



---

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

(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)



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

Материалы конференции

09 декабря 2022 г.

Электронное издание

**Москва**

**2022**

УДК 666.3/.7

ББК 35.41+30.36

В93

*Редакционная коллегия:*

М.М. Бакрадзе, к.т.н. заместитель генерального директора по металлическим материалам; А.С. Чайникова, к.т.н. начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»

**В93      Высокотемпературные      керамические      композиционные  
материалы и защитные покрытия:**

материалы V Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 09 декабря 2022 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М. : НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2022. – 227 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-86-9. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- современные методы получения композиционных материалов и 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.

УДК 666.3/.7

ББК 35.41+30.36

**Организационный комитет**  
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

**Председатель:**

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

**Заместитель председателя:**

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

**Члены организационного комитета:**

А.А. Каньгин – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

М.Л. Ваганова – начальник лаборатории № 613 «Лаборатория керамических композиционных материалов, антиокислительных покрытий и жаростойких эмалей»;

Н.Е. Щеголева – начальника сектора лаборатории № 626;

Л.В. Прохорова – начальник отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

И.Ю. Смирнова – заместитель начальника отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.С. Трушин – начальник сектора отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

А.В. Бабин – ведущий специалист по связям с общественностью отдела № 813 «Редакционно-издательский»;

Д.Н. Таукчи – специалист по выставочной деятельности отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.В. Жунаев – инженер отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность».

## СОДЕРЖАНИЕ

<u>Исследование возможности получения бездефектных изделий из реакционно-спеченного SiC с регулируемым фазовым составом .....</u>	<u>6</u>
Сорокин О.Ю.; Акопян А.А.; Осин И.В.; Прокофьев В.А.	
<u>Новый способ получения керамоматричных композитов, армированных непрерывным волокном, через промежуточные препреги .....</u>	<u>25</u>
Уткин А.В.; Бакланова Н.И.	
<u>Разработки в области защитных технологических покрытий и жаростойких эмалей для защиты сталей и сплавов при термомеханической обработке и эксплуатации .....</u>	<u>35</u>
Закалашный А.В.; Денисова В.С.; Власова О.В.; Гаврилов С.В.	
<u>Исследование синтеза слабоагломерированных нанопорошков ZnSe с помощью мощного волоконного лазера .....</u>	<u>53</u>
Платонов В.В.; Осипов В.В.; Тихонов Е.В.; Лисенков В.В.	
<u>Влияние добавки диоксида кремния на комплекс механических свойств пиркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия .....</u>	<u>69</u>
Дмитриевский А.А.; Ефремова Н.Ю.; Желтов М.А.; Жигачева Д.Г.; Овчинников П.Н.	
<u>Влияние условий механоактивации на спекание нитрида кремния с добавкой CeO<sub>2</sub>.....</u>	<u>83</u>
Беляченков И.О.; Попова Н.А.; Лебедева Ю.Е.; Прокофьев В.А.; Щеголева Н.Е.	
<u>Моделирование механизмов разрушения металлокерамического композиционного материала с многослойной структурой .....</u>	<u>96</u>
Кузнецов Б.Ю.; Власов И.И.; Сорокин О.Ю.; Осин И.В.	
<u>Характер воздействия потока низкоэнергетических ионов на свойства глиноземной керамики .....</u>	<u>118</u>
Некрасов И.К.; Абдуллин И.Ш.; Шарифуллин Ф.С.; Сагитова Ф.Р.	
<u>Высокотемпературный огнеупорный композиционный керамический материал на основе инертных оксидов РЗМ .....</u>	<u>127</u>
Столянков Ю.В.; Валеев Р.А.; Королев Д.В.	
<u>Реакционное спекание слоев карбида кремния с помощью лазерного нагрева .....</u>	<u>138</u>
Лысенко С.А.; Юрьшев Н.Н.; Вагин Н.П.	
<u>Исследование структуры алюмоматричного композиционного сплава, упрочненного SiC, полученного селективным лазерным сплавлением ...</u>	<u>153</u>

Шошев Ф.Л.; Богачев И.А.; Неруш С.В.; Няфкин А.Н.

**Пиролитическое разложение метилсилана в газовой фазе .....170**

Сидоров Д.В.; Шавнев А.А.; Грунин А.А.

