успевало начаться.

Таблица 1 - Производительность получения нанопорошка $1at\%Nd:Y_2O_3$ и его массовый выход в зависимости от условий его получения с помощью волоконного иттербиевого и импульсно-периодического CO_2 лазеров.

№пп	Условия получения	Производительность, г/час	Массовый выход, масс.%
1	Волок. лазер, непрерывн., $P_{\text{средн}}=600\text{Вт}$, $I_{\text{и}}=1,22\text{МВт/см}^2$, $v_{\text{лин}}=38\text{см/с}$	18	9,7
2	Волок. лазер, непрерывн., $P_{\text{средн}}=600\text{Вт}$, $I_{\text{и}}=1,22\text{МВт/см}^2$, $v_{\text{лин}}=81\text{см/с}$	20,8	18
3	Волок. лазер, непрерывн., $P_{\text{средн}}=600\text{Вт}$, $I_{\text{и}}=0,41\text{МВт/см}^2$, $v_{\text{лин}}=85\text{см/с}$	23	22
4	Волок. лазер, имп.-пер., $P_{\text{средн}}=300\text{Вт}$, $P_{\text{и}}=600\text{Вт}$, $I_{\text{и}}=0,41\text{МВт/см}^2$, $t_{\text{и}}=120\text{мкс}$, $f=4167\text{Гц}$, $v_{\text{лин}}=85\text{см/с}$	15	30
5	Имп.-пер. CO_2 лазер, $P_{\text{средн}}\approx 500\text{Вт}$, $P_{\text{и}}\approx 8\text{кВт}$, $I_{\text{и}}\approx 1,8\text{МВт/см}^2$, $t_{\text{и}}=370\text{мкс}$, $f=500\text{Гц}$, $v_{\text{лин}}=35\text{см/с}$	28÷30	30

В таблице 1 приведены значения производительности получения нанопорошка из $1at\%Nd:Y_2O_3$ и его массового выхода при испарении мишени одинаковой массы $\approx 170\text{г}$ в различных режимах [8, 11]. В случае непрерывного излучения с мощностью 600Вт и интенсивностью $1,22\text{МВт/см}^2$ повышение линейной скорости перемещения луча по мишени с 38см/с до $\approx 80\text{см/с}$ увеличивает массовый выход нанопорошка почти в ≈ 2 раза (до $18\text{масс.}\%$), а производительность до $\approx 21\text{г/час}$. Уменьшение интенсивности излучения до $0,41\text{МВт/см}^2$ путём увеличения диаметра пятна позволили ещё увеличить эти параметры до 23г/час и $22\text{масс.}\%$, соответственно. В этом режиме высота образующихся на мишени иглообразных образований

составила $2\div 3$ мм, т.е. уменьшилась в $2\div 3$ раза по сравнению с первоначальным режимом (№1).

Дальнейшее увеличение массового выхода нанопорошка было реализовано путём перехода к импульсно-периодическому режиму излучения со следующими параметрами: длительность импульсов 120 мкс, скважность 2, интенсивность излучения $I_{\text{и}}=0,41 \text{ МВт/см}^2$. При линейной скорости передвижения пучка по мишени $\approx 80 \text{ см/с}$ массовый выход нанопорошка сравнялся с величиной, достигнутой при использовании импульсно-периодического CO_2 лазера (30 масс.%). Это стало возможным из-за того, что при длительности импульса излучения 120 мкс разбрызгивание множества капель ещё не успевает начаться. Однако производительность получения нанопорошка при этом уменьшилась до 15 г/час, что связано с двукратным снижением средней мощности излучения данного лазера при импульсно-периодическом режиме работы.

Полученные с помощью иттербиевого лазера наночастицы $1 \text{ ат\%Nd:Y}_2\text{O}_3$, как и в случае CO_2 лазера, слабоагломерированы и имеют сферическую форму. Их средний арифметический размер при импульсно-периодическом режиме работы лазера составляет 8 нм, а при непрерывном излучении в 1,5 раза больше. Содержание частиц крупной фракции в собранных в рукавном фильтре нанопорошках оказалось равным $0,3\div 0,4 \text{ масс.\%}$, т.е. таким же как и в случае CO_2 лазера.

Выводы

Таким образом, получение нанопорошков оксидов с помощью CO_2 лазера и волоконного иттербиевого лазера является перспективным газофазным методом. Необходимо отметить следующее.

1. Синтезируемые наночастицы слабоагломерированы, имеют сферическую форму (или с огранкой) и распределение по размерам в диапазоне $2\div 80 \text{ нм}$. Средний размер частиц зависит от давления и состава

буферного газа в испарительной камере и при атмосферном давлении воздуха он равен $8 \div 16$ нм.

2. При средней мощности излучения импульсно-периодического CO_2 лазера ≈ 600 Вт производительность получения нанопорошка одного из самых тугоплавких оксидов YSZ составляет 15-25 г/час, а более легкоплавкого WO_3 - 350 г/час. Можно увеличить этот параметр за счет увеличения мощности лазера. Масса собранного в рукавном фильтре нанопорошка составляет $\approx 30\%$ от веса исходной мишени.

3. При испарении мишеней непрерывным волоконным иттербиевым лазером необходимо учитывать разбрызгивание капель расплава, прозрачность материала, рассеивание лазерного излучения внутри исходной пористой мишени и в полупрозрачном оплавленном слое на её поверхности. Был найден оптимальный режим испарения мишени из $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ с помощью лазера ЛС-07Н, что позволило увеличить массовый выход нанопорошка с 9,7 масс.% до 30 масс.%. При средней мощности импульсно-периодического излучения 300 Вт производительность получения нанопорошка составила 15 г/час.

Список литературы

1. V.V. Ivanov, A.S. Lipilin, Yu.A. Kotov, V.R. Khrustov, S.N. Shkerin, S.N. Paranin, A.V. Spirin, A.S. Kaygorodov / Formation of a thin-layer electrolyte for SOFC by magnetic pulse compaction of tapes cast of nanopowders // Journal of Power Sources, 2006, V.159, pp.605–612

2. С. Г. Гаранин, А. В. Дмитрюк, А. А. Жилин, М. Д. Михайлов, Н. Н. Рукавишников / Лазерная керамика. 1. Методы получения // Оптический журнал, 2010, Т. 77, №9, с. 52-68

3. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений //

Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.

4. Zhangwei Chen, Ziyong Li, Junjie Li, Chengbo Liu, Changshi Lao, Yuelong Fu, Changyong Liu, Yang Li, Pei Wang, Yi He / 3D printing of ceramics: A review // Journal of the European Ceramic Society, 2019, V.39, p. 661–687.

5. U. Popp, R. Herbig, G. Michel, E. Muller and Ch. Oestreich / Properties of Nanocrystalline Ceramic Powders Prepared by Laser Evaporation and Recondensation // Journal of European Ceramic Society, 18, 1153-1160 (1998)

6. V. V. Osipov, Yu. A. Kotov, M. G. Ivanov, O. M. Samatov, V. V. Lisenkov, V. V. Platonov, A. M. Murzakaev, A. I. Medvedev, and E. I. Azarkevich / Laser Synthesis of Nanopowders // Laser Physics, 2006, Vol. 16, No. 1, pp. 116–125. DOI: 10.1134/S1054660X06010105.

7. В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.В. Лисенков / Динамика лазерного факела в процессе синтеза наночастиц // Квантовая электроника, 2009, Т.39, №6, с.541-546.

8. В.В. Осипов, В.В. Лисенков, В.В. Платонов, А.Н. Орлов, А.В. Подкин, И.А. Саввин / Исследование воздействия импульсов мощного волоконного иттербиевого лазера на вещество с неоднородным показателем поглощения. II. Получение и характеристики нанопорошков Nd : Y₂O₃ // Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 5, с.97-105.

9. В.В. Осипов, В.В. Лисенков, В.В. Платонов, А.Н. Орлов, А.В. Подкин, И.А. Саввин / Исследование воздействия импульсов мощного волоконного иттербиевого лазера на вещество с неоднородным показателем поглощения. I. Особенности воздействия на мишени из оксида иттрия // Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 5, с.88-96.

10. В.В.Осипов, В.В.Лисенков, В.В.Платонов, Е.В.Тихонов / Процессы взаимодействия лазерного излучения с пористыми прозрачными материалами при их абляции // Квантовая электроника, 2018, Т.48, № 3, с.235-243

11. Vladimir V. Osipov, Vyacheslav V. Platonov, Vasiliy V. Lisenkov, Egor V. Tikhonov, Andrey V. Podkin / Study of nanoparticle production from yttrium oxide by pulse-periodic radiation of ytterbium fibre laser // Applied Physics A (2018) 124:3, <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1348-9>

УДК 621.03

Исследование возможности послойного лазерного спекания изделий из композита на основе карбида кремния

Вагин Н.П., к.ф.-м.н.; Лысенко С.А.; Юрышев Н.Н., к.ф.-м.н.

n.vagin@rambler.ru

s.lyssenko@mail.ru

yuryshevnn@lebedev.ru

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва

Аннотация:

Представлены предварительные результаты исследований по получению с помощью лазерного излучения однослойных и двухслойных образцов композита Si-SiC из исходных порошковых материалов.

Ключевые слова:

лазерный синтез, наращивание слоев, композит Si-SiC

Введение

Карбид кремния является одним из уникальных материалов для применения в современной промышленности. Обладая высокими термическими, прочностными и весовыми характеристиками он находит применение в различных ее областях (бронепластины, огнеупоры, трубы для агрессивных сред, режущий инструмент). В то же время уникальные характеристики карбида кремния соседствуют с рядом серьезных проблем, возникающих при изготовлении и эксплуатации изделий из этого материала. Применение лазерного излучения для спекания карбида кремния представляется перспективным подходом к решению проблемы формирования изделий сложной формы из этого материала. Надо отметить, что применение лазерного излучения в аддитивных технологиях на основе спекания тугоплавких порошков различных материалов используется довольно широко, однако применительно к карбиду кремния эти технологии развиты слабо [1]. В настоящей работе представлены предварительные результаты исследований по получению с помощью лазерного излучения образцов карбида кремния из порошковых материалов. При этом варьировались составы спекаемой исходной смеси и режимы лазерного излучения в различных средах.

Из-за сложностей получения чистого карбида кремния (SiC) заданной геометрической формы широкое промышленное применение получило использование композита кремния и карбида кремния (Si-SiC). Но работы по получению данного композита обусловлены серьезными технологическими сложностями.

В силу своих физических свойств карбид кремния при нагреве не плавится, и спекание из него изделия заданной формы возможно только через химическую реакцию синтеза карбида кремния из углерода и кремния при нагреве. Суть процесса реакционного спекания состоит в образовании вторичного SiC, который представляет собой связку для исходного карбида

кремния, являющегося компонентом шихты вместе с углеродом и специальным связующим. Для осуществления процесса спекания необходимо разогреть заготовку, полученную из шихты, в инертной среде сначала для обугливания связки до 900 С (карбонизация) и затем пропитать ее кремнием через имеющиеся в ней поры при температуре 1800-2100 С (силицирующий обжиг).

Применение лазерного излучения в технологии композита Si-SiC не нашло широкого применения в промышленности, так как к проблемам спекания композита карбида кремния добавляются дополнительные трудности от использования в этом процессе лазерного излучения, а именно, изменение оптических характеристик шихты в процессе ее нагрева лазерным излучением. Однако, изменяя характеристики лазерного излучения, достаточно просто реализовывать различный температурный режим воздействия на обрабатываемый материал, обеспечивая при этом высокое пространственное разрешение. Это позволило начать работы по проведению типового процесса спекания композита Si-SiC методом реакционного синтеза с помощью лазера. При этом предполагалось исследовать возможности использования лазерных технологий в процессе спекания карбида кремния и осуществление типовых операций получения композита Si-SiC.

Методика проведения экспериментов

Образцы приготавливались, следуя типовой процедуре получения карбида кремния реакционным способом [2, 3]. Шихта для образцов составлялась из композиции порошка карбида кремния с размером зерен 25-40 мкм и порошка углерода менее 1 мкм, смешиваемых в необходимых соотношениях течение нескольких часов.

После добавления технологической связки в виде спиртового раствора пульвербакелита СФП-012А формовались заготовка необходимого размера.

Сначала сушка (процесс поликонденсации связующего и испарения растворителя) производилась при комнатной температуре в течение суток,

затем была опробована изотермическая выдержка на двух температурных режимах в рабочей камере. Это позволило существенно сократить время процесса.

Как правило, процесс карбонизации (получение дополнительного углерода за счет термического разложения пульвербакелита) образцов проводился в кварцевой печи в атмосфере аргона при ступенчатом нагреве до 900С в течение 1 часа. Далее был отработан процесс карбонизации в рабочей камере под действием излучения лазера, и за счет высокой скорости нагрева образца потребовал гораздо меньшего времени.

Силицирующий обжиг или спекание (химическая реакция синтеза вторичного SiC из углерода и кремния) происходила в условиях безокислительного нагрева, при котором обеспечивалась пропитка пористой обугленной заготовки из исходной шихты расплавом и парами кремния [4]. При этом пятно от лазерного луча растягивалось до размеров 3х6 мм., частично покрывая обрабатываемый образец.

Критерием эффективности проведения процесса спекания служили результаты исследований полученных образцов на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе JSM-7001F (JEOL, Japan), рамановском спектрометре U1000 (HORIBA Jobin Yvon), а величина средней плотности полученных изделий, измерялась с помощью пикнометра ПЖ2-10-КШ 7/16 и весов ВЛР-200.

Описание установки

Для проведения экспериментов была изготовлена камера с входящим и смотровым окошками, схема которой приведена на рисунке 1.

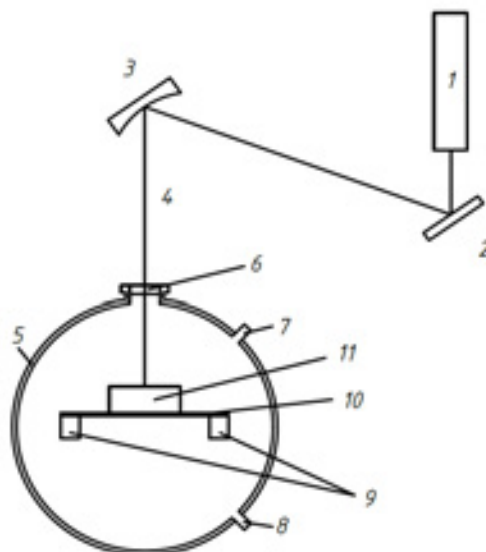


Рисунок 1 - Схема рабочей камеры

Луч лазера (4) с помощью систем зеркал (2, 3) через окно (6) направлялся на прямоугольную вольфрамовую кювету с шихтой (11), находящиеся в вакуумной камере (5), образуя пятно с площадью $3 \div 12 \text{ мм}^2$.

Подставка (9), на которой находилась кювета с образцом, могла нагреваться электрическим током до максимальной температуры порядка 1000 C^0 , благодаря использованию пластины из молибдена (10). Для контроля процесса нагрева использовалась термопара из W-Re (Тип 2), касающаяся нагревательной пластины (10). Дополнительный подогрев применялся для ускорения отверждения заготовки из шихты и удаления кислорода из обсыпавших ее кристаллов кремния. Вакуум обеспечивался масляным вакуумным насосом VALUE - до значений 10^{-3} атм. через входные отверстия (7) и (8).

Широкое окно камеры позволяло визуально наблюдать протекание исследуемого процесса и регистрировать интенсивность сопутствующего светового излучения от облучаемой лазером мишени. Для силицирования образца использовался кремний в виде порошка и пластин различного размера и толщины.

В экспериментах использовались непрерывный CO₂ лазер ИЛГН-709 ($\lambda=10,6$ мкм) с мощностью излучения до 50 Вт, и волоконный лазер YLR-700-MM-CW ($\lambda=1,07$ мкм) с мощностью излучения до 700 Вт.

Ход выполнения работ

После приготовления шихты, ее прессования и отверждения получалась заготовка, из которой вырезались образцы размером порядка 6x3 мм и толщиной 0,5 – 1 мм.

После процедуры карбонизации исследуемый образец помещался в специальную кювету из молибдена или вольфрама и посыпался порошком кремния. Далее кювета помещалась в рабочую камеру на нагревательную площадку для проведения процедуры силицирования. Облучение мишени лазером осуществлялось как при наполнении камеры газом (аргон, азот) при нормальном или повышенном давлении, так и при ее вакуумировании.

Для уменьшения потерь на отражение от кремниевых пластин пришлось отказаться и использовать порошкообразный кремний с размером частиц от 1 до 10 мкм.

По завершению процесса силицирования образцы помещались в смесь двух концентрированных кислот (HF+HNO₃, в соотношении 1:1) на 12 часов для удаления остатков свободного кремния. После процедуры промывки и сушки образцов они исследовались различными способами (взвешивание, определение плотности, рамановское рассеяние, электронное изображение микроповерхностей). Проведя исследования нескольких образцов на сканирующем электронном микроскопе и убедившись в наличии вторичного карбида кремния, были начаты эксперименты по нанесению второго слоя.

Второй слой наносился на образец после его очистки от остатков кремния. Все остальные операции (сушка, карбонизация и силицирующий обжиг) проводились аналогично вышеописанной схеме.

Результаты экспериментов

В результате проведения исследований на рамановском спектрометре были получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в двух измеряемых точках, одна из которых находилась на образце Si-SiC, изготовленном традиционным реакционным синтезом в индукционной нагревательной печи (подложка), а вторая – на образце, полученном с помощью лазерного нагрева (вкладыш). На рисунке 2 приведен один из таких результатов:

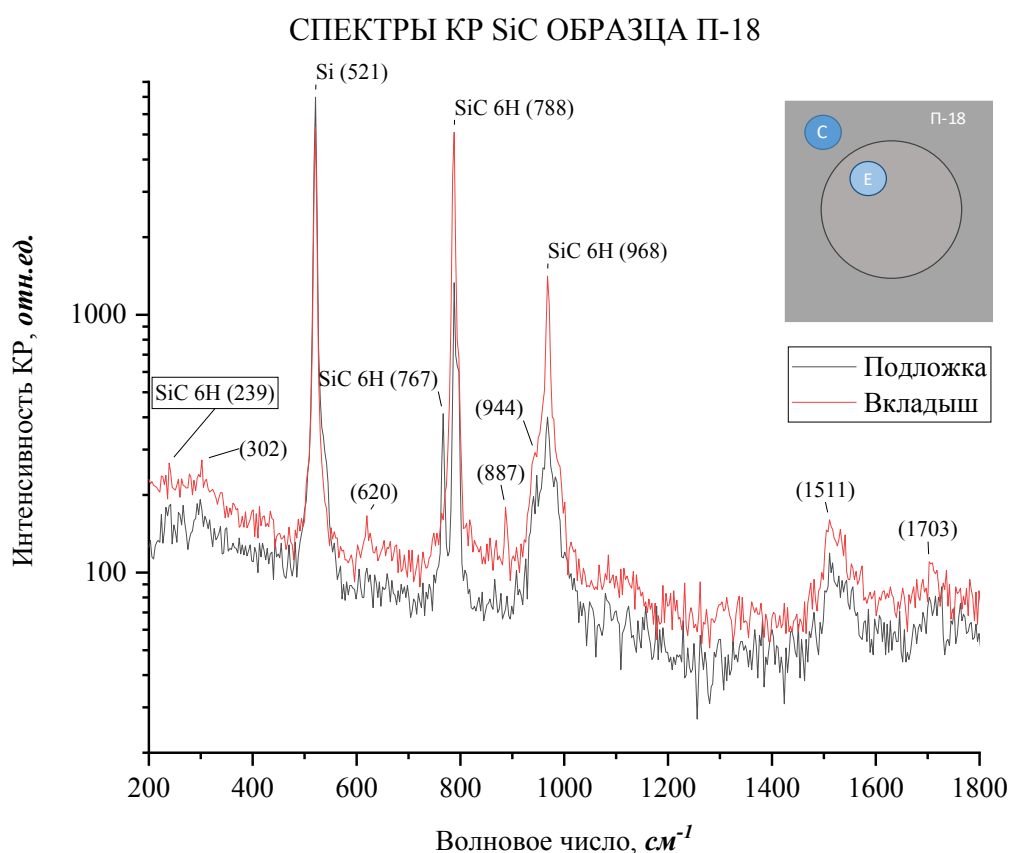


Рисунок 2 - Спектры КРС вкладыша (Е - синтез лазером) и подложки (С - синтез в печи), для удобства кривые раздвинуты по вертикали

Совпадение характерных линий и основных пиков двух композитов Si-SiC полученных разными способами показывает, что качество лазерного спекания сопоставимо со спеканием при традиционном нагреве в печи.

На рисунке 3 представлен полученный на сканирующем электронном микроскопе вид поверхности однослойного образца, синтезированного лазером. Отчетливо виден рост и сращивание кристаллов вторичного SiC в виде плоских параллельных пластинок, что весьма характерно для различных политипичных структур карбида кремния [5] (выделенная область).

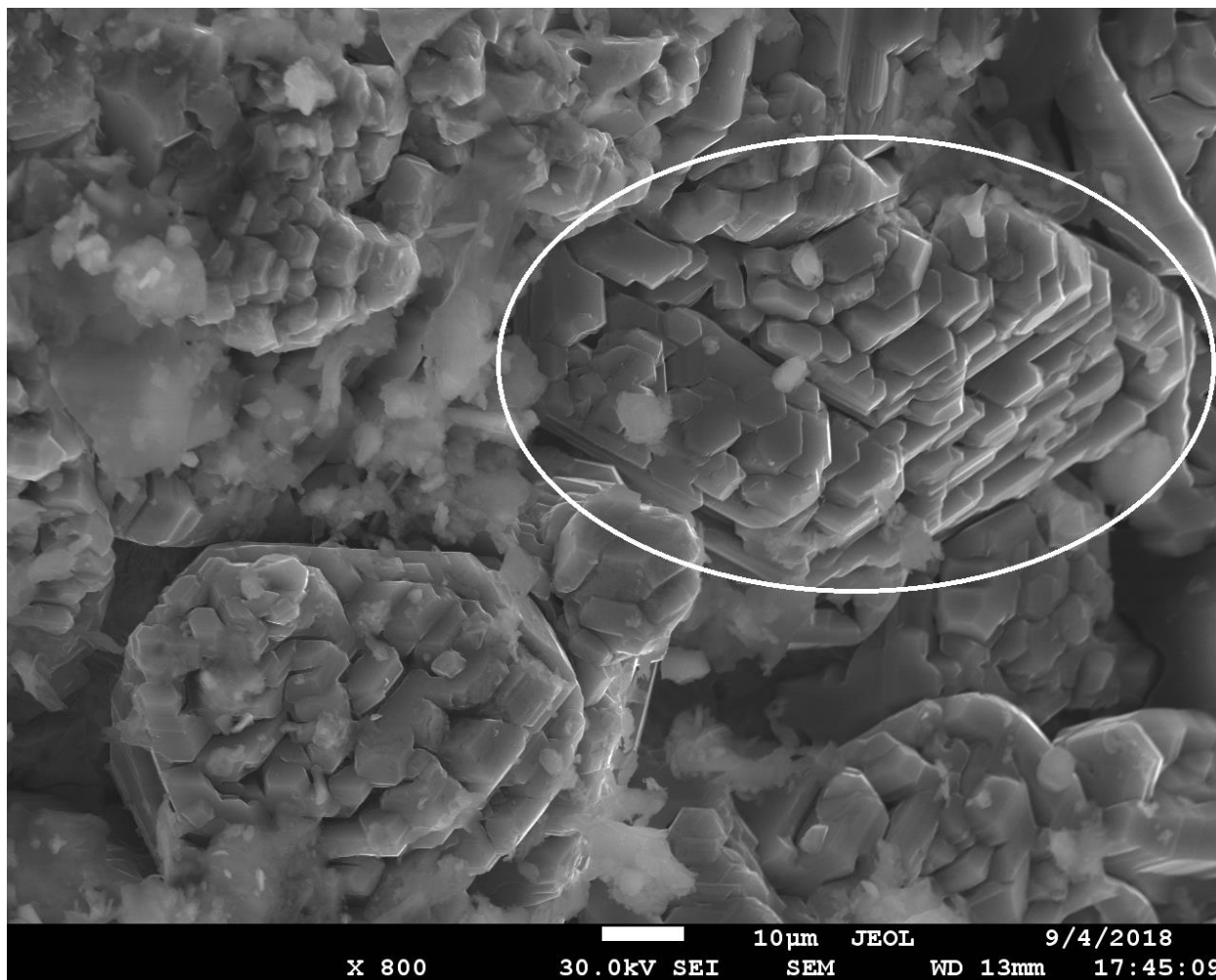


Рисунок 3 - Вид поверхности образца композита Si-SiC при увеличении в 800 раз

Частицы карбида кремния, изначально присутствующие в шихте, не просматриваются, а межчастичное пространство заполнено образованиями из пластинок вторичного карбида кремния.

На рисунке 4 представлена фотография, на которой видны частицы вторичного карбида кремния, а также «мостики» - области между частицами первичного карбида кремния, заполненные вновь образованным вторичным карбидом кремния (некоторые из них показаны стрелками).

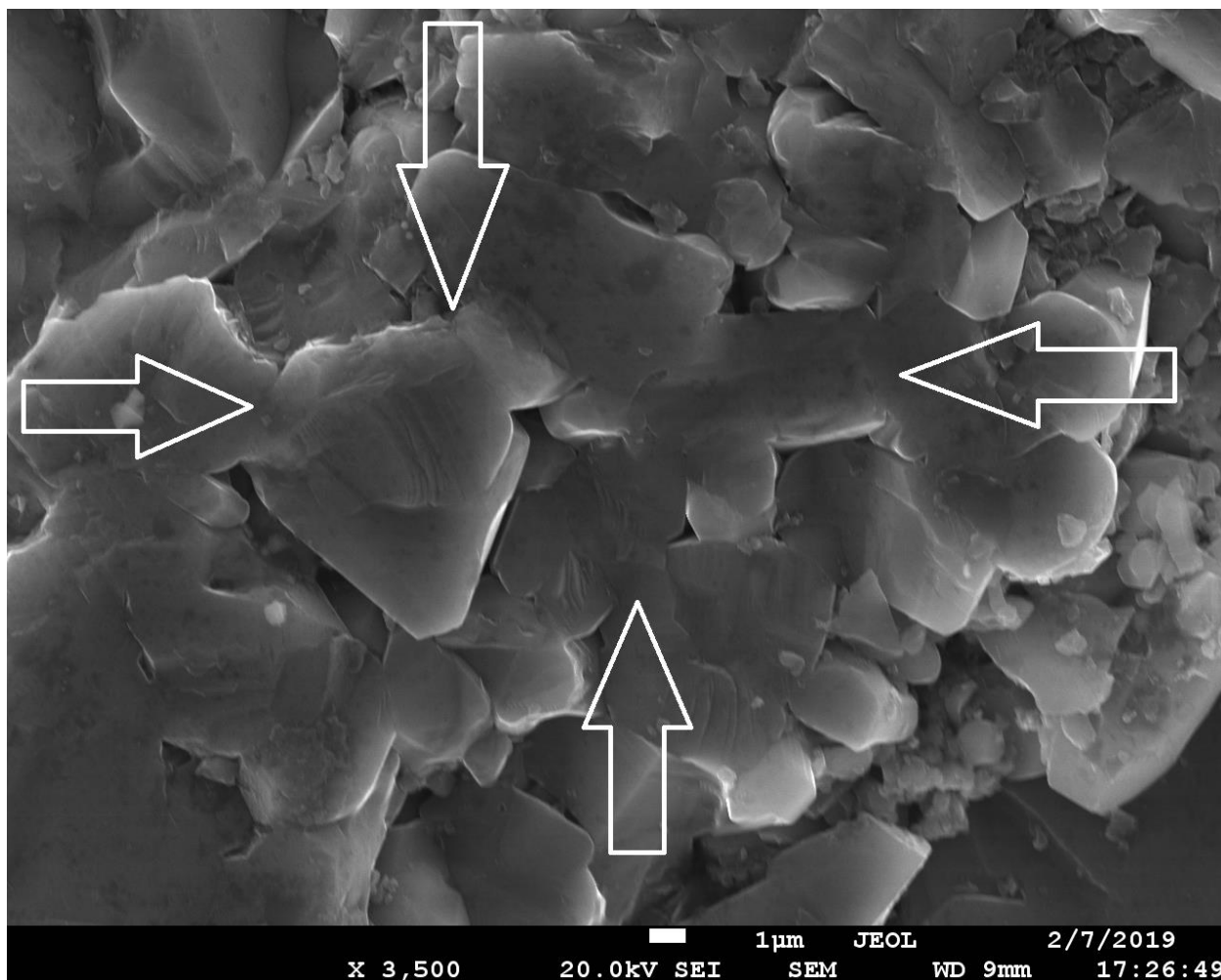


Рисунок 4 - Вид участка образца при увеличении в 3500 раз, на котором видны появившиеся мостики из вторичного SiC

Следствием появления вторичного SiC в виде новых частиц и мостиков является образование сплошного или частичного каркаса, значительно повышающего прочностные характеристики спеченного образца.

Дополнительным подтверждением существования синтеза вторичного карбида кремния является увеличение значений средней плотности образцов

от 2,2 г/см³ (для заготовок после отверждения) до 2,74 г/см³ для образцов после спекания и травления в смеси кислот.

Полученные результаты свидетельствует о наличии реакции синтеза SiC в обрабатываемых лазером образцах, а наблюдаемое наличие контактов вторичного и первичного SiC позволило начать эксперименты по наращиванию еще одного слоя. После нанесения и спекания второго слоя также были проведены исследования на электронном микроскопе.

На рисунке 5 представлена фотография вида излома двухслойного образца.

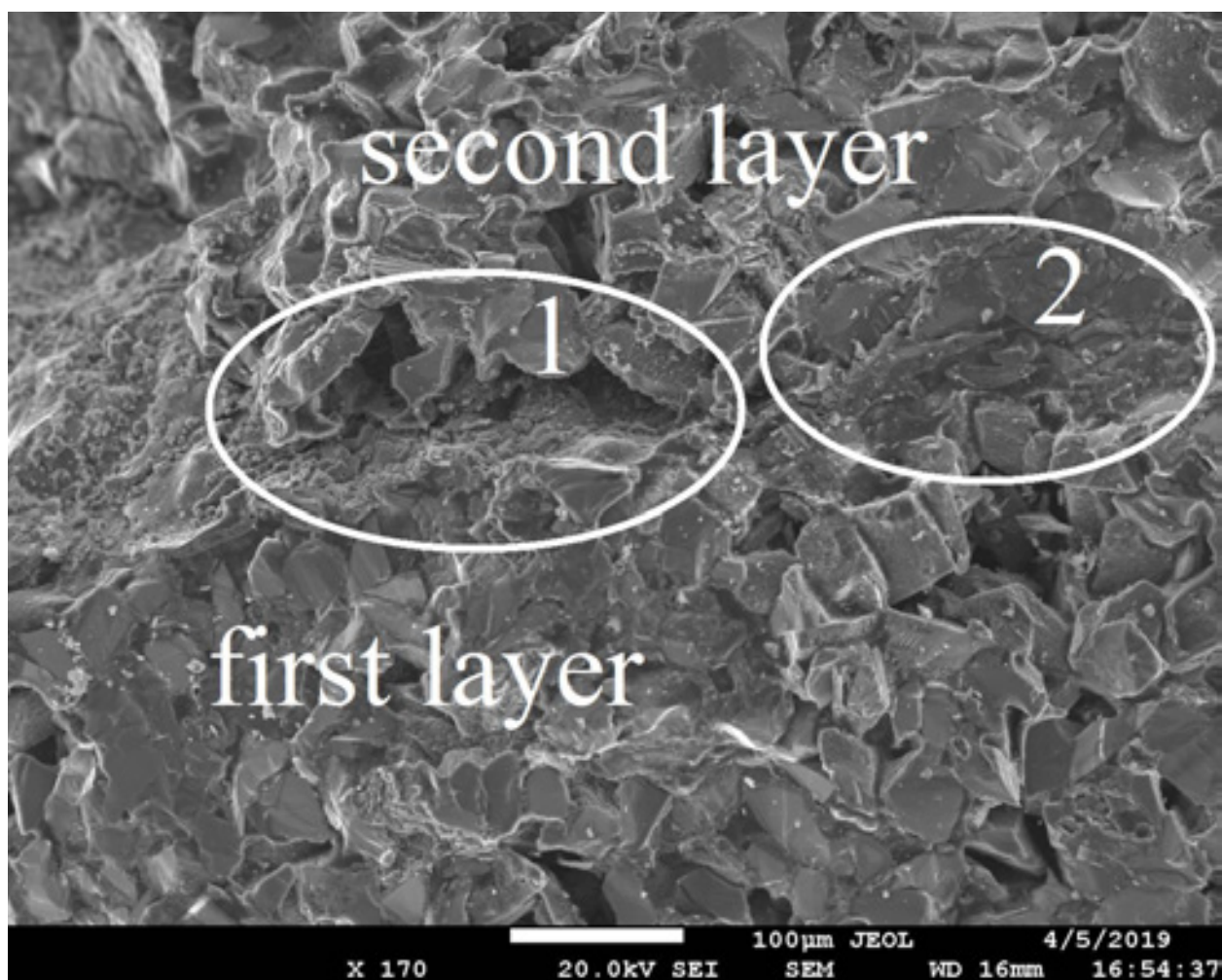


Рисунок 5 - Вид излома двух слоев SiC при увеличении в 170 раз, (фото с электронного микроскопа, после травления свободного Si)

На рисунке видно недостаточное сцепление частиц на левом краю верхнего слоя (выделенная область 1) и более чем удовлетворительные мостики между частицами первого и второго слоя (выделенная область 2). Данная ситуация может быть объяснена неравномерным нагревом образца с помощью лазера.

Выводы

- Отработан полный цикл реакционного спекания композита Si-SiC из исходных компонентов с помощью лазерного нагрева в нескольких средах (вакуум, аргон, азот);
- Полученные результаты подтверждают образование вторичного карбида кремния под действием лазерного нагрева;
- Проведено формирование многослойного образца. В двухслойном образце обнаружены области, в которых не видна граница между слоями, что может говорить об образовании в композите каркаса из SiC;
- Достигнуто увеличение значений средней плотности образцов от 2,2 г/см³ до 2.74 г/см³;

Полученные результаты позволяют надеяться на возможность осуществления таких работ, как ликвидация трещин или отверстий в готовых изделиях, сварка материалов из композита Si-SiC. Применение лазера в технологии синтеза карбида позволяют решать эти проблемы локально без нагрева всего остального изделия, что может быть чрезвычайно важно при работе с емкостями, заполненными опасными или вредными веществами.

В заключение авторы выражают благодарность Гордееву Денису Евгеньевичу за поддержку при организации работ, Пилосяну Сергею Хачиковичу за техническую помощь на старте исследований, Хмельницкому Борису Абрамовичу за содействие в исследованиях на сканирующем электронном микроскопе.

Список литературы

1. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. Шишковский И.В. М.: Физматлит, 2009.- 424с
2. Карбидокремниевые материалы. Гнесин Г.Г. М.: Metallurgia, 1977. — 216 с
3. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния / А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, В. Н. Ткач // Сверхтвердые материалы. — 2009. — № 1
4. Керамика для машиностроения. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев В.П. и Семенов С.С. М.: ООО «Научтехлитиздат», 2003. - 384 с.
5. Политипизм и полиморфизм в кристаллах. / А. Р. Верма, П. К. Кришна; ред., предисл. А. С. Поваренных. // М.: Мир, 1969, – 274 с.

УДК 629.7.023.224

Перспективные разработки в области жаростойких покрытий для защиты сплавов от высокотемпературной газовой коррозии

Денисова В.С.; Солнцев С.С. д.т.н.; Власова О.В.; Малинина Г.А., к.х.н.;
Гаврилов С.В.; Закалашный А.В.

vdenisova@outlook.com

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»), г. Москва

Аннотация:

Создание стеклокерамических и реакционноотверждаемых покрытий является перспективным направлением развития в области защиты деталей из жаропрочных никелевых сплавов и коррозионностойких сталей от высокотемпературной газовой коррозии. Для перспективных серийных двигателей создано жаростойкое высокотемпературное покрытие ВЭС-104М и технология его ремонта. Также разработаны высокотемпературные реакционноотверждаемые покрытия, особенностью которых является возможность их формирования при температурах, близких к рабочим.

Ключевые слова:

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

Введение

Разработка защитных и функциональных покрытий является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения, в особой степени для сферы авиационного двигателестроения [1–2].

В отечественных двигателях широко используются жаростойкие эмали на основе тугоплавких стекол с высоким содержанием SiO_2 (50–60 % масс.). Выбор таких эмалей в качестве защиты от высокотемпературной газовой коррозии обусловлен такими преимуществами, как наличие газоплотной поверхности, предотвращающей проникновение кислорода внутрь сплава, высокая адгезия покрытий к защищаемым материалам, экологичность и безопасность. Для нанесения таких покрытий используется шликерно-обжиговая технология, которая может быть применена для крупногабаритных деталей сложной формы [3].

В настоящее время зарубежными и отечественными учеными ведется разработка различных составов и технологий нанесения высокотемпературных покрытий. Во многих странах активно ведется поиск методов создания термобарьерных материалов, в частности, на основе систем Ni-Cr-Al-Y, Ni-Cr-Al, соединений TiN, Al_2O_3 . Однако наиболее перспективным направлением разработки жаростойких покрытий в условиях отечественной промышленности остаются стеклоэмалевые покрытия для защиты широкого спектра материалов различной природы. Развитие традиционных стеклоэмалевых жаростойких покрытий непосредственно связано с созданием нового класса защитных материалов, формируемых при температурах, близких к рабочим, и работоспособным при температурах 1200–1250 °С. Такие материалы были названы реакционноотверждаемыми покрытиями. Информация о реакционноотверждаемых стекломатериалах и покрытиях на их основе впервые опубликована в работе Goldstein Н.В. и соавторов [3], где рассмотрены составы стекол и технология получения покрытий на их основе для многоразовой плиточной теплозащиты

американского космического челнока. Согласно этой работе, такие стекла получали с помощью термической обработки смеси пористого высококремнеземного стекла и борного ангидрида. Добавкой к указанному стеклу служил тетраборид кремния. Также в качестве добавок рассматривались гексаборид кремния, бор, силициды бора и их смеси. Из полученных шликеров получали покрытие на теплозащитных плитках.

В литературных источниках практически отсутствуют сведения о результатах исследований высокотемпературных реакционноотверждаемых покрытий. Не изучены причины снижения температуры формирования покрытий при повышении температуроустойчивости таких материалов. Большинство зарубежных разработок предназначено для многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей [4–5]. Для надежной защиты сплавов требуется не только выбор оптимального состава покрытий, но и отработка технологии их нанесения. Распространенными являются сложные вакуумные методы нанесения – физическое осаждение из газовой фазы (physical vapour deposition, PVD) и химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapour deposition, CVD). Безусловно данные методы имеют множество преимуществ, таких как возможность получения тонких покрытий, наличие прочных связей между покрытием и сплавом, защита широкой номенклатуры сплавов. Однако в сравнении с жаростойкими эмалями применение таких покрытий ограничивается высокой стоимостью их получения: применяется дорогостоящее оборудование с высоким уровнем энергопотребления [6–8]. Эти проблемы в условиях отечественной промышленности можно решить заменой на более дешевое оборудование, которое одновременно будет обеспечивать снижение оптических и электрических потерь, отсутствие дефектов, как внутри, так и на границах слоев, а также стабильность и надежность производственного процесса. Кроме того, PVD характеризуется высоким уровнем повреждений в приграничной части контактирующих слоев. Частицы с высокой энергией

бомбардируют поверхность, накапливая напряжения и дефекты, что приводит к увеличению скорости рекомбинации носителей, и, соответственно, уменьшению эффективности фотоэлектрического преобразования. CVD в свою очередь имеет очень низкую пропускную способность, что вынуждает производителя иметь десятки CVD камер, расходующих огромное количество электроэнергии. Методы ионно-плазменного и газопламенного напыления, получившие развитие в настоящее время, пригодны для получения толстых пористых пленок, что недопустимо для решения проблем по созданию покрытий для защиты материалов от окисления при эксплуатации, так как такие покрытия не исключают диффузию кислорода из атмосферы.

Таким образом, разработка жаростойких покрытий на основе тугоплавких стекол и тетраборида кремния является актуальным направлением, так как позволит получать покрытия, обладающие преимуществами жаростойких эмалей и реакционноотверждаемых материалов с пониженными температурами обжига.

Для защиты от высокотемпературной газовой коррозии теплонагруженных деталей камеры сгорания газотурбинных двигателей применяются жаростойкие стеклокерамические покрытия, регламентирующие окисление сплавов и являющиеся барьером на пути агрессивных сред.

В процессе рихтовки, сборки, транспортировки и эксплуатации деталей возможно образование дефектов – сколов, что значительно снижает защитные свойства покрытия. Теплонагруженные детали с дефектами покрытия не допускаются к эксплуатации, что вызывает необходимость повторного нанесения покрытия и высокотемпературного обжига. Повторное нанесение и обжиг приводят к снижению качества и надёжности деталей, повышению трудоёмкости, расходу электроэнергии, а также дополнительному расходу материалов. Создание безобжиговой технологии

ремонта позволит повысить ресурс работы деталей ГТД, а также значительно снизить трудоемкость и энергоемкость восстановления покрытий.

Во ФГУП «ВИАМ» для защиты деталей камеры сгорания из высокожаропрочного никелевого сплава ВЖ171 разработано жаростойкое стеклокерамическое покрытие ВЭС-104М. В конструкции камеры сгорания перспективного двигателя высокоскоростного вертолета предусматривается применение наряду со сплавом ВЖ171 жаропрочного никелевого сплава ЭП648, поэтому необходима разработка технологии нанесения на него покрытия ВЭС-104М, а также технология ремонта этого покрытия.

Разработанные в ФГУП «ВИАМ» отечественные ремонтные эмали холодного отверждения ВЭС-103 Р и ЭВР-2 для оперативного восстановления работоспособности серийных жаростойких покрытий имеют жаростойкость при рабочей температуре 1000 °С до 70 часов, что не позволяет их применять для ремонта покрытий типа ВЭС-104М с рабочей температурой выше 1100 °С. За рубежом технологий ремонта жаростойких покрытий не существует.

Материалы и методы исследования

Для разработки стеклокерамических покрытий и освоения технологии их ремонта также проводился ряд исследований. С целью подтверждения возможности получения высоких защитных свойств покрытия ВЭС-104М на сплаве ЭП648 проведены испытания образцов сплава ЭП648 с покрытием ВЭС-104М на жаростойкость при 1000 °С и термостойкость по режиму 1000 °С ↔ 20 °С, 1 цикл – 5 мин. Образцы выдерживали при 1000 °С в течение 5 ч и проводили оценку поверхности на отсутствие разрушения в виде сколов, прогаров и других дефектов покрытия. Испытания на термостойкость проводили на 10 образцах. Режим испытаний – 1000 °С ↔ 20 °С, 1 цикл – 5 мин.

Также в работе исследованы особенности структуры реакционноотверждаемых покрытий на основе тугоплавких стекол и

тетраборида кремния. Основой покрытия служит смесь тугоплавкого многокомпонентного стекла (матричного) в барийалюмосиликатной системе и стекла стехиометрического состава $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ (модифицирующего). Тетраборид кремния вводили в исследуемые составы в количестве 0–5 % масс. В качестве подложки применяли современный жаропрочный никелевый сплав ВЖ171 [9]. Маркировку образцов производили в соответствии с массовой долей исходного компонента в исследуемом составе, где первое число – массовый процент матричной фритты, второе число – массовый процент модифицирующей фритты, третье число – массовый процент тетраборида кремния.

Одним из наиболее эффективных методов исследования является сканирующая электронная микроскопия. Для исследования микроструктуры выбран режим отраженных электронов (BSE – Back-Scattered Electron), который считается наиболее информативным. Данный метод позволяет идентифицировать структурные элементы покрытий, так как контраст изображений выбранного метода зависит и от рельефа образца, и от электронной плотности.

Исходные компоненты и полученные покрытия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA 3 XMU. Рентгеноспектральный микроанализ проводили на энергодисперсионном детекторе X-MAX 50 STANDARD. Количественная обработка полученных структур проводилась с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScope Color.