**Шпинельобразующие фосфатные связки для высокотемпературных композиционных материалов .....182**

Филатова Н.В.; Косенко Н.Ф.; Зонина И.И.; Малоиван М.С.

**Получение высокотемпературных композиционных материалов на основе карбида кремния и дисилицидов тугоплавких металлов .....195**

Каледин А.В.; Курлов В.Н., Шикунев С.Л.

**Фторолигомеры – перспективные гидрофобные покрытия для высокопористых теплозащитных керамических материалов .....206**

Беспалов А.С.; Бабашов В.Г., Нефедов Н.И.; Салимов И.Э.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗДЕФЕКТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОГО SiC С РЕГУЛИРУЕМЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

О.Ю. Сорокин<sup>1</sup>, к.т.н.; А.А. Акопян<sup>1</sup>; И.В. Осин<sup>1</sup>; В.А. Прокофьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

### *Аннотация*

Метод жидкофазного силицирования позволяет получать сложнопрофильные крупногабаритные карбидокремниевые изделия, однако наличие в их составе свободного кремния ограничивает их область применения. Заметно снизить содержание Si возможно за счет формирования мелкозернистой пористой структуры материала, регулирования скорости роста карбидного слоя на стенках пор при жидкофазном силицировании. Существенное влияние на полноту пропитки мелкозернистых углеродкерамических образцов оказывает примесный состав исходных компонентов.

При жидкофазном силицировании пористых мелкозернистых углеродкерамических образцов важным вопросом является получение бездефектных деталей.

Цель работы заключается в определении влияния примесного состава кремния марки КР00 на появление дефектов в структуре мелкозернистого реакционно-спеченного карбида кремния (РСКК).

Наиболее вредным примесным элементом в техническом кремнии марки КР-00, по всей видимости, является Fe. При содержании Fe менее 0,94 масс.% удастся получить бездефектные образцы из РСКК с плотностью не ниже  $(3,00 \pm 0,05)$  г/см<sup>3</sup>. При содержании Fe равном 1,49 масс.% в силицированных образцах наблюдается появление дефектов в виде недопропитанных областей.

Появление дефектов в силицированных образцах в виде недопропитанных областей при пропитке техническим кремнием с повышенным содержанием Fe вероятно, с одной стороны, обусловлено увеличенной растворимостью углерода в кремниевом расплаве и, как следствие, более интенсивным ростом карбидокремниевого слоя на стенках пор с их последующим перекрытием. По мере продвижения расплава вглубь карбонизованного пористого образца происходит его обеднение по Si с увеличением содержания примесей, прежде всего Fe и Al, и последующим образованием SiC, Fe<sub>3</sub>C, FeSi.

С другой стороны, проведенный теоретический расчет показал, что относительное изменение объема  $\epsilon$  для реакций образования SiC и Fe<sub>3</sub>C при взаимодействии 1 моля углерода с кремнием и железом будут равны 134% и 339%. Таким образом, при значительном содержании Fe в расплаве значимую роль в перекрытии капилляров может играть объемное изменение, связанное с образованием Fe<sub>3</sub>C.

Полученные в работе результаты могут быть полезными при изготовлении на основе РСКК деталей триботехнического назначения, запорной арматуры, разнообразных износостойких изделий.

***Ключевые слова:***

реакционно-спеченный карбид кремния, примеси, силицирование, дефекты

**Введение**

Керамические и углеродкерамические композиционные материалы, получаемые методом жидкофазного силицирования (реакционного спекания), обладают рядом преимуществ по сравнению с материалами, получаемыми, например, методом горячего прессования (ГП), искрового плазменного спекания (ИПС).

Прежде всего, это связано с тем, что данный метод позволяет изготавливать изделия более сложной конфигурации за счет придания им требуемой формы непосредственно перед формированием керамической матрицы в процессе жидкофазного силицирования. Данное преимущество обеспечивает получение изделия практически «под размер» с минимальным припуском под механическую обработку специальным инструментом. Во-вторых, размеры изделий, полученных методом жидкофазного силицирования, ограничены только внутренними габаритами печи силицирования, что значительно превышает размеры графитовых пресс-форм, применяемых для изготовления карбидокремниевых изделий методами ГП и ИПС.