Порошкообразные образцы исходных компонентов исследуемых покрытий помещали на поверхность токопроводящей ленты на основе углерода, приклеенной к держателю для образцов. Образцы сплава ВЖ171 с исследуемыми покрытиями крепили к держателю углеродной лентой с последующим ионно-плазменным травлением в установке JFC-1100 (JEOL) продолжительностью 5 минут. С целью уменьшения скопления заряда на

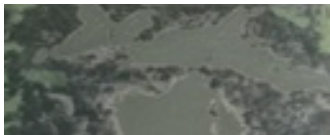

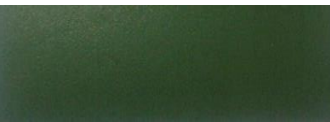

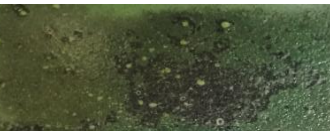





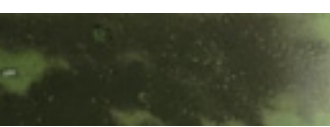





поверхность образцов для микроструктурных исследований наносили слой золота толщиной 20 нм в вакуумной установке Q150R ES (Quorum Technologies), для рентгеноспектрального анализа наносили слой углерода толщиной 25 нм.

Результаты

Разработанная технология нанесения жаростойкого стеклокерамического покрытия ВЭС-104М на жаропрочный никелевый сплав ЭП648 для защиты от высокотемпературной газовой коррозии обеспечивает уровень термостойкости покрытия на сплаве ЭП648 по режиму 1000 °С↔20 °С (1 цикл – 5 мин) не менее 300 термоциклов, что превышает российский аналог – ремонтную эмаль ВЭС-103Р по термостойкости (по режиму 1000 °С↔20 °С) в 7 раз и по жаростойкости (при температуре 1000 °С) на 43 %. Преимуществом этой технологии может быть снижение окисляемости жаропрочного сплава ЭП648 на 6–8 % и повысить срок службы изделий в 1,5–2 раза.

Был подобран состав суспензии и разработана безобжиговая технология ремонта этого покрытия для защиты никелевых сплавов высокожаропрочного ВЖ171 и жаропрочного ЭП648. Исследовалось влияние различных пленкообразующих компонентов на свойства покрытия (вязкость, температура и время формирования, сплошность). Наилучшими свойствами обладает клей ПВА, обеспечивает плотное бездефектное покрытие и формируется при комнатной температуре. Оценивалось время формирования покрытия, наличие дефектов, температура отверждения. В таблице 1 приведены фотографии поверхности образцов с после формирования покрытия. Выявлено, что оксид никеля обеспечивает наличие плотной бездефектной поверхности после проведения ремонта покрытия, также отсутствуют сколы и вспучивания.

Таблица 1 – Внешний вид образцов суспензий на основе клея ПВА и различных модифицирующих добавок на сплавах ВЖ171 и ЭП648 после термообработки

Модифицирующая добавка	Внешний вид на сплаве ЭП648 после формирования при 1000 °С, 1 час	Внешний вид на сплаве ВЖ171 после формирования при 1100 °С, 1 час
SiB ₄		
NiO		
CoO		
SiC		
Si ₃ N ₄		
B _{аморф}		
Si _{крист}		
MoSi ₂		

Формирование суспензии при комнатной температуре в течение 5 часов обеспечивает достаточную адгезию со сплавом. При повышении температуры наблюдается отслаивание в виде мелких чешуек.

В случае ремонта покрытия технология обеспечивает термостойкость сплава с покрытием не менее 100 циклов термоциклов (1 цикл – 5 мин, для сплава ВЖ171 по режиму $1100\text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, для сплава ЭП648 по режиму $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Испытания на жаростойкость устанавливают работоспособность сплавов с ремонтным покрытием в стационарных условиях не менее 100 часов (для сплава ВЖ171 при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, для сплава ЭП648 при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Полученное ремонтное покрытие формируется при температуре не выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и показывает свойства, лучше аналогового покрытия – ремонтной эмали ВЭС-103Р (жаростойкость выше в 1,8 раза, термостойкость – в 2,4 раза).

Испытания на жаростойкость образцов сплава ЭП648 со стеклокерамическим покрытием ВЭС-104М с ремонтом дефектов при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ под воздействием газовых потоков установили эффективность защитного действия этого покрытия и обеспечение окислительной стойкости в течение 50 часов при скорости потока 40 м/с .

Технология была опробована на образцах и деталях и показала, что ремонтное покрытие полностью формируется при комнатной температуре в течение 5 часов. Следовательно, покрытие снижает затраты на дорогостоящее оборудование и не требует использования энергоемких операций.

На основании результатов исследований, представленных в данной главе, могут быть предложены графические модели структурных элементов реакционноотверждаемых покрытий.

Выявление достаточно крупных частиц тетраборида кремния в структуре исследованных покрытий после обжига позволяет предположить, что в процессе формирования покрытия, а также при его дальнейшей

эксплуатации возможно не только сохранение ковалентной связи Si-B, но и образование новых связей между тетраборидом кремния, боросиликатным стеклом и матричным барийалюмосиликатным стеклом.

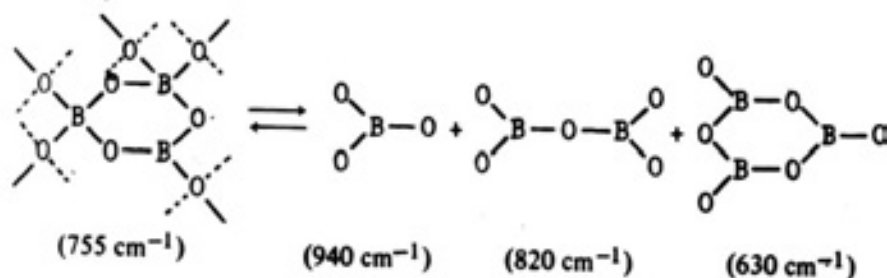


Рисунок 1 – Структурные образования бора в стеклах

Основой стеклообразного оксида бора являются молекулярные группы из колец B_3O_6 . Ввиду слабых молекулярных связей между кольцами B_3O_6 , оксид бора обладает низкой температурой плавления, несмотря на высокую прочность единичной связи B-O (496 КДж/моль), при этом прочность связи Si-O (444 КДж/моль) сопоставима с прочностью связи B-O. С увеличением температуры структура боратных стекол приобретает большую однородность, уменьшается число структурных неоднородностей, что способствует процессу формирования реакционноотверждаемых покрытий при обжиге.

Продуктами реакции окисления тетраборида кремния является, в большей степени, боросиликатная фаза, однако возможно образование боратной фазы. Ввиду высокой легкоплавкости и летучести боратная фаза, вероятнее всего, распределена таким образом, что обладает возможностью гидратироваться влагой воздуха, находясь на поверхности слоя продуктов окисления (оболочки) в виде пленки или вкраплений (типа ликваций). В зависимости от состава и параметров термообработки в боросиликатных стеклах могут образовываться взаимопроникающие структуры размерами от ≈ 10 до ≈ 100 нм. Функция боратной фазы, также, как и боросиликатной, заключается в релаксации термоупругих напряжений и катализации

процесса растекания реакционноотверждаемых покрытий по защищаемому субстрату.

Основным компонентом оболочки является боросиликатное стекло с большим содержанием оксида бора B_2O_3 , в присутствии влаги быстро реагирующего с превращением в H_3BO_3 . Применительно к образцам композиций высококремнеземного стекла и тетраборида кремния в пропорции 9:1 известно, что с повышением температуры формирования снижаются, а свыше $1200^\circ C$ исчезают полосы поглощения, характерные для H_3BO_3 . Максимум полосы поглощения $1480-1350\text{ см}^{-1}$ с увеличением температуры смещается от 1450 см^{-1} при температуре $600^\circ C$ (В-О-Н) к 1380 см^{-1} , что характерно для боросиликатных стекол с малым содержанием B_2O_3). Спектры образца, спеченного при температуре $1200^\circ C$ и исходной композиции отличаются только большим содержанием бора в спеченном образце.

Реакционноотверждаемое покрытие является вязкоупругим телом, деформация которого состоит из мгновенной (обратимой), замедленно-упругой (обратимой) и вязкой (необратимой) деформации. В композиционной структуре реакционноотверждаемого покрытия можно выделить четыре фазы – матричное барийалюмосиликатное стекло, модифицирующее тугоплавкое стекло $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, тетраборид кремния и боросиликатное стекло, являющееся продуктом его окисления. Очевидно, что стекла являются вязкими элементами с различной величиной вязкости, а тетраборид кремния является упругим элементом. Наличие в покрытиях различных ковалентных связей (Si-O, B-O, Si-B), определяющих свойства не позволяет применить к исследованным структурам, в частности, вязкоупругую модель Максвелла. Для описания вязкоупругих свойств стекол применяются элементы Фойгта-Кельвина или несколько элементов Максвелла. К реакционноотверждаемым стеклам понятия о

вязкоупругости применяются как к неорганическим полимерам. Формирующиеся при термической обработке связи могут способствовать получению композиционного реакционноотверждаемого покрытия, для описания свойств которого при температурах обжига и эксплуатации может быть предложена четырехкомпонентная комплексная нелинейная модель вязкоупругого состояния (рисунок 2). Резкое изменение напряжений при эксплуатации покрытий является нелинейным вязкоупругим явлением.

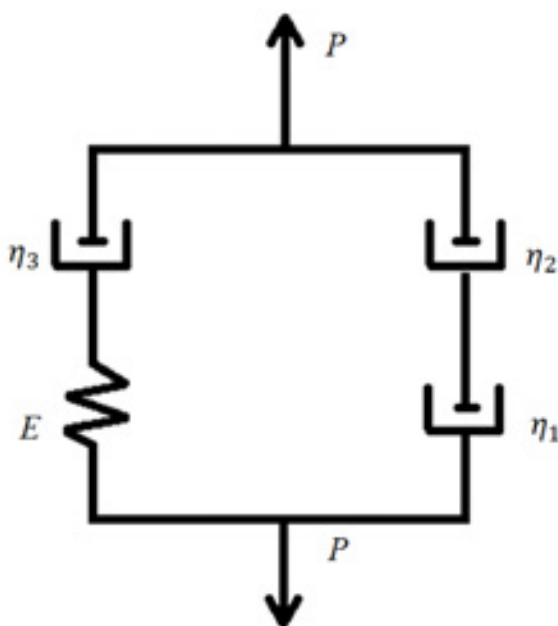


Рисунок 2 – Модель вязкоупругости реакционноотверждаемого покрытия: η_1 – вязкость боросиликатного стекла, η_2 – вязкость матричного стекла, η_3 – вязкость модифицирующего стекла, E – модуль упругости фазы тетраборида кремния

Для модели справедливо неравенство:

$$\eta_1 < \eta_2 < \eta_3$$

Таким образом, в ходе эксплуатации при высокотемпературном воздействии вязкость системы обуславливается величиной η_1 и η_2 . Со временем данные элементы приобретают свойства практически твердых тел

ввиду улетучивания оксида бора и постепенных процессов кристаллизации в матричном стекле. Вязкоупругие свойства системы стабильны в течение длительного времени ввиду лимитированного окисления тетраборида кремния.

Полагается, что перспективные реакционноотверждаемые покрытия будут разработаны на основании данной модели вязкоупругости. Обязательным условием эффективной работы реакционноотверждаемых покрытий является формирование композиционной структуры, содержащей взаимосвязанные элементы, обуславливающие вязкоупругие свойства системы покрытия.

Полученные результаты исследований реакционноотверждаемых покрытий могут быть обобщены в виде графической модели, отражающей стадийность процесса формирования покрытий. На рисунке 3 представлена графическая модель формирования структуры реакционноотверждаемых покрытий, формирующаяся в результате высокотемпературного обжига и последующей эксплуатации.

Первая стадия формирования покрытия характеризуется началом размягчения матричного стекла и длится до достижения температуры $581,0^{\circ}\text{C}$, соответствующей началу стремительного окисления тетраборида кремния. На второй стадии формирования в интервале температур $581,0^{\circ}\text{C}$ - $725,6^{\circ}\text{C}$ параллельно протекают процессы окисления тетраборида кремния и постепенного размягчения матричного стекла. Третья стадия процесса формирования реакционноотверждаемых покрытий может быть выделена после размягчения матричного стекла, лимитирующего процесс окисления тетраборида кремния.

Таким образом, показано, что в ходе высокотемпературного обжига процесс окисления модифицирующей добавки тетраборида кремния SiB_4 лимитирован размягчением матричного стекла при температуре $725,6^{\circ}\text{C}$ и

образованием в ходе окисления SiB_4 боросиликатного стекла, в связи с чем происходит формирование структурного элемента "ядро-оболочка" в виде частиц тетраборида кремния в оболочках боросиликатного стекла.

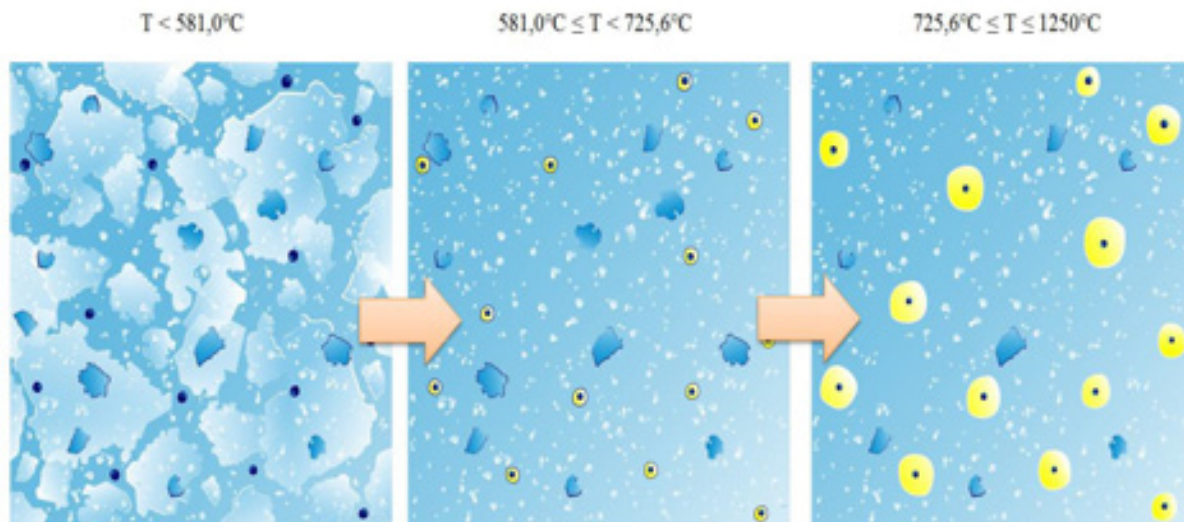


Рисунок 3 – Графическая модель формирования структуры реакционноотверждаемых покрытий в ходе высокотемпературного обжига и последующей эксплуатации

Ключевую функцию выполняет структурный элемент «ядро-оболочка», который с учетом предложенной модели вязкоупругости может быть графически изображен следующим образом (рисунок 4).

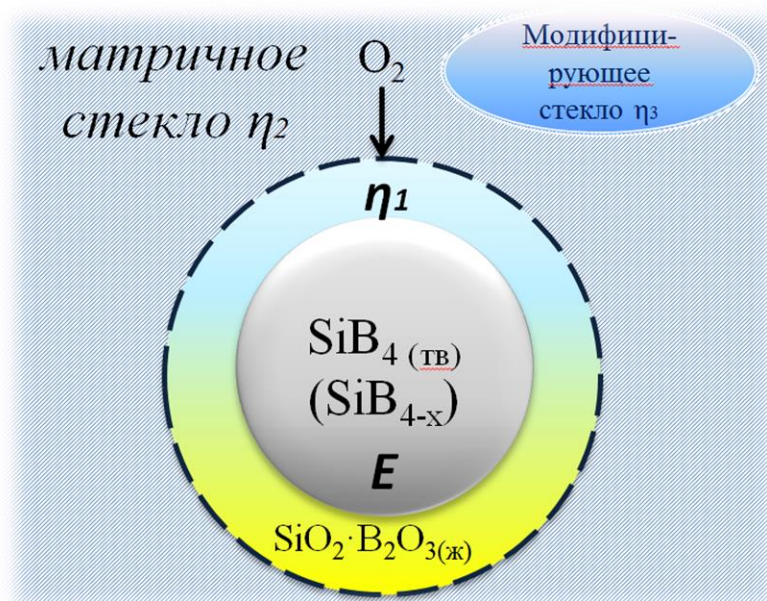


Рисунок 4 - Графическая модель структурного элемента «ядро-оболочка»

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

Список литературы

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). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. 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).
3. 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.

4. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. Денисова В.С., Соловьёва Г.А. Жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты деталей камер сгорания газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии, 2016. №4 (45). С. 18-22. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-18-22.

9. 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.

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

11. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран» /Под общ. ред. Е.Н. Каблова М.: Фонд "Наука и жизнь". 2013. 128 с.
12. Солнцев С.С., Денисова В.С., Агарков А.Б., Гаврилов С.В. Влияние добавок стекол системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 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.
13. S. Das, S. Datta, D. Basu, G.C. Das. Hot corrosion of glass coating on nickel base superalloy // *Ceramics International*. 2008. V. 34. P. 1215–1222.
14. Солнцев С.С., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Армированные жаростойкие стеклоэмали для камер сгорания газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №1. С. 26–29.
15. Bhupinder Kaur, K. Singh, O.P. Pandey. Microstructural analysis of glass-steel interface // *Surface & Coatings Technology*. 2013. V. 217. P. 156–161.

УДК 667.637.232.2

Разработка высокотемпературного защитного покрытия со специальными свойствами

Елизарова Ю.А.¹; Григоревский А.В.¹; Захаров А.И.², д.т.н.

info@kompozit-mv.ru
elizarovaua@mail.ru

¹Акционерное общество «Композит», г. Королёв

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», г. Москва

Аннотация:

В ходе проведенных исследований разработано и испытано высокотемпературное (до 1750 °С) защитное покрытие со специальными (оптическими, антистатическими, радиотехническими) свойствами, предназначенное для окрашивания поверхности изделий из неметаллических материалов.

Ключевые слова:

высокотемпературное покрытие, защитное покрытие, антистатическое покрытие

Развитие оборонной, авиационной и ракетно-космической промышленности связано с решением задачи создания новых материалов для защиты конструкционных материалов, пригодных для работы в условиях агрессивной среды. Часто ставится задача придания рабочим поверхностям (металлам, стеклу, керамике, УКМ, ККМ и др.) специфических свойств. В связи с этим рассмотрена проблема создания новых высокотемпературных покрытий со специальными свойствами.

Под высокотемпературными подразумеваются покрытия, не разрушающиеся под воздействием газообразных, жидких и твердых агрессивных сред при температурах от 100 до 2000 ÷ 3000 °С в течение заданного времени [1].

К высокотемпературным покрытиям предъявляются различные требования в зависимости от области их применения. В авиационной наиболее важными требованиями являются стойкость покрытий к воздействию тепла, радиации, устойчивость к эрозионному и атмосферному воздействию. Для ракетно-космической техники на первом месте стоят устойчивость к радиационному и УФ-излучению [2, 3], высокотемпературным потокам воздуха, оптические и антистатические свойства [4 - 7]. Несмотря на эти различия, все защитные покрытия должны быть устойчивы к воздействию знакопеременных и высоких температур, а также механическим ударам [8, 9].

Для обеспечения устойчивости покрытия к высоким температурам необходимо учитывать разницу значений коэффициентов термического линейного расширения (КТЛР) материалов покрытий и подложки, которая способствует возникновению внутренних напряжений на границах раздела, что, в свою очередь, приводит к появлению трещин и отслаиванию покрытия. Материал, из которого формируется покрытие, не должен реагировать с подложкой, на которую этот материал наносится. Также покрытие должно

сохранять свои защитные и эксплуатационные свойства при длительном воздействии высоких температур.

Защитные и эксплуатационные свойства высокотемпературных покрытий напрямую зависят от выбора компонентного состава, рецептуры, технологии изготовления и нанесения эмалей. Наиболее часто применяемыми материалами для защитных покрытий являются карбиды (SiC , B_4C , ZrC , TiC , TaC , HfC), оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , HfO_2 , CeO_2), нитриды (Si_3N_4 , TiN , BN , AlN), бориды (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2).

При разработке эмалей для высокотемпературного защитного покрытия со специальными свойствами использовалось неорганическое (силикатное) связующее, обладающее высокой адгезионной прочностью к подложкам различной природы, термостойкостью выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$, а также способное при отверждении образовывать прочную пленку. В качестве термостойких пигментов и наполнителей использовались оксиды и бориды тугоплавких металлов, обеспечивающие термостойкость, оптические, антистатические и радиотехнические свойства покрытиям. Для создания оптимальной рецептуры эмали проведена отработка состава и соотношения исходных компонентов, разработаны технологии изготовления и нанесения эмали с получением покрытий.

Изготовление эмали проводилось методом диспергирования твердых частиц пигментов и наполнителей в растворе связующего. Процесс диспергирования состоит из трех основных стадий:

– смачивание компонентами жидкой среды (раствором связующего) пигментных частиц и вытеснение с их поверхности адсорбированных газов и влаги, сопровождающееся значительным снижением поверхностного натяжения на границе раздела связующее – пигмент;

– частичное разрушение крупных агрегатов в результате адсорбционного блокирования компонентами связующего большей части коагуляционных активных центров;

– стабилизация пигментных дисперсий в результате возникновения уплотненных структурированных оболочек при адсорбции на поверхности пигментов и наполнителей больших молекул пленкообразующего вещества.

Нанесение эмали проводилось методом пневматического распыления. Сущность данного метода заключается в образовании аэрозоля при дроблении эмали струей сжатого воздуха. Образующийся аэрозоль движется в направлении воздушного потока и при ударе о поверхность подложки коагулирует; капли сливаются, образуя на поверхности слой жидкой эмали. Этот метод широко используется благодаря тонкодисперсному распределению эмали по поверхности, что позволяет получить однородное по толщине покрытие высокого качества, хорошему смачиванию окрашиваемой поверхности и возможности нанесения эмалей с малой жизнеспособностью.

Для исследования характеристик разработанных покрытий проведены испытания по оценке адгезии по ГОСТ 15140, оптических характеристик (степень черноты, коэффициент поглощения солнечного излучения) по ОСТ 92-0909, электрофизической характеристики (удельное объемное электрическое сопротивление) по РД 134-0128, радиотехнической характеристики (диэлектрической проницаемости) по ГОСТ 22372, термостойкости по ГОСТ 9.406 и стойкости к воздействию знакопеременных температур в пределах от минус 150 до плюс 150°С по МИ-0-551-1513-225.

Результаты испытаний высокотемпературного защитного покрытия представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики разработанного покрытия

Наименование характеристик	Значение характеристик
Адгезия	1 – 2 балла
Коэффициент поглощения солнечного излучения	не менее 0,7
Степень черноты (коэффициент теплового излучения)	не менее 0,9
Термостойкость	1750 °С в течение 300 с
Удельное объемное электрическое сопротивление	$10^3 \div 10^5$ Ом · м
Изменение диэлектрической проницаемости	до 20%
Стойкость к воздействию знакопеременных температур в пределе от минус 150 до плюс 150°С	10 циклов

На основании результатов проведенных испытаний сделаны выводы, что разработанное покрытие отвечает современным тенденциям развития материаловедения в области получения высокотемпературных защитных антистатических радиопрозрачных покрытий.

Список литературы

1. Аппен А. А. Температуроустойчивые неорганические покрытия / А. А. Аппен; Изд. 2-е. - пер. и доп. - Л. «Химия». - 1976. – 296 с.
2. Яковлев А. Д. Лакокрасочные покрытия функционального назначения / А. Д. Яковлев, С. А. Яковлев; – СПб.: ХИМИЗДАТ. - 2016. – 272 с., ил.
3. Касаев К. С. Новые наукоемкие технологии в технике: Энциклопедия в 24 т. / К. С. Касаев; т.16. - Воздействие космической среды

на материалы и оборудование космических аппаратов. - М.: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ». - 2000. - 295 с.

4. Душин Ю. А. Работа теплозащитных материалов в горячих газовых потоках / Ю. А. Душин. – Л.: Химия. - Ленингр. отд-ние. - 1968. – 224 с.

5. Новиков Л. С. Модель космоса. Научно-информационное издание / Л. С. Новиков; – Т.2: Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. – М.: КДУ. - 2007. - 1144 С.

6. Messenger S. R. Low-Thrust Geostationary Transfer Orbit (LT2GEO) Radiation Environment and Associated Solar Array Degradation Modeling and Ground Testing. / S. R. Messenger, F. Wong, B. Hoang, C. D. Cress, R. J. Walters, C. A. Kleuver and G. Jones; IEEE Transaction on Nuclear Science. - vol. 61. - No. 6. - pp. 3348-3355. - 2014. DOI: 10.1109/TNS.2014.2364894

7. Bacos M. P. Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / M. P. Bacos; Journal de Physique IV Colloque. – 1993. - 03. - (C7). - pp. C7-1895-C7-1903. - 10/1051/ - jp4:19937303. - jpa-00251947.

8. Ткаченко Л. А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов / Л. А. Ткаченко, А. Ю. Шаулов, А. А. Берли; Неорганические материалы. – 2012. - том 48. - № 3. - с. 261-271

9. Финченко В. С. Системы обеспечения тепловых режимов автоматических межпланетных станций / В. С. Финченко, Е. Ю. Котляров, А. А. Иванков / под ред. д.т.н., проф. В. В. Ефанова, д.т.н. В. С. Финченко; - Химки. – Издатель АО «НПО Лавочкина» - 2018. – 400 с.

УДК 667.657.2

Высокотемпературное покрытие для защиты углерод-керамического композиционного материала

Власова О.В.; Солнцев С.С., д.т.н.; Денисова В.С.; Гаврилов С.В.

vvasovaov@gmail.com

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»), г. Москва

Аннотация:

Защита углерод-керамических композиционных материалов является актуальной проблемой авиа- и ракетостроения. Разработано антиокислительное покрытие, которое обеспечивает окислительную стойкость материала с покрытием при 950 °С в течение 10 ч, при 1300 °С в течение 10 ч.

Ключевые слова:

защитное покрытие, жаростойкость, C/SiC композиты, карбид кремния

Введение

Авиационная и аэрокосмическая области являются одними из быстро развивающихся сфер промышленности. Все более усложняющиеся условия эксплуатации требуют постоянного усовершенствования конструкционных и функциональных материалов.

В настоящее время ведется много работ по замене стандартных сплавов на более легкие и технологичные высокотемпературные материалы. Композиционные материалы (КМ) способны сохранять свои свойства при длительной эксплуатации и поэтому являются наиболее популярными [1-2]. Такие материалы уже нашли широкое применение в конструкциях летательных аппаратов. Детали некоторых газотурбинных двигателей выполняются из КМ, но полного перехода на неметаллические материалы еще не произошло [3-4]. Из-за хорошей окислительной стойкости при высоких температурах, низкой плотности и способности к нехрупкому разрушению углерод-керамические композиционные материалы (УККМ) могут служить отличной заменой металлическим деталям в конструкциях газотурбинных двигателей [5-6]. Среди большого разнообразия керамических композиционных материалов широкое применение имеют УККМ на основе карбида кремния [7].

Однако, начиная с 900 °С, условия эксплуатации таких конструкций приводят к деградации материала высокотемпературных узлов и деталей [8-9]. Для обеспечения работоспособности и эффективного использования углеродсодержащих композитов в окислительной среде при изготовлении теплонагруженных узлов и деталей необходимо применение комплексной системы защиты от окисления, предотвращающей взаимодействие углерода с кислородом газового потока и окружающей среды и выполняющей функции барьерных, эрозионностойких, антиокислительных и других покрытий [10-12].

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования в данной работе выбрано двухслойное покрытие для защиты УККМ. Нижний слой представляет собой реакционноотверждаемое покрытие, основу которого составляет стеклообразующая система и модифицирующие добавки силицидов и боридов. Верхний слой на основе оксидов и модифицирующих добавок формируется безобжиговым способом при комнатной температуре.

Испытания при трехточечном изгибе проводились на плоских образцах в виде полос по ГОСТ Р 57749-2017 «Композиты керамические. Метод испытания на изгиб при нормальной температуре» на универсальной испытательной установке. Образцы, свободно лежащие на двух опорах, подвергались трехточечному изгибу до разрушения.

Окислительную стойкость образцов УККМ с покрытием и без покрытия определяли по ММ 1.595-13-313-2007, изм. № 1. Для испытаний изготавливали образцы размером 65×65 мм, формировали покрытие, контролировали на отсутствие дефектов покрытия. После контроля качества образцы взвешивали и помещали в корундовый тигель, предварительно термообработанный при 1000 °С до постоянного веса. Тигли с образцами помещали в камерную печь, предварительно нагретую до температуры 950 °С. После выдержки при температуре 950 °С в течение 10 ч образцы выгружали из печи, оставляли до полного остывания, затем взвешивали. За результат принимали среднее арифметическое трех параллельных измерений образцов, испытываемых в одних и тех же условиях. Аналогичная последовательность действий проводилась при изучении окислительной стойкости образцов при 1300 °С в течение 1 ч.

Микроструктуру полученных образцов УККМ и образцов с покрытием до и после испытаний на окислительную стойкость изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Результаты и обсуждение

Испытания при трехточечном изгибе

Для определения влияния покрытия на прочностные характеристики полученного КМ были проведены испытания при изгибе исходного материала и материала с покрытием.

Получены следующие результаты:

– среднее значение прочности при изгибе образцов КМ без покрытия:

$$\sigma_{\text{изг}} = 152 \text{ МПа};$$

– среднее значение прочности при изгибе образцов КМ с покрытием:

$$\sigma_{\text{изг}} = 124 \text{ МПа}.$$

Характер поведения кривых КМ с покрытием имеет более плавный вид. Покрытие способствует равномерному распределению нагрузки по всему материалу, тогда как в образцах без покрытия за прочность отвечают отдельные волокна. Однако значения прочности образцов КМ с покрытием ниже, чем прочность образцов КМ без покрытия. Это может быть связано с влиянием структуры слоев покрытия на сам материал, а также влиянием термического воздействия при формировании обжигового слоя. Обжиговый слой является стекловидным, а, следовательно, хрупким. Энергия, переданная покрытию, распределяется по поверхности, а затем вся расходуется на развитие трещины.

Испытания на окислительную стойкость

Для испытаний на окислительную стойкость и последующих исследований с помощью сканирующей микроскопии было отобрано 3 образца, на которые наносилось покрытие.

Проведенные испытания на окислительную стойкость материала с покрытием при температуре 950 °С в течение 10 ч показывают, что потеря массы образца практически отсутствует. А испытания при 1300 °С в течение 1 ч свидетельствуют о небольшом наборе массы материала с покрытием, тогда как на образце без покрытия наблюдаются значительные следы

разрушения. Это означает, что процессы стеклообразования, протекающие в слоях покрытия, способствуют формированию барьера для проникновения кислорода внутрь образца.

Микроструктура УККМ и покрытия

Полученные микрофотографии поперечного среза образцов с покрытием после испытаний на жаростойкость свидетельствуют об отсутствии дефектов в виде трещин, сколов, микропор и др. (рис. 1 а, б, в).

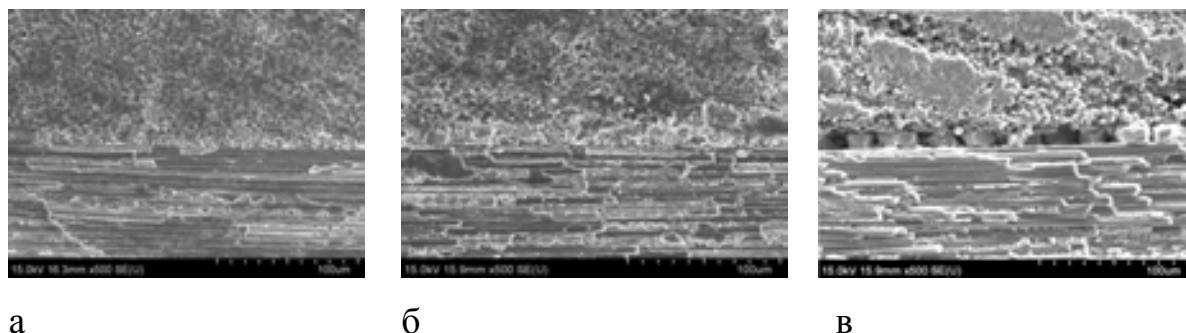


Рисунок 1 – Микроструктура поперечного среза полученного УККМ с покрытием до и после испытаний на жаростойкость: а) до испытаний; б) после испытаний при 950 °С; в) после испытания при 1300 °С

Согласно результатам исследования микроструктуры покрытия (рис. 2 а, б, в) обнаружено, что верхний слой до испытаний имеет неоднородную зернистую макроструктуру, так как обжиг и формирование связывающей частицы жидкой фазы для верхнего безобжигового слоя покрытия не предусмотрены. В ходе проведения испытаний покрытие за счет образования стеклофазы приобретает сначала плотную сплошную, а затем мелкопористую структуру с кристаллическими включениями. При этом в результате улетучивания газообразных продуктов окисления модифицирующих компонентов образуются несквозные поры. Стеклообразный газонепроницаемый слой на поверхности обладает эффектом самозалечивания и локализации дефектов в виде пор и трещин.

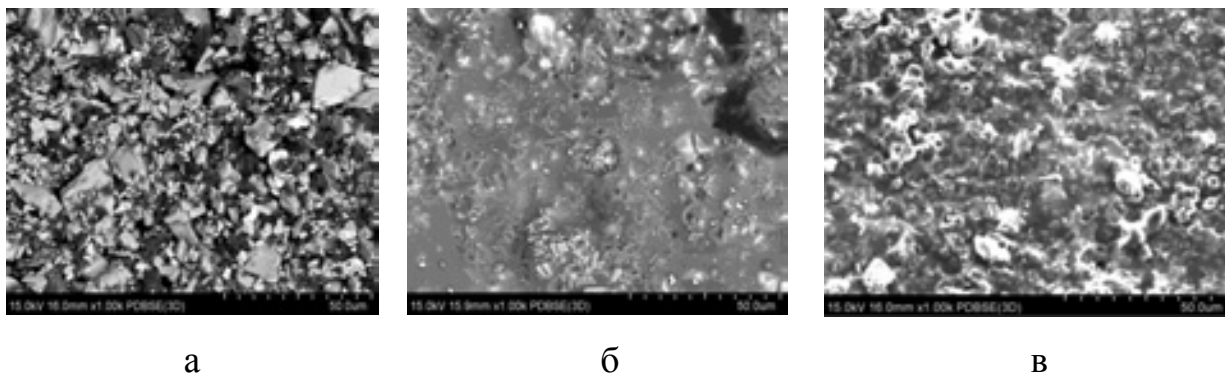


Рисунок 2 – Микроструктура покрытия до и после испытаний на жаростойкость: а) до испытаний; б) после испытаний при 950 °С; в) после испытания при 1300 °С

Также была исследована граница раздела покрытие – композиционный материал (рис. 3 а, б, в). Показано, что как до, так и после испытаний на жаростойкость на границе раздела не происходит изменений. Не наблюдается нарушения сцепления между слоями самого покрытия и между покрытием и материалом.

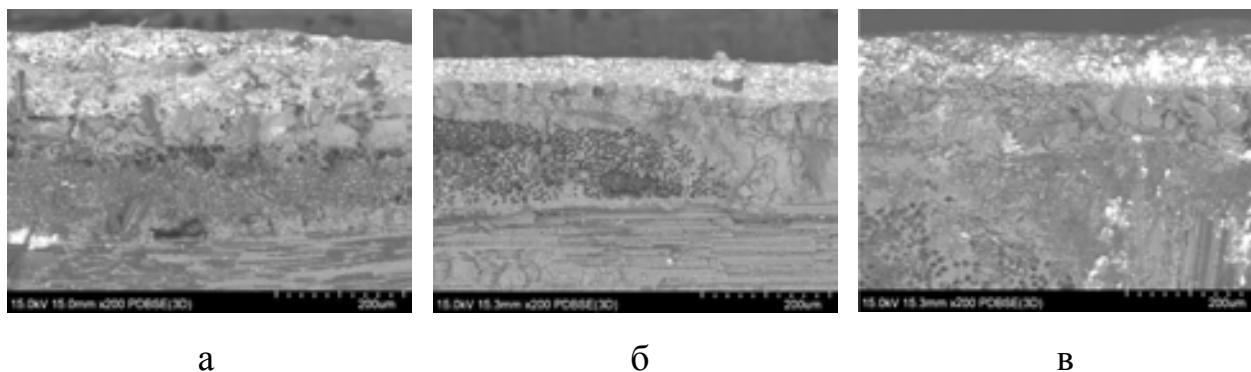


Рисунок 3 – Микроструктура границы раздела покрытие – КМ до и после испытаний на жаростойкость: а) до испытаний; б) после испытаний при 950 °С; в) после испытания при 1300 °С

Выводы

1. С применением метода пропитки предкерамическим прекурсором с последующим пиролизом синтезирован УККМ. Разработано антиокислительное покрытие для защиты синтезированного УККМ.

2. Выбраны оптимальные параметры получения покрытия методом шликерной технологии, обеспечивающие формирование его многослойной структуры: нижний стеклообразный слой служит барьером для проникновения кислорода внутрь деталей, верхний безобжиговый слой обеспечивает окислительную стойкость.

3. Показано, что разработанное покрытие обеспечивает сохранение высоких значений прочности при изгибе УККМ (124 МПа).

4. Установлено, что разработанное антиокислительное покрытие обеспечивает высокую окислительную стойкость образцов УККМ. Изменение массы образцов после выдержки при температуре 950 °С в течение 10 ч не превышает 0,03 %, а после выдержки при 1300 °С в течение 1 ч – 3 %, что является высоким показателем для УККМ.

5. Выявлено, что стеклообразный газонепроницаемый слой на поверхности покрытия обладает эффектом самозалечивания и локализации дефектов, что подтверждается микрофотографиями поперечного среза образцов с покрытием и границы раздела материал – покрытие после испытаний на окислительную стойкость.

6. Синтезированный УККМ с антиокислительным покрытием перспективен для применения при изготовлении теплонагруженных элементов ГТД нового поколения.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. информ. матер. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.

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. 1-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Каблов Е.Н. Разработки ВИАМ для газотурбинных двигателей и установок // Крылья Родины, 2010. №4. С.31-33.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты //Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 264-271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Ruth Mallors. A review by the Materials & Structures National Technical Committee // Engines and Powerplants. 2011. [Электронный ресурс] URL: <https://connect.innovateuk.org/documents/3004126/3710451/Engines%20and%20Propulsion%20Materials%20&%20Structures%20Review%20V1.0.0.pdf> (дата обращения: 15.07.2020).
6. Granta Design. Aerospace and Automotive Turbine Blades // Granta Teaching Resources. 2015. [Электронный ресурс] URL: https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1464002037-0-aerospace_and_automotive_turbine_blades.pdf (дата обращения: 06.08.2020).
7. Bansal N.P., Lamon J. Ceramic Matrix Composites: materials, modeling and technology. John Wiley & Sons, 2014. 712 p.
8. Naslain R. CVI composites, [in] Ceramic-Matrix Composite, 1992. P. 199-244.
9. Fitzer E., Gadow R. Fiber-reinforced silicon carbide // American Ceramic Society Bulletin, 1986. Vol. 65. №2. P. 326-335.
10. Солнцев Ст.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.
11. Баньковская И.Б. и др. Керамические покрытия для углеродных материалов // Журнал прикладной химии, 1997. Т. 70. № 11. С. 1907-1909.
12. Евдокимов С.А., Солнцев С.С., Ермакова Г.В., Давлечин Д.И. Высокотемпературное защитное покрытие для С-С композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии, 2016. №3 (42). С. 82-87. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-82-87.

УДК 669.056.9

Покрyтия системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ на УУКМ, полученные по шликерно-обжиговой технологии

Синицын Д.Ю.¹; Аникин В.Н.², к.т.н.; Ерёмин С.А.¹; Ванюшин В.О.¹;
Швецов А.А.³, к.т.н.; Бардин Н.Г.³

sindime@list.ru; anikin47_47@mail.ru; serega21_93@mail.ru; vanyushin_v_o@mail.ru;
aashvecov@niigrafit.org; ngbardin@niigrafit.org

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

² ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС)», г. Москва

³ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва

Аннотация:

Для защиты элементов РКТ от окисления, рассмотрены жаростойкие шликерные покрытия системы $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$. В качестве материала покрытий были исследованы следующие составы, мас. %: (1) – 55 ZrB_2 + 25 $MoSi_2$ + 20 SiC (ZSM25); (2) – 50 ZrB_2 + 30 $MoSi_2$ + 20 SiC (ZSM30) и (3) – 45 ZrB_2 + 35 $MoSi_2$ + 20 SiC (ZSM35). Проведена отработка режимов термообработки покрытий и подобран оптимальный способ нанесения жаростойких покрытий. Установлено, что покрытие состава (1) удовлетворяет условиям оценочных испытаний на жаростойкость в течение 20 с под углом воздействия 45^0 на плазматроне «мультиплаз 2500-м», предположительно, работая за счет образования высоковязкой пленки $ZrSiO_4$.

Ключевые слова:

шликерные покрытия, углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ), жаростойкость

Введение

Актуальность данной работы заключается в поиске новых составов и методов получения жаростойких покрытий для изделий применяемых в ракетно-космической технике (РКТ): обшивке гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА), обтекателей, острых передних кромок, – работающих в условиях одновременного теплового и механического износа.

Широко используемые углеграфитовые, в том числе УУКМ, (углерод-углеродный композиционный материал) материалы не могут работать в окислительной атмосфере без защитного покрытия при всех своих достоинствах (высокой удельной прочности и жесткости при низкой плотности) 400 °С [1-4].

Покрытия должны удовлетворять ряду требований: коэффициент линейного термического расширения (КТЛР) близкий к КТЛР подложки, относительно высокую теплопроводность, прочность и трещиностойкость. Образование стекловидных высоковязких пленок может дополнительно повысить жаростойкость и износостойкость благодаря эффекту «самозалечивания» и отражению набегающего абразивного потока.

Наиболее популярным решением является применение бескислородных ультравысокотемпературных керамических материалов (УВТК), обладающих высокой износостойкостью, твердостью и теплопроводностью благодаря ковалентному типу связи [5-9].

Достаточно распространены имеющие высокую термостойкость покрытия на основе диборида циркония, которые можно использовать при температурах выше 2000 °С [10]. При этом в [11] авторы отмечают присутствие жидкой фазы на поверхности только в области низкотемпературного окисления (выше 1000 °С), в то время как при окислении в сверхвысокотемпературной области (выше 1800 °С) происходит её активное испарение, что свидетельствует о недостаточной окислительной стойкости в сверхвысокотемпературном интервале.

Жаростойкость подобных покрытий можно повысить добавками карбида кремния и силицидов металлов.

Поэтому сейчас в качестве базовых УВТК рассматриваются керамики $ZrB_2 - SiC$ [12-17]. В [18] авторы установили, что большая часть ZrB_2 переходит в диоксид циркония уже при $600 - 700$ °С в результате низкотемпературного окисления, а при 1200 °С диоксид циркония начинает взаимодействовать с образующимся оксидом кремния и растворяться в нем с образованием тугоплавкого $ZrSiO_4$. Выше 1800 °С начинается обратный процесс выпадения ZrO_2 из $ZrSiO_4$, рост зерен диоксида циркония и их срастание друг с другом с образованием каркаса. Таким образом, механизм растворения-осаждения ZrO_2 в SiO_2 является одним из основных при работе покрытия в условиях воздействия высокоэнтальпийных потоков наряду с образованием тугоплавких стекловидных пленок.

Большое распространение также получили покрытия системы ZrB_2 - $MoSi_2$ - SiC , где дисилицид молибдена и карбид кремния взаимно измельчают структуру и препятствуют продвижению трещин, что позволяет улучшить физико-механические свойства и стойкость к окислению [19, 20].

Таким образом, в данной работе будут рассмотрены покрытия системы $ZrB_2 - SiC - MoSi_2$ с различным соотношением ZrB_2 и $MoSi_2$, как наиболее перспективные для защиты УУКМ от окисления.

Объекты и методы исследования

В работе рассмотрены образцы УУКМ размером $30 \cdot 30 \cdot 10$ мм с покрытиями следующих составов: (1) – $55 ZrB_2 + 25 MoSi_2 + 20 SiC$ (ZSM25); (2) – $50 ZrB_2 + 30 MoSi_2 + 20 SiC$ (ZSM30); (3) – $45 ZrB_2 + 35 MoSi_2 + 20 SiC$ (ZSM35). Для всех образцов использовался подслоя $Si+25$ масс. % BN ($Si25BN$)).