Анализ литературных данных показывает, что с применением метода жидкофазного силицирования возможно получение широкого спектра керамических и углеродкерамических материалов таких как, силицированный графит, реакционно-спеченный (связанный) карбид



кремния, реакционно-спеченный (связанный) карбид бора, композиционные материалы класса C/SiC, SiC/SiC, алмазкарбидокремниевые материалы типа «Скелетон» [1–3], Керамические материалы широко применяются в качестве оснастки для литья жаропрочных сплавов, тугоплавких металлов, необходимы для изготовления футеровки высокотемпературного оборудования и др. [4–6]. В настоящее время разрабатываются карбидокремниевые материалы, получаемые по технологии 3D-печати, у которых керамическая матрица формируется, например, в процессе химической реакции кокса связующего и углеродного наполнителя с расплавом кремния (от англ. RMI – Reactive Melt Infiltration) [7, 8].

В общем случае в процессе жидкофазного силицирования пористой углеродкерамической заготовки расплавом кремния получается практически беспористый гетерофазный материал, состоящий из SiC(B<sub>4</sub>C), C и свободного Si. В зависимости от области применения регулирование фазового состава углеродкерамического материала в широком диапазоне возможно за счет изменения фракционного состава исходных порошковых компонентов и их реакционной способности по отношению к кремнию, пористости и распределения пор по эквивалентным радиусам пористой углеродкерамической заготовки, подбора технологических параметров проведения процесса силицирования. Как правило, наличие свободного кремния в составе материала после проведения процесса жидкофазного силицирования является нежелательным. В случае реакционно-спеченного карбида кремния (РСКК), например, его содержание в зависимости от размеров заготовки может составлять до 32 об.% [9].

Наличие значительного содержания свободного Si в керамических материалах, полученных методом жидкофазного силицирования, приводит к резкому снижению прочностных свойств данных материалов при

температуре близкой к температуре плавления кремния, заметно снижает их стойкость в некоторых агрессивных средах.

По всей видимости, полностью избавиться от наличия свободного кремния в силицированных керамических материалах при пропитке кремниевым расплавом невозможно. Однако согласно данным работы [10] содержание свободного Si в углерод-карбидокремниевом материале марки SiC30 производства компании Schunk (Германия) удалось снизить содержание Si до минимального значения равного 4 об.% за счет формирования определенной пористой структуры материала и тонкого регулирования скорости роста карбидного слоя на стенках пор материала в течение процесса жидкофазного силицирования.

Согласно данным работы [11] значительное влияние на процесс карбидообразования оказывают содержащиеся в составе кремния примеси, такие как Cr, Fe, Al и др. Отмечается, что определенные металлические примеси повышают растворимость C и SiC в кремниевом расплаве, тем самым увеличивая содержание SiC в реакционно-спеченном карбиде кремния. По мнению авторов работы применение технического кремния марок KP0 (содержание примесей не более 1,2 %), KP1 (содержание примесей не более 2%), ферросилиция марки ФС-90 (содержание Fe до 10%), при получении реакционно-спеченного карбида кремния с максимальным размером зерна SiC до 1250 мкм является оправданным.

С другой стороны, авторы работы [12] отмечают, что после пропитки техническим кремнием марки KP0 пористой углеродной основы с более мелким размером зерна на рентгеноскопических снимках деталей из силицированного графита марки СПП-0,5 обнаружены «участки светлее основного фона» (УСОФ). Указанные дефекты проявляются на обработанных поверхностях деталей в виде вспучиваний, отслоений, растрескиваний и совпадают по месту расположения с «белым» пятном на

рентгеновском снимке. При выходе такого участка на поверхность и соприкосновение с водой ощущается характерный запах ацетилена. Авторы связывают наличие УСОФ с образованием карбида и силицидов железа вследствие наличия железа в исходных компонентах, внесенного в кремний и состав пористой углеродной основы на промежуточных технологических переделах.

Таким образом, при жидкофазном силицировании пористых углеродкерамических заготовок с размером зерна менее 100 мкм важным вопросом является получение бездефектных образцов с минимальным содержанием свободного кремния.

Цель данной работы – определение влияния примесного состава кремния на появление дефектов в структуре реакционно-спеченного карбида кремния (РСКК).

### **Материалы и методы исследования**

Для изготовления пористых углеродкерамических образцов с размерами 50×50 мм применяли порошковую многокомпонентную смесь, содержащую порошки SiC (ГОСТ 26327-84), углеродный наполнитель (ГОСТ 7885-86) и синтетическое связующее (ГОСТ 18694-2017). Средний размер зерна порошковой многокомпонентной смеси не превышал 100 мкм.