В качестве исходных порошков использовали чистые («ч») Si, SiC (смесь политипов II и β -SiC с преобладанием первого), t- $MoSi_2$, h- ZrB_2 и h-BN. Фазовый состав исходных порошков, а также состав покрытий до и

после оценочных испытаний на жаростойкость были исследованы на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3» на медном излучении с шагом $2\theta = 0,05^\circ$.

Порошки были размолоты на агатовой механической ступке Fritsch Pulverizette II и классифицированы на автоматическом виброгрохоте Fritsch Analysttte III на фракции: $-63 \dots +40$ мкм для ZrB_2 и Si; -20 мкм для SiC и BN, а также $-40 \dots +20$ мкм для $MoSi_2$.

Процесс нанесения покрытий проводили в несколько этапов: на первом проводили изготовление шликерной суспензии на основе целлюлозного связующего с использованием погружной механической лабораторной мешалки. Затем образцы с нанесённым покрытием помещали в установку для горячего прессования «Кляйн» (Германия) и подвергали термической обработке в атмосфере аргона с предварительным вакуумированием по следующему режиму: нагрев до 1450°C со скоростью $30 - 50$ град/мин с выдержкой в течение 15 минут при данной температуре, затем дальнейший нагрев до $1850 - 1900^\circ\text{C}$. Далее полученные образцы объёмно пропитывали расплавом кремния при 1500°C в электровакуумной печи (ЭВП) с выдержкой 2 ч.

Изучение микроструктуры и элементного состава образцов после каждого этапа нанесения покрытий и после испытаний проводили на сканирующем электронном микроскопе Vega3 Tescan и Phenom ProX с приставкой для энергодисперсионного анализа.

Оценочные испытания по воздействию высокоэнтальпийного потока воздуха на образцы проводили на плазматроне «мультиплаз 2500-м» под углом 45° на расстоянии 10 см от сопла до образцов в течение 20 с.

Результаты и их обсуждение

Исследование микроструктуры и состава методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновского фазового анализа (РФА)

На первом этапе отобрали барьерный слой из перечня составов: 75 мас. % Si + 25 мас. % BN (Si₂₅BN); Si; Si-C (стехиометрическая смесь), SiC. Для выбора оптимального барьерного слоя сравнивали дифрактограммы барьерных слоёв (Si₂₅BN) – (SiC).

Затем в одном технологическом цикле провели шликерное нанесение покрытий составов ZSM25 – ZSM35 поверх выбранного барьерного слоя. На заключительном этапе образцы, полученные по шликерно-обжиговой технологии, подвергли силицированию.

На рис. 1 показаны результаты элементного анализа и фотографии микроструктуры барьерного слоя состава 75 мас. % Si + 25 мас. % BN (Si₂₅BN).

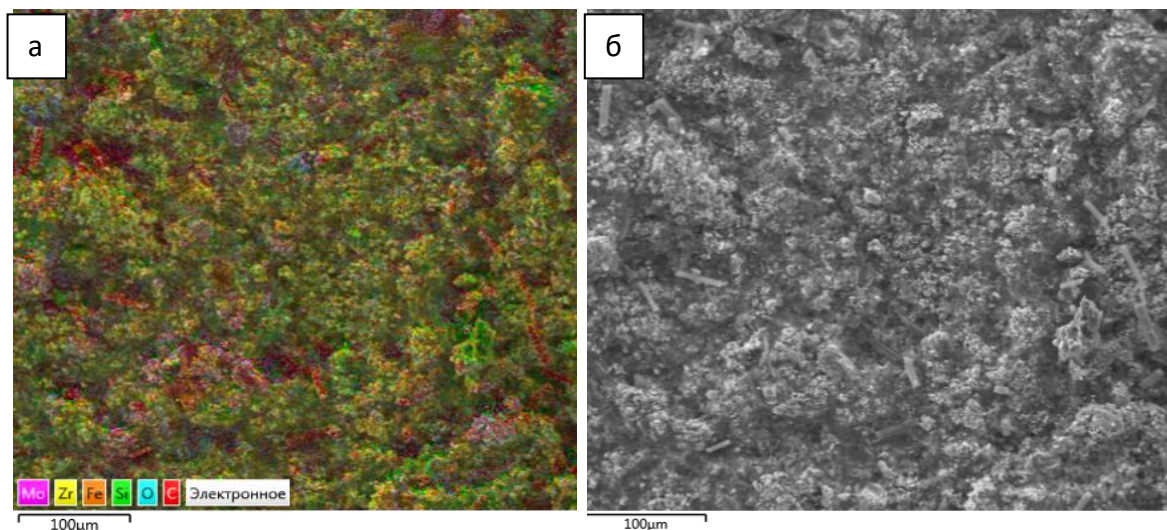


Рисунок 1 – Многослойная карта ЭДС (а), фотография микроструктуры поверхности (б) образца с подслоем состава (Si₂₅BN)

На рис. 2 представлена картина наложенных дифрактограмм образцов с покрытиями составов (Si25BN) – (SiC).

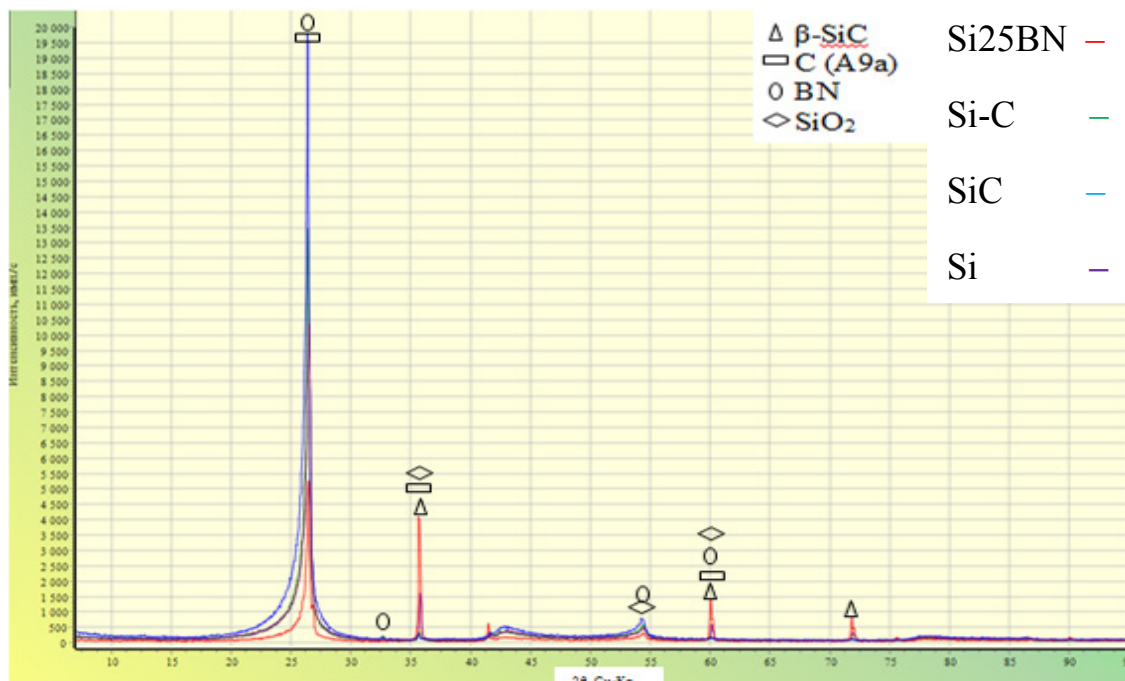
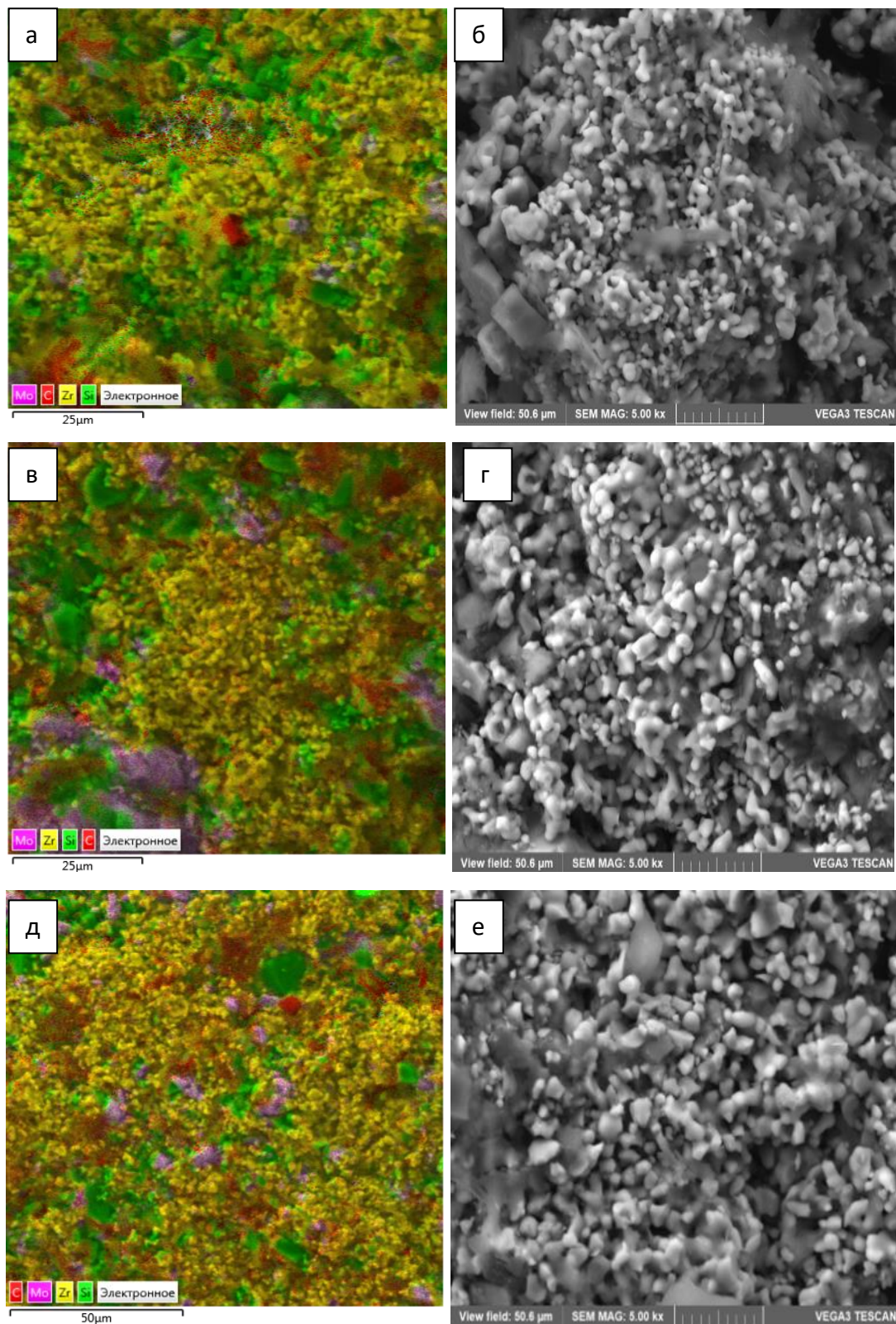


Рисунок 2 – Сравнительная картина наложенных спектров дифрактограмм образцов с барьерными слоями составов (Si25BN) – (SiC)

Как видно из дифрактограммы на рис. 2, наиболее интенсивная линия β -SiC у барьерного слоя состава Si25BN. Образование реакционно-связанного карбида кремния на границе с подложкой, предположительно, позволит увеличить адгезию покрытия к основе. Данный критерий позволил остановить выбор на барьерном слое состава Si25BN.

На рис. 3 представлена микроструктура полученных покрытий ZSM25 – ZSM35 на поверхности барьерного слоя состава Si25BN.



а,б – покрытие состава ZSM25; в,г – покрытие состава ZSM30, д,е – покрытие состава ZSM35

Рисунок 3 – Карты ЭДС и фотографии микроструктуры образцов

Как можно видеть, покрытия имеют схожую микроструктуру.

На рис. 4 приведен результат качественного фазового анализа ZSM25 – ZSM35 и результаты псевдоколичественного анализа (табл. 1).

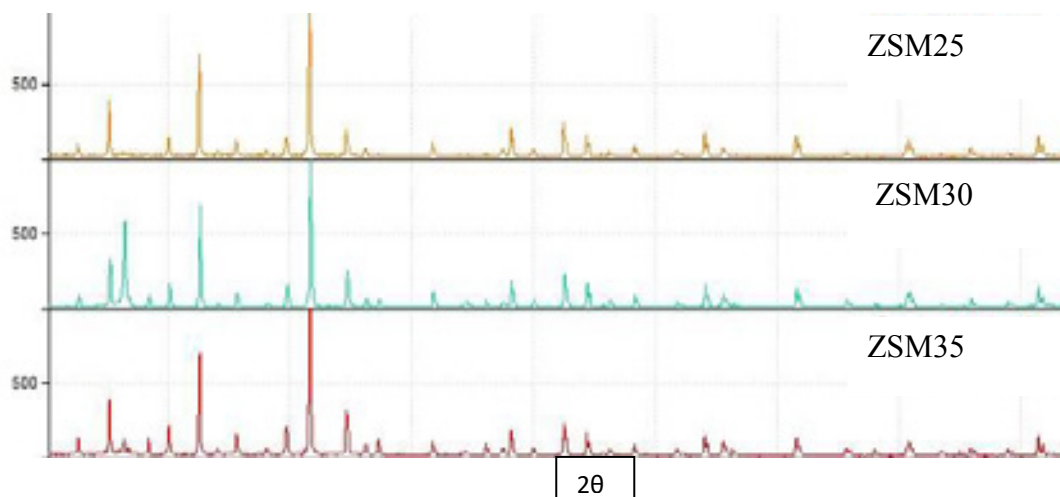


Рисунок 4 – Сравнительная картина наложенных дифрактограмм образцов с покрытиями составов ZSM25 – ZSM35

Таблица 1 - Псевдообъемная доля фазы в покрытиях ZSM25 – ZSM35

Состав покрытия	Псевдообъемная доля фазы, %								
	C (A9a)	h-BN	h-ZrB ₂	t-Mo ₅ Si ₃	t-MoSi ₂	β-SiC	ZrC	α-SiO ₂	BC(Mo, Zr) ₂
ZSM25	15,6	10,0	49,7	–	5,2	18,4	0,3	0,2	1,1
ZSM30	19,0	20,2	42,5	0,2	2,9	15,0	0,1	11,5	0,1
ZSM35	17,4	19,4	41,2	0,4	10,7	16,4	0,1	13,4	0,4

Как видно из рис. 4 и табл. 1, при идентичном фазовом составе покрытий ZSM25 – ZSM35 (преобладающие фазы h-ZrB₂, h-BN, β-SiC) в ZSM25 доля жаростойких фаз h-ZrB₂ и β-SiC наибольшая, а содержание оксидной фазы минимально, низший силицид молибдена отсутствует, также в наибольшем количестве присутствует сложная фаза BC(Mo,Zr)₂, что говорит об активном взаимодействии тугоплавких компонентов смеси.

В связи с тем, что все полученные покрытия имеют крупные поры, а, значит, несплошности, через которые может диффундировать кислород для повышения плотности и адгезии покрытий они были просилицированы кусковым кремнием в электровакуумной печи (ЭВП) при температуре 1500 °С.

Анализ микроструктуры и фазового состава просилицированных покрытий ZSM25 – ZSM35 до и после испытаний на жаростойкость

На рис. 5 представлена сравнительная дифрактограмма образцов с покрытиями составов ZSM25 – ZSM35 после силицирования и фазовое соотношение по псевдообъемным долям, % (табл. 2):

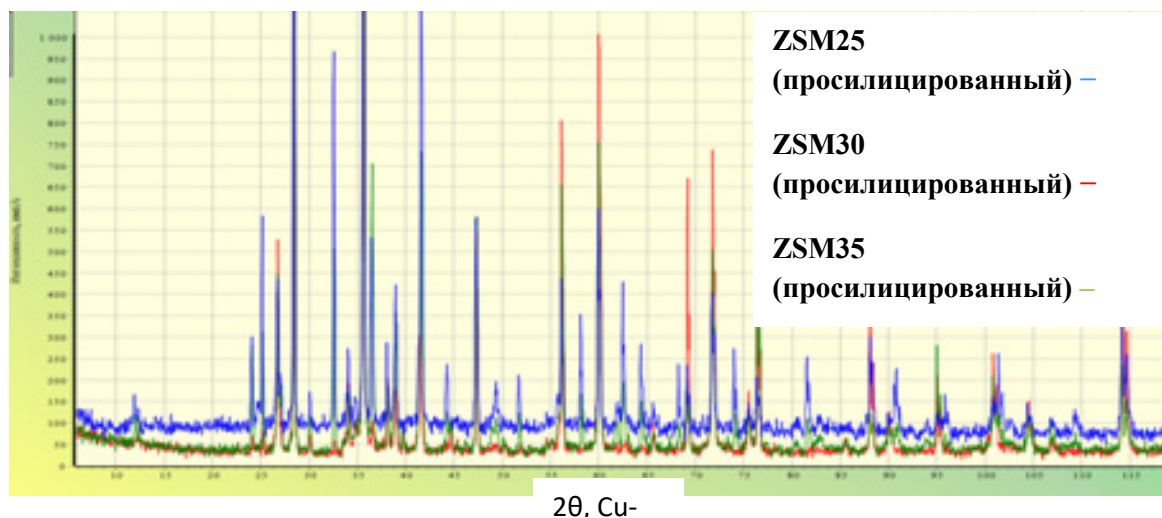


Рисунок 5 – Сравнительная картина наложенных дифрактограмм образцов с покрытиями составов ZSM25 – ZSM35 после силицирования

Таблица 2 - Псевдообъемная доля фазы в просилицированных покрытиях ZSM25 – ZSM35

Состав покрытия	Псевдообъемная доля фазы, %									
	C (A9a)	h- BN	h- ZrB ₂	t- Mo ₃ Si	t- MoSi ₂	β- SiC	ZrC	α- SiO ₂	BC(Mo, Zr) ₂	Si
ZSM25	7,2	–	7,9	0,7	0,1	21,5	–	16,4	0,3	46,2
ZSM30	2,5	0,9	4,0	0,4	0,5	41,0	–	0,5	0,2	50,0
ZSM35	–	1,0	0,3	0,4	0,2	34,9		12,6	0,1	50,5

Как можно видеть из рис. 5 фазовый состав покрытий идентичен, но преобладающими фазами в покрытиях уже являются Si и β-SiC, также присутствуют низшие силициды молибдена и BC(Mo, Zr)₂.

На рис. 6 представлена микроструктура покрытий ZSM25 – ZSM35 после силицирования.

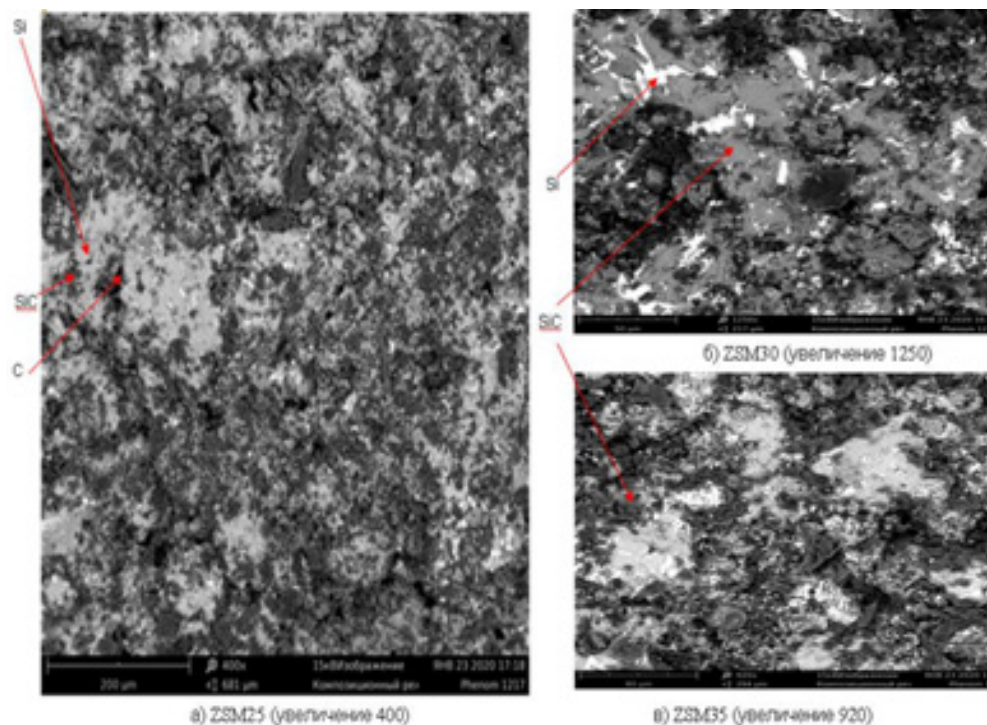


Рисунок 6 – Микроструктура просилицированных покрытий ZSM при различных увеличениях

Как можно видеть, все покрытия имеют схожую микроструктуру (белые светлые области Si, серые SiC и темные углерод основы) с наличием крупных пор, особенно отчетливо это видно для ZSM30, локальными трещинами для ZSM25 и ZSM35.

Рассмотрим теперь микроструктуру покрытий после испытаний, представленную, на рис. 7.

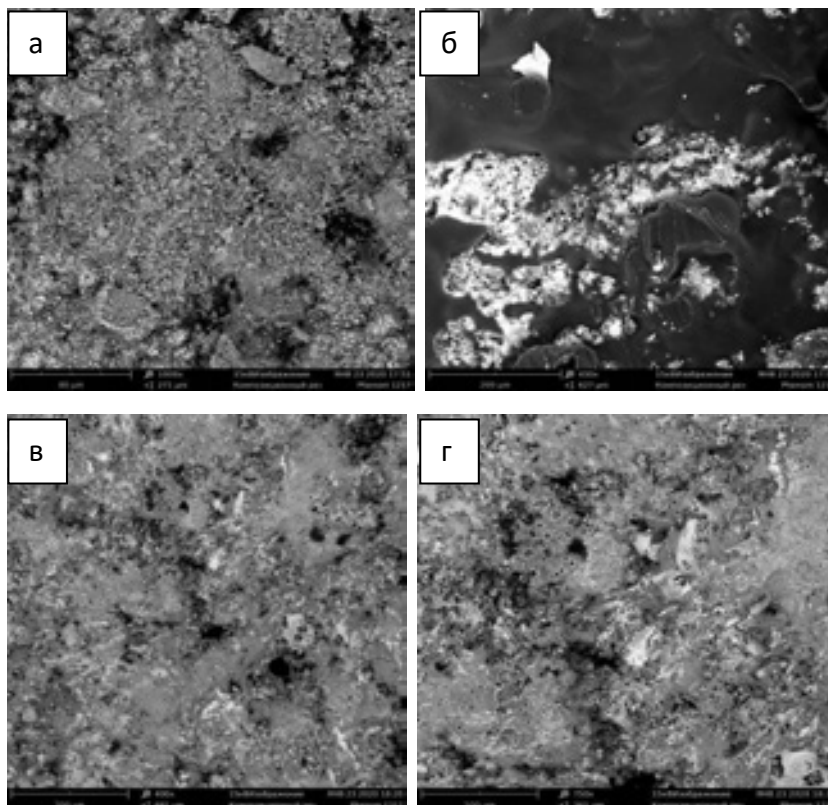


Рисунок 7 – Микроструктура покрытий ZSM35 (а) (увеличение 1000), ZSM30 (б) (увеличение 430) и ZSM25 (в и г) (увеличение 400 и 750, соответственно) после испытаний на жаростойкость

В покрытии ZSM35 после окисления образовались локальные области прогара (рис. 7 а), в то время как для ZSM30 и ZSM25 наблюдаются стекловидные потрескавшиеся пленки (рис. 7 б) и крупные капли (рис. 7 в и г).

Рассмотрим подробнее микроструктуру и состав покрытия ZSM25 в выбранной области (рис. 8).

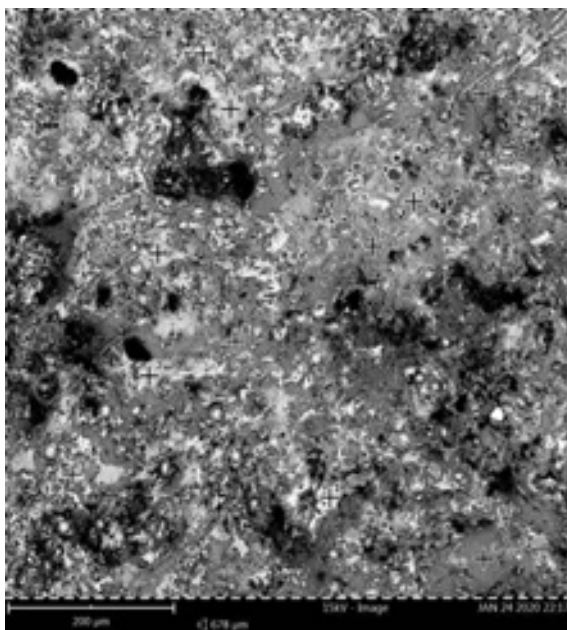


Рисунок 8 – Микроструктура окисленной области покрытия ZSM25 при увеличении 400

Таблица 3 - Массовое содержание элементов в точках

Точка	Массовая доля элемента, %							
	C	Si	Zr	O	Cu	Al	Ca	Mo
1	–	23,0	1,3	64,7	8,3	0,9	1,5	0,3
2	–	20,1	0,7	62,9	14,5	1,2	0,5	–
3	4,0	43,2	0,7	45,1	7,0	–	–	–
4	–	19,2	0,8	65,1	12,5	1,1	0,9	0,3
5	–	22,3	0,7	68,1	7,7	0,8	0,4	–
6	3,7	30,5	0,9	41,0	22,8	–	1,2	–
7	–	29,2	0,6	66,1	3,0	–	1,1	–
8	3,1	47,6	–	46,6	2,6	–	–	–
9	2,5	27,1	0,5	60,2	9,6	–	–	–
10	5,7	31,4	1,4	52,6	8,9	–	–	–

Почти во всех областях (особенно в области капель) присутствуют Si, O и Zr, а также примеси. Это дает основание предположить взаимодействие этих элементов с образованием высоковязкой тугоплавкой стекловидной плёнки $t\text{-ZrSiO}_4$, залечивающей трещины при воздействии высокоэнтальпийного потока. РФА данной области (рис. 9) подтверждает высказанное предположение.

На рис. 9 представлена сравнительная картина наложенных дифрактограмм просилицированных ZSM25 и ZSM30 после испытаний на жаростойкость. Образцы с покрытиями ZSM25 и ZSM30 были испытаны плазменным пистолетом (плазматроном) «мультиплаз 2500-м» при расстоянии от сопла до поверхности образцов 10 см под углом 45° в течение 20 с при температуре 2000°C .



Рисунок 9 – Сравнительная картина 2θ , Cu-ных рентгенограмм образцов с просилицированными покрытиями составов ZSM25 и ZSM30 после испытаний на жаростойкость

Из рис. 9 видно, что фазовый состав покрытий ZSM25 и ZSM30 после оценочных испытаний на жаростойкость идентичен ($\beta\text{-SiC}$, Si, ZrSiO_4), при этом линия $\beta\text{-SiC}$ наиболее интенсивна для ZSM25, а интенсивность линии ZrSiO_4 напротив более чем в 2 раза меньше. Это, вероятно, связано с меньшим окислением $\beta\text{-SiC}$ до SiO_2 и дальнейшим взаимодействием с продуктом окисления ZrB_2 , т.е. ZrO_2 .

В таблице 4 представлена псевдообъемная доля фаз в просилицированных покрытиях ZSM25, ZSM35 после испытаний на жаростойкость.

Таблица 4 - Псевдообъемная доля фазы в просилицированных покрытиях ZSM25, ZSM35 после испытаний на жаростойкость

Состав покрытия	Псевдообъемная доля фазы, %		
	β -SiC	t-ZrSiO ₄	Si
ZSM25	81,8	3,7	14,5
ZSM30	5,2	9,8	85,0

В обоих случаях после испытаний на поверхности образовался слой тугоплавкой высоковязкой защитной плёнки t-ZrSiO₄, успешно защищающий от окисления, при этом более цельная микроструктура у ZSM25, на поверхности которого преобладает β -SiC. С чем связан данный эффект доподлинно неизвестно и является предметом дальнейших исследований.

Заключение

1. Разработан способ нанесения покрытий по шликерно-обжиговой технологии, включающий высокотемпературный отжиг и уплотнение с использованием метода горячего прессования.
2. Подобран оптимальный подслой Si25BN, режим нанесения покрытий.
3. Установлено, что для хорошего сцепления необходимо дополнительно пропитать расплавом кремния отожженные покрытия составов ZSM.

Список литературы

1. Zhang, M. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on the carbon/carbon composites / M. Zhang, K. Li, X. Shi [et al.] // Vacuum. – 2015. – Vol. 122, № A. --- P. 236-242.

2. Zmij, V. Complex protective coatings for graphite and carbon-carbon composite materials / V. Zmij, S. Rudenkyi // Materials Sciences and Applications. --- 2015. --- Vol. 6, № 1. --- P. 879-888.

3. Xue, Li-Zhen. Flexural fatigue behavior of 2D crossply carbon/carbon composites at room temperature / Li-Zhen Xue, Ke-Zhi Lin, Yan Jia [et al.] // Mater. Sci. & Eng. --- 2015. --- Vol. 634, № A. — P. 209-214.

4. Chen, Wang. Numerical analyses of ablative behavior of C/C composite materials international / Wang Chen // J. Heat and Mass Transfer. --- 2016. --- Vol. 206 --- P. 2832-2852.

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

6. Каблов Е.Н. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В [и др.] // Российский химический журнал. – 2010. – №1. – С. 20–24.

7. Каблов Е.Н. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники / Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В. [и др.] // Стекло и керамика. – 2012. – №4. – С. 7–11.

8. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. – 2012. – №3. – С. 10–15.

9. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь. – 2013. – 128 с.

10 Прямилова Е.Н. Термохимическая стойкость керамики на основе боридов циркония и гафния / Прямилова Е.Н., Пойлов В.З., Лямин Ю.Б. // Вестник ПНИПУ. Сер.: Химическая технология и биотехнология. – 2014. – №4. – С. 55–67.

11 Fahrenholtz W.G. Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications / Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E. [et. al.] // The American Ceramic Society. – 2014. – P. 441.

12 Justin J., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability // Handbook of advanced ceramics. – 2011. – V. 3. – № 1

13 О. Ли. Исследование окислительно-защитных покрытий для углерод-углеродных композитов / О. Ли, Ц.Фу, Ц. Хуан [и др.] // Научно-исследовательский центр С/С композитов, лаборатория сверхвысоких температур композитов, Северо-Западный политехнический университет. – 2005. – № 1.

14 О.Ю. Сорокин. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов / О.Ю. Сорокин, Д.В. Гращенков, С.С. Солнцев [и др.] // Труды ВИАМ/ ФГУП ВНИИ авиационных материалов. – 2014. – № 6.

15 Effect of SiC Content on the Ablation and Oxidation Behavior of ZrB₂-Based Ultra High Temperature Ceramic Composites / P. Hu, K. Gui, Y. Yang e.a. // Materials. – 2013. – V. 6. – № 1.

16 Pat. 2006284352 A1 US. High temperature oxidation resistant material for spacecraft, hot structure part, spacecraft, and method for producing high temperature oxidation resistant material for spacecraft / Oguri Kazuyuki, Sekigawa Takahiro // 27.12.06.

17 Loing Liu. The ZrO₂ formation in ZrB₂/SiC composite irradiated by laser / Loing Liu, Zhuang Ma, Zhenyu Yan [et.al.] // Materials. – 2015. – V. 8. – P. 8745 – 8750

18 Eakins E. Toward oxidation resistant ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics / Eakins E.; Jayaseelan, D.D.; Lee, W.E [et.al.] // Metall. Mater. Trans. A. – 2011. – V. 42. – P. 878–887.

19 Rujie He. Mechanical and electrical properties of MoSi₂-based ceramics with various ZrB₂ – 20 vol. % SiC as additives for ultra-high temperature heating element / Rujie He, Tong Zongwei, Zhang Keqiang e.a. // Ceramics International. – 2017. – V. 44. – P. XXX – XXX.

20 И.В. Яцюк. Кинетика и механизм окисления высокотемпературного окисления керамических материалов в системе ZrB₂ – SiC – MoSi₂ / И.В. Яцюк, А.Ю. Потанин, С.И. Рупасов и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия – 2017. – №6

УДК 546.26, 620.197, 621.793.5

Исследование TiO_2 пленок, полученных золь-гель методом на углеродных волокнах

Галлямова Р.Ф.^{1,2}; Сафиуллин Р.Л.¹, д.х.н.; Докичев В.А.¹, д.х.н.;
Мусин Ф.Ф.¹, к.ф.-м.н.

rida_gallyamova@mail.ru

director@anrb.ru

dokichev@anrb.ru

f-musin@yandex.ru

¹ФГБНУ «Уфимский институт химии УФИЦ РАН»

²ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет»

Аннотация:

Были проведены исследования TiO_2 пленки, нанесенных на поверхность углеродных волокон из ПАН-прекурсора. Были получены и исследованы золь-гель растворы с различной молярной концентрацией TiO_2 . Исследовалась морфология поверхности углеродных волокон после нанесения TiO_2 пленки. Концентрация TiO_2 значительно влияет процессы гидролиза и конденсации в золь-гель растворе и на формирование пленок на поверхности углеродных волокон. Было выявлено, что низкие концентрации диоксида титана способствуют неполному протеканию реакций гидролиза, что приводит к появлению трещин в пленке. Более высокие концентрации TiO_2 способствуют формированию равномерных пленок на углеродных волокнах.

Ключевые слова: углеродное волокно, золь-гель, пленка, диоксид титана

Введение

В последние годы золь-гель метод является одним из наиболее перспективных способов для получения оксидных пленок. С помощью золь-гель метода возможно получение тонких керамических пленок не только на разного рода волокнах, но и на любых поверхностях различных материалов [1,2].

Золь-гель метод является одним из наиболее важных методов синтеза различных функциональных пленок, поскольку он обладает рядом преимуществ по сравнению с обычными методами формирования пленок, такими как низкотемпературная обработка, легкое нанесение покрытия на большую поверхность и возможное формирование однородных многокомпонентных оксидных пленок. Чтобы обеспечить эффективную защиту углеродного волокна, например, при окислении в воздушной атмосфере, покрытие должно быть тонким, однородным и иметь хорошую адгезию к углеродному волокну. Для получения гомогенных покрытий с особыми физическими и химическими характеристиками необходимо выполнить множество общих условий, которая включает в себя молекулярную структуру пленки, скорость реакций гидролиза и конденсации в зависимости от химического состава золя, а также толщину и однородность покрытия в зависимости от вязкости и способа нанесения покрытий [3,4]. Свойства пленок в первую очередь зависит от физико-химических характеристик золь-гель раствора. Для получения пленок, однородных по составу золь-гель раствор должен содержать определенное соотношение исходного пленкообразующего вещества, растворителя и катализатора.

Представляет интерес использование керамических пленок в качестве диффузионных барьеров в металломатричных композитных материалах для предотвращения химического взаимодействия на межфазной границе волокно/матрица, таких как углерод/алюминиевый сплав [5,6]. За счет своей высокой химической стойкости оксидные пленки должны улучшать

смачиваемость углеродного волокна и матрицы, и предотвращать образование карбидов алюминия (Al_4C_3), которое отрицательно влияет на свойства всего композита.

Последние работы [7-11] показали, что процессы гидролиза и поликонденсации сопровождаются изменением вязкости золь-гель раствора, которая является важным критерием при формировании сплошных пленок на поверхности углеродного волокна. В работе [10] было проведено исследование вязкости золь-гель раствора от срока его жизни и определены некоторые закономерности формирования пленок при их нанесении на поверхность углеродных волокон.

Вместе с этим, одним из основных факторов, влияющих на протекание золь-гель процесса, является концентрация исходного пленкообразующего вещества. В работах [12] было обнаружено, что добавление изопропилового спирта в этанольный раствор изопроксида титана значительно влияет на кристаллизацию и фотоэлектрохимические свойства TiO_2 пленок. В работах [13-15] было обнаружено, что золи с низкой концентрацией воды способствуют образованию линейной структуры - длинных цепей макромолекул, которые по отношению друг к другу связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса- что является предпочтительным для получения оксидных волокон. При высокой концентрации воды в золе формируется трехмерная структура коллоидных частиц предпочтительная для получения стекол. Важно отметить, что соотношение компонентов в золь-гель растворе должно с одной стороны обеспечивать гидролиз и конденсацию с сохранением образующихся продуктов гидролиза в виде золя, а, с другой стороны, окончательный гидролиз в тонком слое получаемого продукта при нанесении оксидной пленки на поверхность углеродных волокон.

Оксиды титана представляют наибольший практический интерес по сравнению с другими оксидами, применяемыми в золь-гель технологии. В основном это связано с их высоким показателем преломления, хорошей

химической стабильностью, высоким электрическим сопротивлением, интересными каталитическими и другими свойствами [16]. В данной работе исследовалось влияние концентрации диоксида титанового золя на формирование пленки на поверхности углеродных волокон.

Материал и методики исследований

В данной работе использовались высокомодульные углеродные волокна из прекурсора полиакрилонитрила (ПАН-прекурсора) марки УМТ430 (Umatex, Россия), средний диаметр одного филамента составляет 5,5 мкм. Прочность при растяжении таких волокон составляет 4,5 ГПа, модуль упругости - 430 ГПа. Предварительно углеродные волокна подвергались термической обработке при температуре 400 °С в течение 20 мин для удаления защитного полимерного слоя [17].

Золь-гель раствор был приготовлен с использованием н-бутоксид титана в качестве источника TiO_2 и этанола в качестве растворителя. Синтез осуществлялся по следующей методике [18]: смесь растворов (этанол, уксусная кислота, ацетилацетон) добавлялся н-бутоксид титана, весь раствор перемешивался в течение 1 часа. После чего медленно по каплям добавлялась смесь из воды и этанола и перемешивалась в течение 1 часа. Весь раствор выдерживался при комнатной температуре в течение 3 дней для активизации процессов гидролиза, конденсации и образования TiO_2 . В данном исследовании были использованы различные золи с молярной концентрацией диоксида титана 0,2 – 0,8 моль/л.

Нанесение пленок на углеродные волокна осуществлялось методом погружения в соответствующий золь. Волокна выдерживались в течение 15 сек, затем медленно извлекались. Далее покрытые волокна сушились на воздухе в течение 30 минут и затем подвергались термической обработке при температуре 500 °С (скорость нагрева до заданной температуры – 2,5 °С/мин). Полученные образцы были названы Т2, Т4, Т6 и Т8.

Вязкость золь-гель раствора оценивали при комнатной температуре с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-4. Расчет кинематической вязкости проводился по следующей формуле:

$$\nu = \frac{g}{9,807} \cdot \tau \cdot K,$$

где ν – кинематическая вязкость исследуемого раствора, $\text{мм}^2/\text{с}$; $K = 0,01060 \text{ мм}^2/\text{с}^2$, постоянная вискозиметра; τ - время истечения исследуемого раствора через капилляр, с; g - ускорение свободного падения в месте измерений в $\text{м}/\text{с}^2$.

Морфология поверхности углеродных волокон была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (FEI Nova NanoSEM 450). Фазовый состав покрытия определялся при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре SmartLab (Rigaku) в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении в диапазоне углов $2\theta = 5-80^\circ$, шаг съемки составлял $0,01^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации TiO_2 на вязкость золь-гель раствора

Влияние концентрации TiO_2 на процессы, происходящие в золь-гель растворе, оценивали по измерению кинематической вязкости полученных растворов. В таблице 1 представлены значения кинематической вязкости золь-гель растворов. Увеличение молярной концентрации диоксида титана приводит к увеличению значений вязкости золь-гель раствора. При молярной концентрации диоксида титана равной 8 золь-гель раствор после двух суток выдержки в результате необратимых процессов конденсации загустевает и является не пригодным для нанесения пленок. При концентрациях TiO_2 2, 4 и 6 золи являются пригодными для нанесения пленок в течение 10 суток.

Таблица 1 – Изменение кинематической вязкости при различных молярных концентрациях TiO_2

Молярная концентрация TiO_2	Вязкость, $10^{-6} \text{ м}^2\text{с}$
2	$2,4 \pm 0,4$
4	$2,6 \pm 0,1$
6	$3,0 \pm 0,1$
8	$5,1 \pm 0,2$

Влияние концентрации TiO_2 на формирование пленок на поверхности углеродных волокон

Поверхность углеродного волокна без покрытия имеет малозаметные продольные полосы, которые появляются в процессе изготовления волокна рис. 1 [19]. Морфология поверхности углеродного волокна с пленкой из TiO_2 при разных увеличениях показаны на рис. 2.

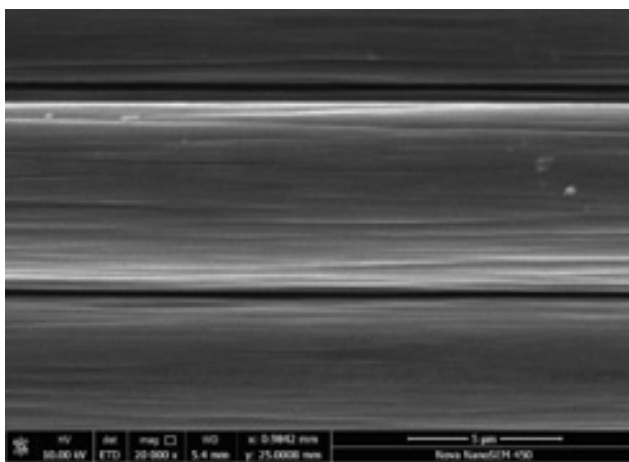
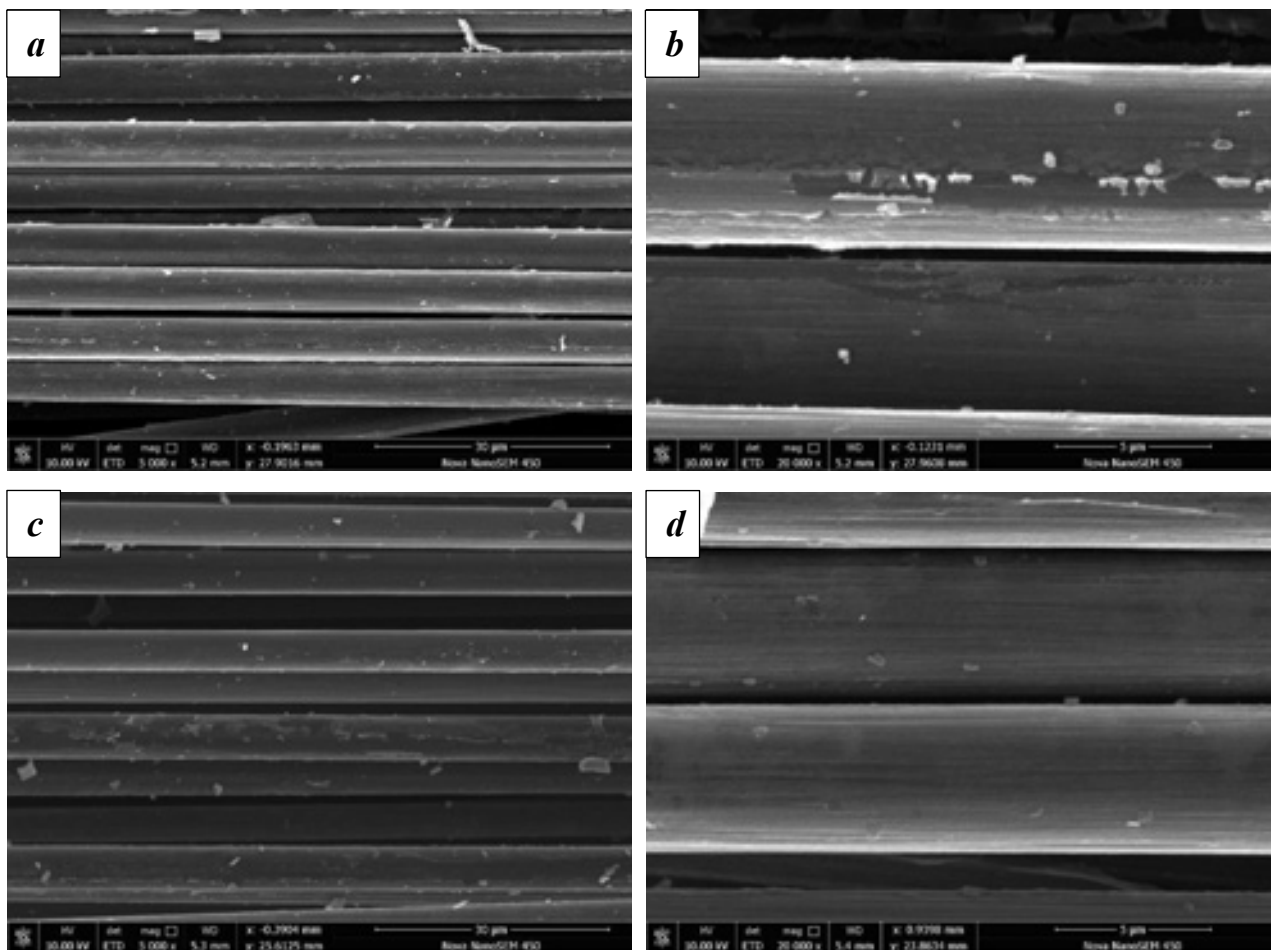


Рисунок 1 – Поверхность углеродного волокна без пленки

С увеличением концентрации TiO_2 на поверхность углеродного волокна осаждается большое количество частиц золя. При низких концентрациях диоксида титана (T2 , рис. 2) пленка наносится равномерно, но

наблюдаются трещины на поверхности. Это связано с избытком растворителя (этанола) в растворе, которая в процессе термической обработки испаряется и приводит к растрескиванию пленки. Избыток растворителя и малая концентрация TiO_2 в системе соответствует низким значениям вязкости. На образцах Т4 наблюдаются частицы золя и в некоторых участках трещины TiO_2 пленки. TiO_2 пленка полностью повторяет морфологию углеродного волокна. С увеличением концентрации TiO_2 на образцах Т6 на поверхность осаждаются более крупные частицы золя (рис. 2, f).