Порошковую многокомпонентную смесь прессовали на гидравлическом прессе при температуре не ниже 150 °С и усилии, обеспечивающим максимальное уплотнение образцов. Пиролиз полученных образцов проводили при температуре не ниже не ниже 800 °С. Кусковой кремний измельчали на щековой дробилке до размеров не более

20×20 мм. Процесс силицирования пористых углеродкарбидокремниевых образцов проводили в вакуумной печи методом «дождевания» при температуре не ниже 1500 °С.

Данный способ силицирования предусматривает отдельный нагрев кускового кремния и пиролизованых образцов. Габаритные размеры полученных образцов из реакционно-спеченного карбида кремния следующие: диаметр  $\varnothing = 51,0 \pm 0,5$  мм, высота  $h = 50,0 \pm 0,4$  мм.

Массовую долю примесей в кремнии определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) на настольном спектрометре.

Пробы взвешивали на прецизионных весах, погрешность которых достаточно мала, чтобы ею пренебречь. Навески проб массой 0,2 г растворяли в смеси  $\text{HF}:\text{HNO}_3$  соотношением 10:2,5 в микроволновой системе в герметично закрытых автоклавах.

Далее полученные растворы количественно переносили в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводили до метки бидистиллированной водой, затем разбавляли до необходимой концентрации 0,1 г/л.

Для определения массовой доли элементов использовали следующие рабочие параметры: мощность плазмы – 1,2 кВт, расход плазмообразующего потока газа – 12 л/мин, расход газа, подаваемого на распылитель – 0,7 л/мин. Газ – аргон ВЧ 99,998 % об.

При построении градуировочных зависимостей использовали метод добавок.

Плотность образцов из реакционно-спеченного карбида кремния определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 473.4-81 на весах с точностью измерения  $\pm 0,1$  г.

Рентгенографический неразрушающий контроль образцов из реакционно-спеченного карбида кремния проводился на лабораторном рентгеновском аппарате.

Исследование микроструктуры, а также электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА) образцов проводили на растровом электронном микроскопе, оснащенный энергодисперсионным спектрометром, при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 400 пА. Определение локального химического состава образца выполнено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015. Проведение анализа и обработку данных осуществляли с применением специализированного программного обеспечения.

Рентгенофазовый анализ выполнен с применением лабораторного дифрактометра в монохроматическом  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) в диапазоне  $10\text{--}80^\circ/2\theta$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0,016^\circ$  и выдержкой 40 с. Далее проводилась расшифровка дифрактограмм с помощью специализированной программы.

### **Результаты и их обсуждение**

Силицирование пористых углеродкерамических образцов проводили с применением технического кремния марки КР00 Поставок 1 и 2 и предварительно очищенного кремния Поставки № 3. Согласно ГОСТ 2169-69 массовая доля определяемых примесей в составе кремния марки КР00 строго регламентирована и составляет, не более, масс. %: Fe – 0,4, Al – 0,3, Са – 0,4, при этом содержание определяемых примесей не превышает 1,0 масс.% (таблица 1).

Проведенный элементный анализ технического кремния марки КР00 поставок 1 и 2 показал, что в обоих случаях суммарное количество определяемых примесей значительно превышает предельно допустимое содержание примесей равное 1,0 масс.% (таблица 1). Содержание Fe и Al в обеих партиях также не соответствует заявленным в ГОСТ 2169-69 значениям по соответствующим элементам. Таким образом, данный технический кремний соответствует по примесному составу маркам КР2 в случае поставки 1 или даже КР3 в случае поставки 2.

Важно отметить, что содержание определяемых примесей, по всей видимости, может быть еще выше, так как визуальный анализ проб кускового кремния марки КР00 показал, что в его составе присутствуют шлаковые включения серо-зеленого цвета, занимающие до (10–20)% от общего объема некоторых кусков кремния. Элементный анализ данных включений показал, что основными элементами являются Са – 40,2 масс.%, Si – 35,3 масс.%, Al – 16,2 масс.%. Содержание остальных примесей по каждому из элементов (Ba, Sr, K, Fe, Ti) не превышает 3,5 масс. %.

*Таблица 1*

**Сравнение примесных составов технического кремния марки КР00 Поставок 1 и 2, предварительно очищенного кремния Поставки 3, технического кремния марки КР00, КР2, КР2 согласно ГОСТ 2169-69**

Кремний	Содержание примесей, масс.%			Сумма определяемых примесей, масс.%
	Al	Fe	Ca	
Поставка 1	0,37	0,94	0,29	1,60
Поставка 2	1,08	1,49	0,14	2,71

Поставка 3	0,03	0,01	-	0,04
Кремний КР00 (по ГОСТ 2169-69)	Не более 0,30	Не более 0,40	Не более 0,40	Не более 1,00
Кремний КР2 (по ГОСТ 2169-69)	Не более 1,20	Не более 1,00	Не более 0,80	Не более 3,00
Кремний КР3 (по ГОСТ 2169-69)	Не более 1,50	Не более 1,50	Не более 1,50	Не более 4,00

Результаты жидкофазного силицирования пористых углерод-карбидокремниевых образцов кремнием поставок 1 и 2 показали, что в случае получения образцов из РСКК с плотностью менее  $2,90 \text{ г/см}^3$  в их структуре можно выделить 3 характерные области, переходящие от внешней поверхности образца (Зона 1 серого цвета) через промежуточную область (Зона 2 серо-зеленого цвета) к его центру (Зона 3 черного цвета).

Визуальный анализ Зон 2 и 3 показал, что данные области имеют рыхлую структуру и легко царапается металлическим напильником, при этом Зона 1 является плотной и не поддается царапанию. В зависимости от номера поставки кремния толщина Зоны 2 изменяется от долей мм (Поставка 2 с суммарным содержанием примесей 2,71 масс.%) до нескольких мм (Поставка 1 с суммарным содержанием примесей 1,60 масс.%).

В общем случае применение кремния Поставки 1 позволяет получить в большинстве случаев образцы из РСКК с плотностью  $(3,00 \pm 0,05) \text{ г/см}^3$  с характерным металлическим блеском и каплями кремния на их поверхности. В отдельных случаях после проведения процесса силицирования наблюдаются дефектные образцы с недопропитанной областью черного цвета – Зона 3 (рисунок 1).

Результаты жидкофазного силицирования пористых углерод-карбидокремниевых образцов кремнием Поставки 2 показали, что образцы имеют характерный серый цвет и суммарная толщина Зоны 1 и Зоны 2 составляет не более 2–3 мм. Основной объем образца после силицирования кремнием партии 2 занимает Зона 3 черного цвета, при этом средняя плотность образцов составляет  $(2,10 \pm 0,10) \text{ г/см}^3$ .

Результаты жидкофазного силицирования пористых углерод-карбидокремниевых образцов кремнием Поставки 3 показали, что плотность образцов стабильна и составляет  $(3,02 \pm 0,05) \text{ г/см}^3$ .



Рис. 1 – Поверхность разрушения образца из РСКК с характерными областями:

1 – Зона 1 серого цвета, 2 – Зона 2 серо-зеленого цвета, 3 – Зона 3 черного цвета

Исследование микроструктуры недопропитанных образцов из РСКК, полученных пропиткой кремнием Партий 1 и 2, показало, что на границе Зоны 1 и Зоны 2 наблюдается увеличенное содержание Fe, о чем свидетельствуют результаты электронно-зондового микроанализа в данной области, приведенные на рисунке 2. Следует отметить, что в областях с увеличенным содержанием железа также в незначительных концентрациях



наблюдается алюминий. Наличие в исследуемой области такого примесного элемента, как кальций, подтвердить не удалось.