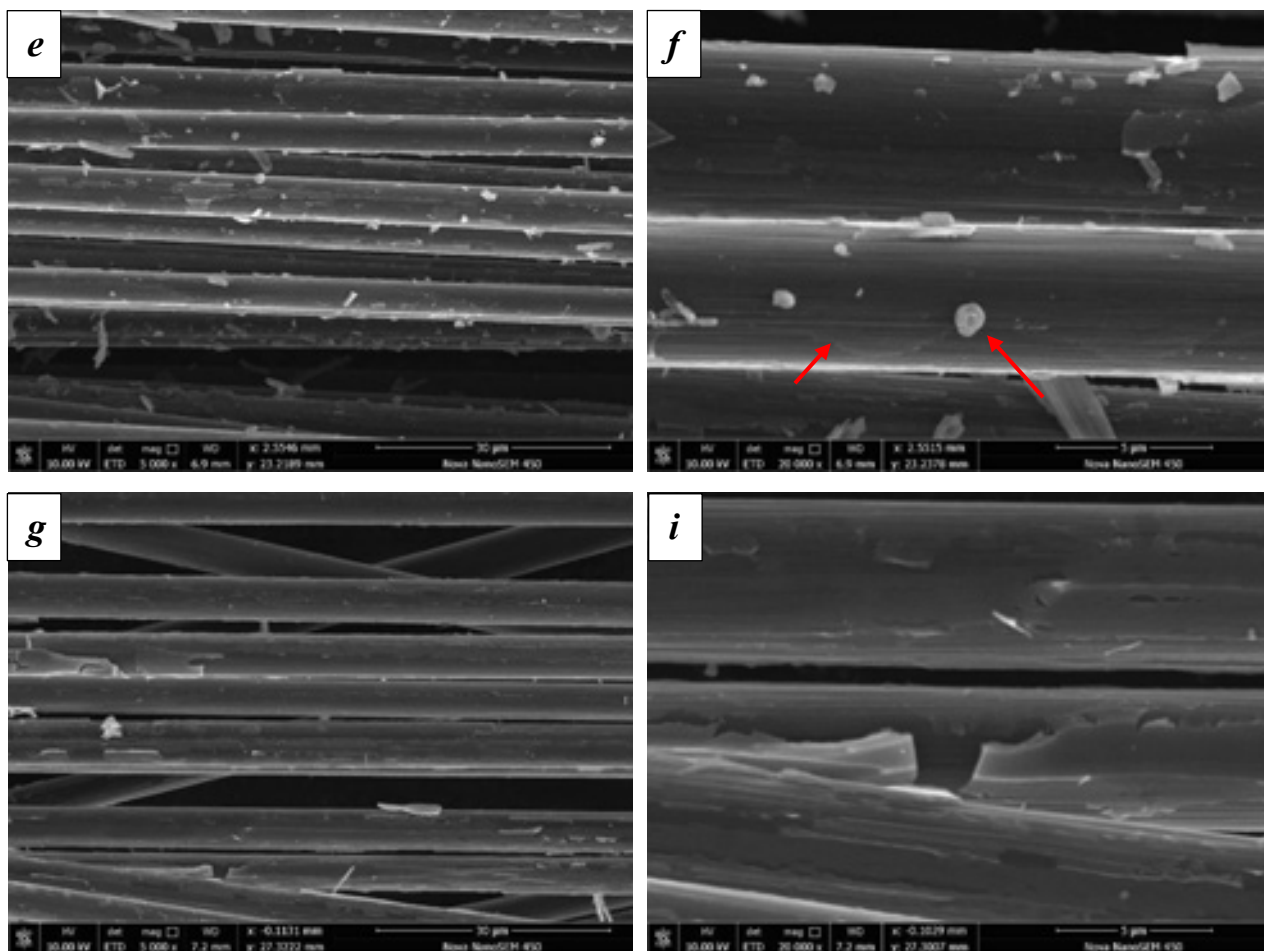


Рисунок 2 – Углеродные волокна с TiO₂ пленкой: a, b – T2; c, d – T4; e, f – T6 (стрелками показаны граница пленки и частицы золя); g, i – T8

Это свидетельствует о протекании реакций гидролиза и поликонденсации в полном объеме, чему соответствует увеличение вязкости золя. На образцах T4 и T6 электронно-микроскопические исследования показали, что TiO₂ пленка наносится в равномерно. При молярной концентрации TiO₂ – 0,8 моль/л из-за резкого увеличения вязкости золя затрудняется осаждение диоксида титана на поверхность волокна. В результате термической обработки углеродного волокна пленка растрескивается.

Рентгенофазовый анализ углеродного волокна с покрытием показан на рис. 3. На дифрактограмме присутствуют пики углеродного волокна, которая находится в аморфном и кристаллическом состояниях. Диоксид

титана характеризуется четырьмя дифракционными пиками (38.15° , 48.2° , 55.06°), которая соответствует фазе анатаза, дифракционные пики соответствующие фазе рутила не наблюдались.

Таким образом, при низких концентрациях диоксида титана реакции гидролиза протекают не полностью из-за избытка растворителя и, следовательно, приводят к низким значениям вязкости золь-гель раствора. При высоких концентрациях TiO_2 (0,4 и 0,6 моль/л) в золь-гель растворе, способствует полному протеканию реакции гидролиз-конденсация в результате которой формируется равномерная пленка. Дальнейшее увеличение молярной концентрации TiO_2 приводит к ускорению процессов гидролиза и конденсации, что приводит к гелеобразованию раствора и является не пригодным для нанесения пленки на поверхность углеродного волокна.

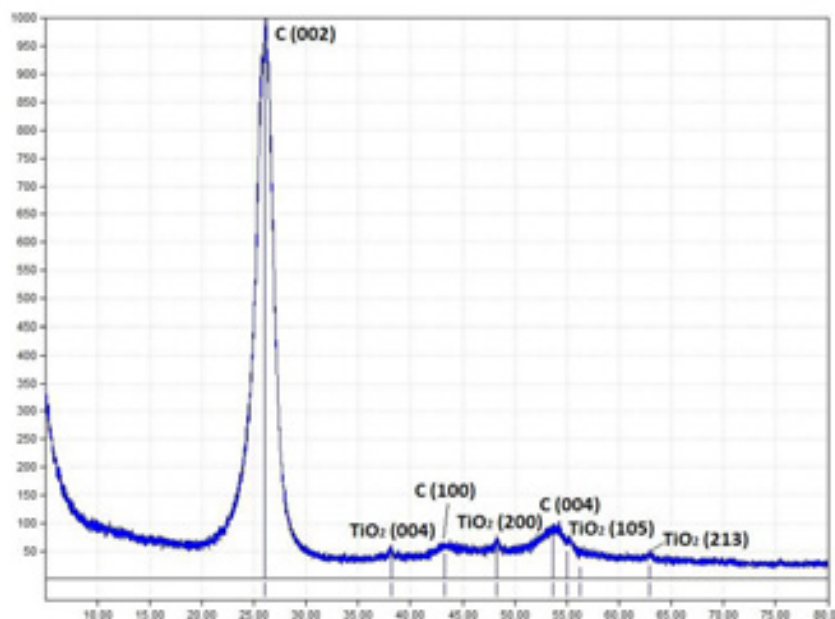


Рисунок 3 – Дифрактограмма углеродные волокна с TiO_2 пленкой

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что молярная концентрация TiO_2 значительно влияет на формирование пленки на поверхности углеродных волокон. Низкие концентрации диоксида титана

приводят к замедлению реакций гидролиза и избытку растворителя, снижению вязкости, полученных золь-гель растворов и, соответственно, образуют трещины в пленке TiO_2 . При больших концентрациях диоксида титана (0,4 – 0,6 моль/л) вязкость золь-гель растворов изменяется незначительно и формирование TiO_2 пленки происходит достаточно равномерно.

Таким образом, оптимальная концентрация TiO_2 при котором формируются пленки без видимых на поверхности волокон дефектов, находится в диапазоне от 0,4 моль/л до 0,6 моль/л.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Республики Башкортостан молодым ученым (№ 5ГР/2020 г.). Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ».

Список литературы

1. Wen T., Gao J., Shen J., Zhou Z. Preparation and characterization of TiO_2 thin films by the sol-gel process // Journal of Materials Science. 2001. Vol. 36. P. 5923-5926J.
2. Gallyamova R.F., Galyshev S.N., Musin F.F., Badamshin A.G., Dokichev V.A. // Solid State Phenomena. 2018. Vol. 284. P. 1242-1247.
3. Zeng Q. Fabrication of Al_2O_3 -Coated Carbon Fiber-Reinforced Al-Matrix Composites // Journal of Applied Polymer Science. 1998. Vol.70. P.177-183.
4. Wang J., Lin W., Yan X., Wu X., Wu F., Yang Y. Preparation and microstructure of Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 coating on three-dimensional braided carbon fiber by sol-gel technology // Materials and Design. 2016. Vol. 89. P.928-932.

5. Rajan T., Pillai R., Pai B. Reinforcement coatings and interfaces in aluminium metal matrix composites // Journal of Materials Science. 1998. Vol.33. P. 3491-3503.
6. Durkin C. R. Low-Cost Continuous Production of Carbon Fiber-Reinforced Aluminum Composites. Dissertation, Georgia Institute of Technology, (2007).
7. Козик В.В., Борило Л.П., Мальчик А.Г. Физико-химическое исследование процессов формирования порошков и пленок SiO_2 из пленкообразующих растворов // Журнал прикладной химии. 1996. Т.69. № 2. С.224-227.
8. Новоселова Л.Н, Особенности пленкообразования продуктов гидролиза тетраэтоксисилана //Журнал прикладной химии.1982. Т.8. С.1867-1869.
9. Strawbridge I., James P.F. The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping //Journal of Non-Crystalline Solids. 1986. Vol. 86. P. 381-393.
10. Gallyamova R., Galyshev S., Musin F., Dokichev V. Thermal stability of the carbon fibers with SiO_2 coating // MATEC Web of Conferences. 2019. Vol.298.
11. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Алексеенко А.А. Формирование тонкопленочных многокомпонентных структур золь-гель методом // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. 2003. № 4. С. 24-35.
12. Hu L., Yoko T., Kozuka H., Sakka S. Effects of solvent on properties of sol-gel-derived TiO_2 coating films // Thin Solid Films. 1992. Vol. 219. P.18- 23.
13. Sakka S. Formation of Glass and Amorphous Oxide Fibers from Solution. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1984.
14. Tototzintle-Huitle H. et al. The effect of the viscosity in the precursor solution on the structure of sol-gel derived silica films containing cobalt // Journal of materials science. 2002. Vol. 37. P. 4211-4216.

15. Hao S. et al. Research on cracking of SiO₂ nanofilms prepared by the sol-gel method // Materials Science in Semiconductor Processing. 2019. Vol.91. P.181-187.

16. Samuneva B., Kozhukharov V., Trapalis Ch. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings // Journal of materials science. 1993. Vol. 28. P. 2353-2360.

17. Валуева М.И., Зеленина И.В., Хасков М.А., Гуляев А.И. Подготовка углеродного волокна к нанесению интерфазного покрытия для композиционных материалов с керамической матрицей // Труды ВИАМ. 2017. №10 (58). С.79-89.

18. Hu H., Pang B., Zhu Y., Fu Y. Preparation of titanium dioxide immobilized on carbon fibers annealed in steam ambient and their photocatalytic properties // Textile Research Journal. 2016. Vol. 87. P. 2233-2241.

19. Гомзин А.И., Галлямова Р.Ф., Галышев С.Н., Зарипов Н.Г., Мусин Ф.Ф. Сравнение высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон // Южно-Сибирский научный вестник. 2019. № 4. С. 58-63.

УДК 621.793 + 620.193

**Окислительная стойкость покрытий на основе системы
 $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ на C_f/C-SiC композите**

Астапов А.Н.^{1,2}, к.т.н.; Жестков Б.Е.³, к.т.н.; Лифанов И.П.¹, к.т.н.;
Погожев Ю.С.², к.т.н.; Потанин А.Ю.², к.т.н.; Левашов Е.А.², д.т.н.

lexxa1985@inbox.ru
bzhestkov@mail.ru
leaf.un.off@gmail.com
yspogozhev@mail.ru
a.potantin@inbox.ru
levashov@shs.misis.ru

¹ МАИ (НИУ);

² НИТУ «МИСиС»;

³ ФГУП «ЦАГИ»

Аннотация:

Представлены основные результаты исследований, направленных на разработку жаростойких покрытий на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ для защиты жаропрочных материалов на основе углерода от высокотемпературной газовой коррозии и эрозии в условиях взаимодействия со скоростными высокоэнthalпийными потоками окислительных газов.

Ключевые слова:

покрытие жаростойкое, окисление, плазма воздушная, каталитичность, СВС

Введение

В настоящее время углерод-углеродные и углерод-керамические композиты рассматриваются как наиболее перспективные материалы для применения в системах тепловой защиты планеров и проточных трактов двигательных установок атмосферных скоростных летательных аппаратов и многоразовых аэрокосмических транспортных средств. К числу их основных достоинств относятся низкая плотность, малые коэффициенты температурного расширения, высокие удельные механические характеристики вплоть до 2500°C, в том числе трещиностойкость и ударная вязкость. Однако в кислородосодержащих средах применение их ограничено склонностью углерода к окислению, начиная с температур 400-450°C, и недостаточной жаростойкостью керамических матриц, что приводит к потере материалами механических свойств. Наиболее эффективным способом увеличения рабочих температур материалов на основе углерода является нанесение жаростойких покрытий на поверхности, контактирующие с окислительными средами [1].

Целью работы является получение покрытий на C_т/C-SiC композите из гетерофазных порошков в системе ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ и изучение их окислительной стойкости на воздухе при 1650°C и в условиях взаимодействия со скоростным потоком воздушной плазмы вплоть до 2000-2200°C. В качестве исходных порошковых материалов выбраны композиции, из которых ранее получали и исследовали компакты составов 1 и 2 [2, 3]. Выбор обусловлен высокой жаростойкостью керамик и значительной долей (55-65 об. %) легкоплавких фаз (ZrSi₂, Si), которые, как ожидается, позволят обеспечить получение покрытий с высокой сплошностью структуры и самозалечивающими свойствами.

Методы исследований

Гетерофазные порошки в системе ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) со стадией магнийтермического восстановления с последующим диспергированием в шаровой вращающейся и планетарной центробежной мельницах до фракции

$D_{50} = 4.5-5.0$ мкм [4]. Покрyтия толщиной 90-110 мкм формировали на образцах из $C_f/C-SiC$ композита методом оплавления слоев порошковых композиций с последующей реакционно активированной капиллярной пропиткой [5]. Термическую обработку проводили до температуры $1700 \pm 5^\circ C$ в вакуумной печи при давлении аргона в камере 150-200 Па. Для повышения сплошности структуры формируемых покрытий дополнительно исследовали вариант совместного оплавления послойно нанесенных композиций из синтезированных порошков и порошка элементарного кремния.

Окисление образцов проводили на воздухе. Образцы в корундовых тиглях, предварительно отожженных до постоянного веса, поочередно помещали на оснастку из теплоизоляционного материала, загружали через дно печи в камеру при температуре $1650^\circ C$, выдерживали в течение 15 мин, извлекали из печи, охлаждали на воздухе и взвешивали. Суммарное время изотермической выдержки при $1650^\circ C$ составляло 45 мин. Взвешивание образцов проводили на аналитических весах AND GR-202 с точностью 10^{-4} г.

Газодинамические испытания (ГДИ) образцов проводили в НИО-8 ФГУП «ЦАГИ» на аэродинамическом стенде ВАТ-104, оснащенном индукционным плазмотроном для подогрева газа. Моделировали процессы термохимического взаимодействия образцов со скоростным потоком воздушной плазмы (для условий полета перспективных возвращаемых летательных аппаратов в атмосфере Земли на высоте 80-100 км). Параметры модельного потока находились в пределах: скорость 4.5-4.8 км/с, число Маха $M = 5.5-6.0$, энтальпия 45-50 МДж/кг, температура торможения $\sim 10\ 000$ К, давление газа перед образцами 2-3 кПа, степень диссоциации воздуха в потоке 85-90 %, степень ионизации около 1 %. Достигнутые в процессе испытаний температуры на лицевых поверхностях образцов T_w измеряли пирометром VS-СТТ-285/Е/Р-2001 на длине волны 890 нм с учетом поправки на спектральную степень черноты покрытий, оцениваемую интервалом $0.4 \leq \varepsilon_\lambda \leq 0.7$. Константу скорости гетерогенной рекомбинации атомов и ионов K_w

на поверхности покрытий определяли по разности плотности теплового потока к эталонному и исследуемым составам.

Результаты исследований и их обсуждение

Фазовый состав и интегральные характеристики дисперсности СВС порошков представлены в табл. 1. По данным СЭМ частицы порошков имеют полиэдрическую форму, близкую к округлой. Фаза $ZrSi_2$ является матричной. В ней распределены частицы $MoSi_2$ неправильной формы с линейным размером 5-6 мкм и частицы ZrB_2 в виде вытянутых кристаллов правильной огранки с размерами в продольном и поперечном направлениях – 3-5 и 1.5-2 мкм соответственно. Кремний представлен отдельными включениями с иррегулярным расположением.

Таблица 1 – Фазовый состав и интегральные характеристики гранулометрического состава СВС порошков

№ состава	Содержание фаз, мас. %				Размер частиц, мкм				
	ZrSi ₂ (Cmcm)	MoSi ₂ (I4mmm)	ZrB ₂ (P6/mmm)	Si (Fd-3m)	D _{cp}	D[4.3]	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
1	53.6	27.7	15.3	3.4	6.54	5.97	0.8	4.6	13.1
2	44.3	17.7	35.8	2.2	7.21	7.39	0.8	5.0	16.0

В табл. 2 приведен фазовый состав сформированных на $C_f/C-SiC$ композите покрытий с конкретизацией схемы их получения.

Таблица 2 – Схема получения и фазовый состав покрытий на $C_f/C-SiC$ композите

Маркировка покрытия	Схема получения покрытия	Содержание фаз, мас. %					
		ZrSi ₂ (Cmcm)	MoSi ₂ (I4/mmm)	ZrB ₂ (P6/mmm)	Si (Fd-3m)	ZrC (Fm-3m)	SiC (F43m)
1_1	оплавление слоя из порошка состава 1	39	31	18	1	11	-
1_2	совместное оплавление слоя из порошка состава 1 и слоя из порошка Si	51	24	14	7	-	4
2_1	оплавление слоя из порошка состава 2	26	20	40	3	11	-
2_2	совместное оплавление слоя из порошка состава 2 и слоя из порошка Si	38	15	31	12	-	4

Типичные микроструктуры покрытий во вторичных электронах приведены на рис. 1а,б на примере составов 2_1 и 2_2. Во всех покрытиях матрицей является дисилицид циркония, который представлен на фотографиях в виде связанных областей серого цвета. Внутри матрицы равномерно распределены светло-серые частицы ZrB_2 в виде вытянутых кристаллов правильной огранки и светло-серые зерна $MoSi_2$. Отмечается увеличение линейных размеров зерен $MoSi_2$ до 15-25 мкм в сравнении с их величиной в СВС порошках, что связано с процессами перекристаллизации, характерными для жидкофазного спекания порошков. Кроме указанных соединений в структуре покрытий состава 1_1 и 2_1 также присутствует значительное количество высокодисперсных частиц ZrC с линейными размерами в пределах 1-2 мкм (рис. 1а). Данные частицы являются результатом физико-химического взаимодействия в системе $ZrSi_2$ -C.