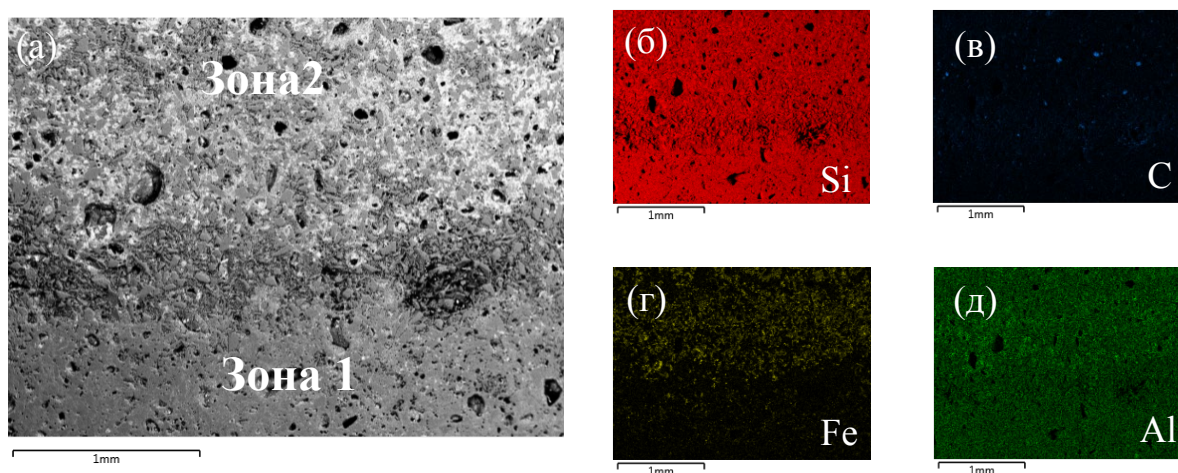


Рис. 2 – Микроструктура дефектной области образца из РСКК на границе Зоны 1 и Зоны 2: а) электронное изображение; б) карта распределения кремния; в) карта распределения углерода; г) карта распределения железа; д) карта распределения алюминия

Для идентификации образующихся фаз в Зоне 2 близ границы раздела Зоны 1 и Зоны 2 был проведен рентгенофазовый анализ (Рисунок 3). Установлено, что данная область представлена следующими соединениями: карбидом кремния –  $\text{SiC}$ , карбидом железа –  $\text{Fe}_3\text{C}$  и наиболее термостойким силицидом железа с температурой плавления  $1683\text{ }^\circ\text{C}$  –  $\text{FeSi}$ . [13].

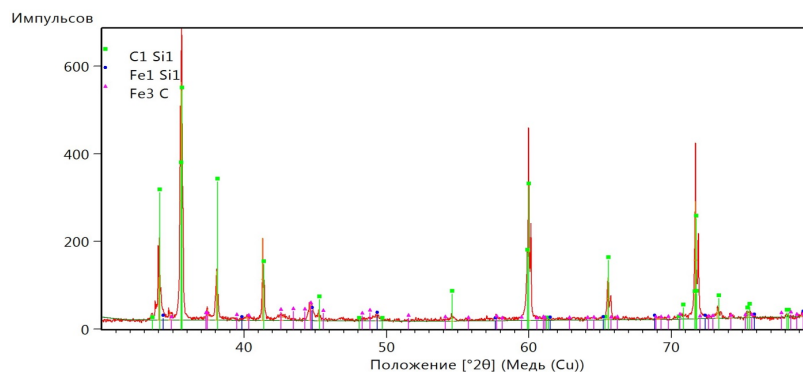
Сопоставление данных, полученных двумя перечисленными выше методами, позволяет сделать вывод о том, что Зона 1 характеризуется наличием только карбида кремния, а обнаружение железа близ границы раздела Зоны 1 и Зоны 2 свидетельствует о формировании соединений на его основе в этой области.

Важным результатом рентгеноструктурного анализа Зоны 2 является также отсутствие в ней свободного кремния, что может косвенным образом указывать на бóльшую полноту протекания реакции карбидообразования в присутствии примесей.

Наличие каких-либо соединений Al и Ca методом РФА не подтвердилось, однако при раскалывании образцов, содержащих все 3 зоны, всегда ощущается характерный запах ацетилена. Данное обстоятельство косвенным образом указывает на вероятное образование ацетиленида  $\text{CaC}_2$  в процессе силицирования в результате взаимодействия кальция с углеродом. При его взаимодействии с парами воды, содержащимися в воздухе, при комнатной температуре образуется ацетилен.

Рассмотрим более подробно образование дефекта в виде недопропитанной области. Одной из причин образования недопропитанной области (Зоны 3) в силицированных образцах является явление перекрытия пор образующимися на их стенках карбидами, в результате чего дальнейшее поступление кремния вглубь пористого углеродкерамического образца прекращается [14].

Появление дефектов в силицированных образцах в виде недопропитанных областей при пропитке техническим кремнием с повышенным содержанием Fe, вероятно, с одной стороны, обусловлено увеличенной растворимостью углерода в кремниевом расплаве и, как следствие, более интенсивным ростом карбидокремниевого слоя на стенках пор с их последующим перекрытием. По мере продвижения расплава вглубь карбонизованного пористого образца происходит его обеднение по Si с увеличением содержания примесей, прежде всего Fe и Al, и последующим образованием  $\text{SiC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{FeSi}$ .