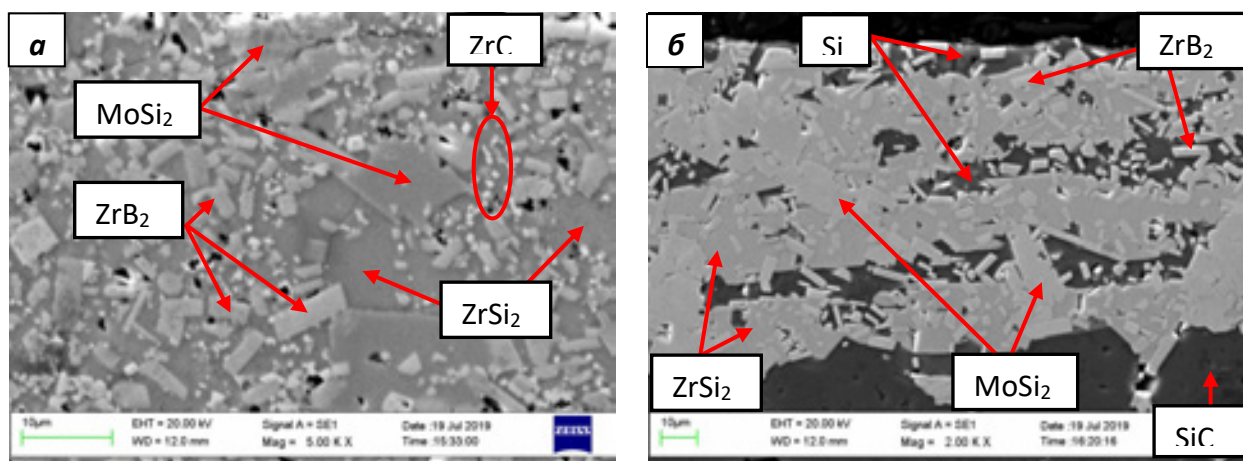


Рисунок 1 – Микроструктура покрытий состава 2_1 (а) и 2_2 (б) на C_f/C - SiC композите

Характерной отличительной чертой покрытий состава 1_2 и 2_2 является присутствие в их структуре наряду с первичными фазами элементарного кремния в виде прослоек между слоями матрицы из $ZrSi_2$ (рис. 1б) и прослоек из дисперсных частиц $ZrSi_2$ в матрице из кремния, напоминающих собой структуру эвтектического типа. Также установлено образование незначительного количества дисперсных частиц SiC ,

расположенных на границах зерен кремния. Высокодисперсные частицы ZrC в данных покрытиях не обнаружены.

Кинетические кривые окисления покрытий при 1650°C представлены на рис. 2 в виде зависимостей привеса на единицу площади поверхности образцов q от времени испытаний t . Здесь маркерами показаны экспериментальные данные, а сплошными кривыми – результаты их аппроксимации с использованием логарифмической зависимости:

$$q = a \cdot \ln(bt + 1), \quad (1)$$

где a – масштабный коэффициент, b – постоянная времени.

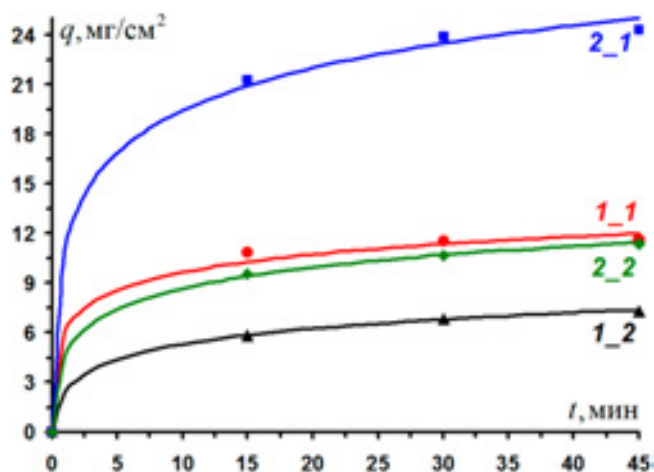


Рисунок 2 – Кинетические кривые окисления покрытий на C_f/C-SiC композите при 1650°C на воздухе

Полученные при аппроксимации экспериментальных данных значения параметров a , b и коэффициента корреляции Пирсона r для каждого состава представлены в табл. 3. Там же приведены опытные данные удельных привесов образцов q_{Σ} после трех термоциклов по режиму 20→1650→20°C. Видно, что кинетика окисления покрытий достоверно описывается ($r = 0.988-1$) логарифмическим законом. Это указывает на более интенсивное торможение роста образующейся оксидной пленки с течением времени, чем при степенном законе, характерном для компактных керамик, полученных из СВС порошков составов 1 и 2 [3]. Также в табл. 3 приведены средние расчетные скорости окисления $v_{\text{ср}}$ образцов на этапе активного

формирования оксидной пленки (этап I) и на этапе пассивного окисления (этап II). В качестве граничного критерия, разделяющего указанные этапы, нами, по аналогии с периодом полураспада квантовомеханических систем, было выбрано время $t_{1/2}$, за которое уровень удельного привеса образцов составит $1/2$ от их общего привеса q_{Σ} за все время окисления. В целом скорость окисления покрытий (табл. 3) антибатна доле жидкой фазы в их структуре (табл. 2).

Таблица 3 – Характеристики кинетики окисления покрытий на C_f/C-SiC композите и толщины формируемых оксидных пленок при 1650°C, 45 мин

Состав покрытия	q_{Σ} , мг/см ²	a	b	r	$t_{1/2}$, мин	v_{cp} , мг/(см ² ·мин)		Толщина оксидной пленки h_{Σ} , мкм
						этап I	этап II	
1_1	10.963	1.569	45.877	0.988	0.97	6.181	0.136	105-120
1_2	7.311	1.384	4.475	1	2.96	1.243	0.087	45-60
2_1	24.295	3.718	18.373	0.997	1.51	8.263	0.287	160-175
2_2	11.375	1.848	10.76	1	1.95	2.924	0.133	85-100

Анализ результатов РФА, СЭМ и ЭДС позволяет заключить, что при температуре 1650°C происходит пассивация поверхности исследуемых покрытий, препятствующая развитию активного окисления вглубь. Образуется многослойная оксидная пленка, представленная поверхностным слоем кремнезема с отдельно расположенными в нем частицами ZrO₂ и подслоями на основе ZrO₂ и SiO₂ (рис. 3). Часть образующейся двуокиси кремния SiO₂ сохраняется в объеме оксидной пленки, другая часть – переносится на поверхность, обеспечивая формирование сплошного стекловидного слоя. Основной движущей силой апвеллинга является объемное расширение, главным образом в результате окисления матричной фазы ZrSi₂.

С течением времени происходит растворение атомов циркония в SiO₂, которое согласно результатам работы [6] может протекать как по механизму внедрения в промежуточные области аморфной кремнекислородной сетки, так и путем замещения атомов Si в ее тетраэдрах. Образование более

термодинамически устойчивой связи Zr-O относительно Si-O является причиной увеличения высокотемпературной стабильности модифицированного силикатного стекла и снижения упругости паров. По мере растворения Zr наблюдается ликвационная дифференциация расплава, обуславливающая образование микронеоднородной структуры. Обнаруженные высокодисперсные включения ZrO_2 в SiO_2 подтверждают эффект жидкофазного расслаивания в системе SiO_2 - ZrO_2 в рассматриваемых условиях.

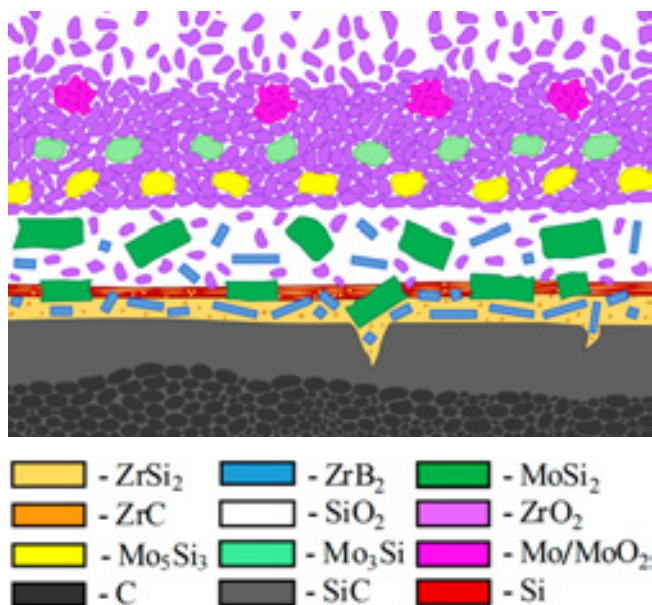


Рисунок 3 – Схематическое изображение микроструктуры покрытий после окисления при $1650^{\circ}C$, 45 мин

Характерной особенностью окисления покрытий является различная степень селективного окисления кремния в частицах $MoSi_2$ по толщине: полное – с образованием фазы металлического Mo или оксида MoO_2 в наружной части подслоя на основе ZrO_2 , частичное – с образованием вторичных фаз Mo_3Si и Mo_5Si_3 в толще оксидной пленки, без окисления – с наличием первичной фазы $MoSi_2$ на границе подслоя на основе SiO_2 и неокисленной части покрытия. Данная особенность объясняется градиентным снижением концентрации кислорода по мере удаления от поверхности, что влечет за собой уменьшение степени окисления молибдена

и снижение доли окисляемого кремния в MoSi_2 с образованием низших силицидов различного состава.

ГДИ образцов проводили в условиях ступенчатого нагрева потоком воздушной плазмы в диапазоне температур на поверхности покрытий $T_w = 1300\text{-}2200^\circ\text{C}$ и выше. Давление в форкамере подогревателя P_0 изменяли от 10 до 25 кПа через каждые 5 кПа, а далее до 30-35 кПа через 2.5 кПа. Время выдержки на каждой ступени составляло $\tau = 120$ с, за исключением ступени $P_0 = 32.5$ кПа, для которой $\tau = 180$ с. Результаты огневых экспериментов частично отражены на рис. 4 на примере покрытий составов I_1 и I_2 . Там же представлены фотографии с изображением лицевой поверхности покрытий после испытаний. Значения константы скорости гетерогенной рекомбинации K_w атомов и ионов потока на поверхности покрытий приведены в табл. 4.

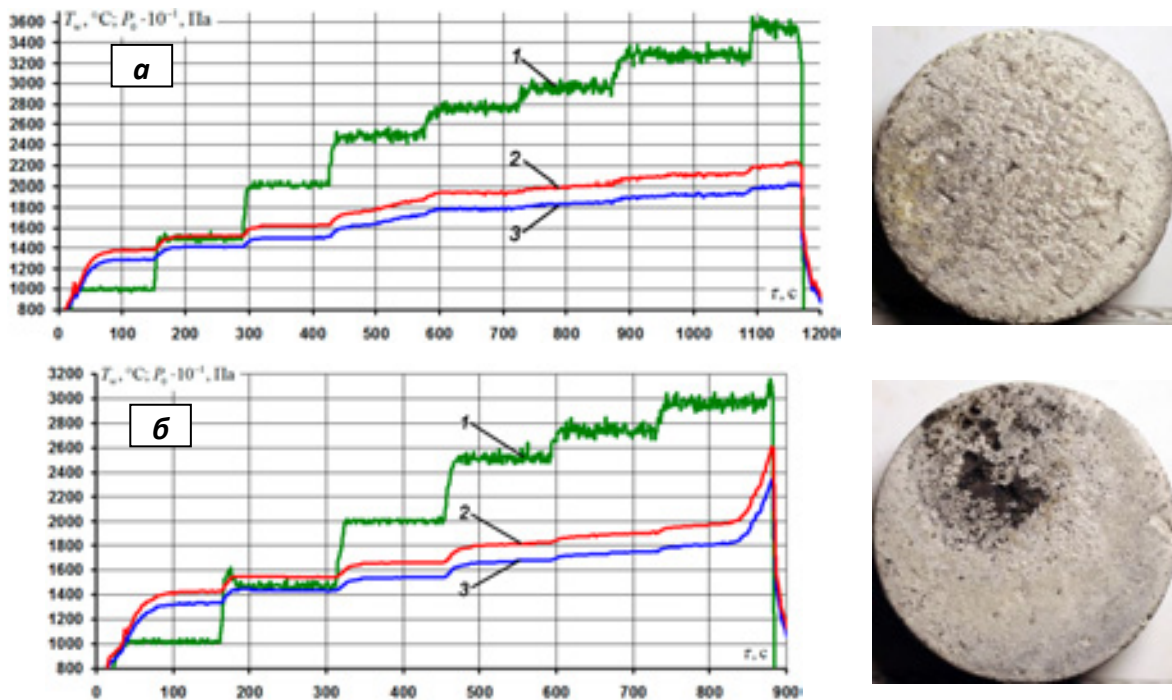


Рисунок 4 – Результаты ГДИ образцов $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ с покрытиями составов I_1 (*а*), I_2 (*б*) и внешний вид лицевой стороны образцов после испытаний: *1* – давление в форкамере подогревателя P_0 ; *2, 3* – оценочный интервал температур в критической точке лицевой поверхности T_w , ограниченный сверху и снизу степенью черноты $\epsilon_\lambda = 0.4$ и 0.7

Схематическое изображение микроструктуры формируемых в процессе ГДИ оксидных пленок с детализацией первичных и вторичных фаз представлено на рис. 5.

Таблица 4 – Константа скорости гетерогенной рекомбинации K_w атомов и ионов воздушной плазмы на активных центрах покрытий

Состав покрытия	$T_w, ^\circ\text{C}$	$K_w, \text{м/с}$	Состав покрытия	$T_w, ^\circ\text{C}$	$K_w, \text{м/с}$
1_1	1300-1450	1.6 ± 1	2_1	1300-1450	2 ± 1
1_1	1500-1750	5 ± 2	2_1	1600	3 ± 1
1_1	1750-1950	6 ± 3	2_1	1750	5 ± 2
1_2	1300-1450	1.3 ± 1	2_1	1850	7 ± 2
1_2	1500-1600	3 ± 1	2_1	2050	11 ± 3
1_2	1650-1750	4 ± 1	2_2	1300-1550	1.5 ± 1
1_2	2000	10 ± 4	2_2	1600-1700	3 ± 1
1_2	2200	18 ± 4	2_2	1850	7 ± 3
-	-	-	2_2	2000	10 ± 4

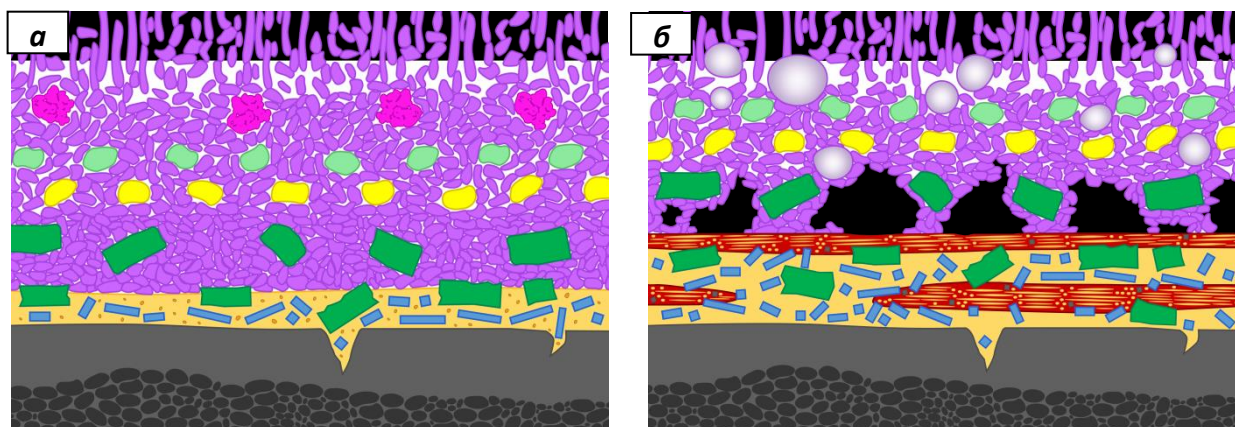
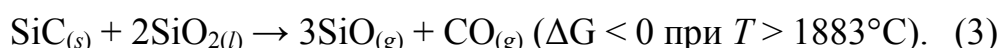
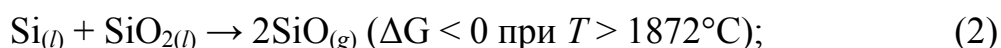


Рисунок 5 – Схематическое изображение микроструктуры покрытий составов 1_1 и 2_1 (а), 1_2 и 2_2 (б) после ГДИ. Цветовая палитра фаз на схемах аналогична рис. 3

Анализ результатов РФА, СЭМ и ЭДС позволяет заключить, что работоспособность покрытий в условиях взаимодействия со скоростным потоком воздушной плазмы обеспечивается структурно-фазовым состоянием основного слоя, образованием и эволюцией в процессе эксплуатации гетерогенной оксидной пленки [7]. Формирование внешнего стекловидного

слоя создает эффективный барьер для диффузии кислорода, что способствует пассивации процессов окисления. Увеличение рабочих температур $T_w > 1750-1800^\circ\text{C}$ приводит к испарению с поверхности стеклофазы и образованию пористой структуры на основе ZrO_2 с низким коэффициентом теплопроводности (термобарьерный слой). В результате по толщине покрытия наблюдается градиент температуры, что способствует частичному сохранению стеклофазы во внутренних слоях из-за снижения упругости паров и, как следствие, приводит к замедлению распространения окисления вглубь. Растворение Zr в силикатном стекле с образованием более термодинамически устойчивой связи Zr-O относительно Si-O и последующая ликвационная дифференциация расплава обуславливают увеличение термической стабильности и снижение упругости паров модифицированного стекла [6].

Повышение рабочих температур $T_w > 1870-1880^\circ\text{C}$ и замедление диффузии кислорода в объем покрытий составов 1_2 и 2_2 через растущий гетерогенный оксидный слой приводят к взаимодействию фаз Si и SiC, содержащихся в основном слое, с пленкой SiO_2 на ее внутренней границе и к генерации газообразных продуктов по реакциям:



В итоге под оксидным слоем образуются полости, наполненные газами, преимущественно моноокисью кремния SiO (рис. 5б). По мере увеличения продолжительности испытаний при этих температурах или повышении T_w происходит накопление газов под оксидной пленкой, разрастание газонаполненных полостей и нарушение сплошности пленки. Начинается интенсивное окисление элементарного кремния и SiC, содержащегося, в том числе в C_f/C-SiC композите, по реакциям:



Т.е. окисление покрытий составов 1_2 и 2_2 переходит в активную стадию. Наблюдается обильное пузырение покрытий (эффект «кипения»), приводящее к срывной деградации оксидной пленки (эффект «взламывания» изнутри) и полной потере работоспособности.

Низкая доля элементарного кремния и отсутствие фазы SiC в основном слое покрытий составов 1_1 и 2_1 снижают концентрацию газообразных продуктов, генерируемых по реакциям (2) и (3) на внутренней границе оксидной пленки, – вплоть до полного их окисления до подложки, содержащей барьерный слой SiC. Таким образом, основной причиной деградации этих покрытий является сквозное окисление матрицы $ZrSi_2$ и испарение стеклофазы, оставляющее пористый спек на основе ZrO_2 с высокой ионной проводимостью кислорода.

Выводы:

1. Показана возможность получения жаростойких покрытий на C_f/C -SiC композите из СВС порошковых композиций в системе $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 при содержании фаз, мас. %: 44-54 $ZrSi_2$, 18-28 $MoSi_2$, 15-36 ZrB_2 .

2. Исследованы кинетика и механизм окисления покрытий при температуре $1650^\circ C$ на воздухе. Механизм окисления включает формирование гетерогенной оксидной пленки, представленной матрицей на основе силикатного стекла, модифицированного Zr, и частицами ZrO_2 , склонными к твердофазному спеканию и образованию тугоплавкого остова. Выявлена различная степень селективного окисления кремния в частицах $MoSi_2$ по толщине оксидной пленки.

3. Проведены огневые ГДИ покрытий в условиях аэрогазодинамического обтекания и нагрева в интервале температур $T_w = 1300$ - $2200^\circ C$ потоком воздушной плазмы при числе Маха $M = 5.5$ - 6.0 и энтальпии 45-50 МДж/кг. Определены температурно-временные пределы работоспособности, характеристики уноса массы, каталитической активности и излучательной способности покрытий на заданном режиме эксплуатации.

4. Установлено, что основными факторами, ограничивающими работоспособность покрытий на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 , являются сквозное окисление матрицы $ZrSi_2$ и испарение модифицированного цирконием силикатного стекла, приводящее к увеличению в оксидной пленке доли фазы ZrO_2 с высокой ионной проводимостью кислорода и каталитической активностью. Дополнительное введение в состав покрытий кремния приводит при $T_w > 1870$ - $1880^\circ C$ к интенсивному газообразованию на границе раздела « SiO_2 – основной слой покрытий» в результате генерации главным образом летучего монооксида кремния с последующей реализацией эффектов кипения и срывной деградации оксидной пленки.

Финансирование работы:

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере науки (проект № 0718-2020-0034).

Список литературы:

1. Астапов А.Н., Терентьева В.С. Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. – № 4. – С. 50 – 70.
2. Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Prokofiev M.V., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Vershinnikov V.I., Rabinskiy L.N. Kinetics and mechanism of the oxidation of $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 ceramics in air at temperatures up to $1400^\circ C$ // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – Vol. 140. – P. 12–20.
3. Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Prokofiev M.V., Lifanov I.P., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Vershinnikov V.I. Kinetics and mechanism of high-temperature oxidation of the heterophase $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 ceramics // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, No. 5. – P. 6392–6404.

4. Астапов А.Н., Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Лифанов И.П., Рабинский Л.Н. Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порошковой керамики в системе Zr-Si-Mo-B // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2019. – № 1. – С. 30 – 41.

5. Astapov A.N., Levashov E.A., Lifanov I.P., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Prokofiev M.V. Heat-resistant coatings formed from SHS powder of the $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 system for carbon composites // SHS 2019. XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – Moscow, Russia, September 16 – 20, 2019. – Chernogolovka: IPCP RAS, 2019. – P. 36 – 39.

6. Cheng C., Li H., Fu Q., Guo L., Sun J., Yin X. Effect of Zr doping on the high-temperature stability of SiO_2 glass // Computational Materials Science. – 2018. – Vol. 147. – P. 81–86.

7. Астапов А.Н., Жестков Б.Е., Кузнецова Ел.Л., Лифанов И.П., Рабинский Л.Н., Тарасова А.Н. Апробация жаростойкого покрытия на основе системы $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 на C_f/SiC композите в скоростных потоках воздушной плазмы // Материалы XXVI Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. – Кремёнки, 16 – 20 марта 2020 г. – Т. 1. – М.: ООО «ТРП», 2020. – С. 12 – 13.

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

№ 65218

Электронное издание на 1 CD-R
«Высокотемпературные керамические композиционные
материалы и защитные покрытия: материалы
IV Всероссийской научно-технической конференции,
11 декабря 2020 г.: электронное издание. Москва, 2020.
ISBN 978-5-905217-65-4» (2020 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 29 декабря 2020 г. и ему присвоен
номер государственной регистрации 0322003897.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов".

И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"



Т.В. Плескачева

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 11 января 2021 г.