**Рис. 3 – Результаты рентгенофазового анализа Зоны 2  
близ границы раздела Зоны 1 и Зоны 2**

С другой стороны, наличие примесей в кремниевом расплаве может, вероятно, приближать момент перекрытия пор в пористых углеродкарбидокремниевых образцах вследствие объемных изменений, вызванных образованием карбидов примесных элементов.

Теоретически оценить степень влияния процесса перекрытия пор образующимися карбидами в результате изменения объема в силицированном материале при взаимодействии 1 моля углерода с кремнием и железом можно в соответствии с выражением:

$$\varepsilon = (V_{\text{карбид}} - V_{\text{углерод}}) / V_{\text{углерод}} \times 100 \% \quad (1)$$

Если принять, что плотности Si, C, SiC, Fe<sub>3</sub>C равны соответственно  $\rho(\text{Si}) = 2,33 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho(\text{C}) = 2,25 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho(\text{SiC}) = 3,21 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho(\text{Fe}_3\text{C}) = 7,70 \text{ г/см}^3$ , атомарные и молярные массы равны  $A(\text{Si}) = 28 \text{ г/моль}$ ,  $A(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{SiC}) = 40 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{Fe}_3\text{C}) = 180 \text{ г/моль}$ , то относительное изменение объема  $\varepsilon$  для реакций образования SiC и Fe<sub>3</sub>C будут равны 134 % и 339 % соответственно. Таким образом, значение  $\varepsilon$  в случае образования Fe<sub>3</sub>C

более чем в 2,5 раза превышает соответствующее значение в случае образования SiC.

Интересно отметить, что в работе [15] были проведены термодинамические вычисления вероятностей образования соединений  $Al_4C_3$  и  $Al_4SiC_4$  в системе Si-Al-C с помощью программного пакета FactSage. Было установлено, что при температуре силицирования равной 1500 °C образование  $Al_4C_3$  и  $Al_4SiC_4$  возможно при концентрации Al в кремниевом расплаве не менее 12 % и 30 % соответственно. Значения  $\epsilon$  для  $Al_4C_3$  и  $Al_4SiC_4$  также превышают соответствующее значение для SiC и равны 283 % и 229 % соответственно. Данное обстоятельство указывает на то, что объемные изменения, связанные с возможным образованием  $Al_4C_3$  и  $Al_4SiC_4$  при силицировании углеродкерамических образцов, также могут влиять на момент перекрытия пор в пористых углеродкерамических образцах, по всей видимости, несколько в меньшей степени, чем в случае с  $Fe_3C$ . Авторы работы отмечают, что при пропитке графитовых тиглей Si-Al сплавом наблюдается их сильное разрушение, вызванное объемным расширением образующихся соединений.

Проведенные эксперименты по силицированию пористых углеродкерамических образцов кремнием Поставок 1-3 подтвердили, что площадь дефектной недопропитанной области (Зона 3) тем меньше, чем меньше содержание примесного Fe в техническом кремнии. Стоит отметить, что технический кремний марки КР-00 вполне подходит для проведения процесса силицирования пористых углеродкерамических образцов при условии его соответствия условиям ГОСТ 2169-69.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наиболее вредным примесным элементом в техническом кремнии марки КР-00, влияющим на полноту пропитки

пористых углеродкерамических образцов расплавом кремния, по всей видимости, является Fe.

Критичным содержанием Fe в техническом кремнии, предназначенном для проведения процесса силицирования пористых углеродкерамических образцов следует считать ~0,94 %, при этом технический кремний марки КР-00 вполне подходит для проведения процесса силицирования пористых углеродкерамических образцов при условии его соответствия условиям ГОСТ 2169-69.

В проведенной работе также было исследована возможность применения нескольких неразрушающих методов контроля образцов и деталей из РСКК – рентгеновский и визуально-оптический методы контроля.

Было установлено, что **визуально-оптический метод контроля образцов и деталей из реакционно-спеченного карбида является простым и чрезвычайно информативным методом, так как позволяет определять поверхностные дефекты и косвенным образом указывать на возможное наличие внутренних дефектов в виде недопропитанных областей.**

Проведение рентгеновского контроля образцов и деталей из РСКК за несколько экспозиций, позволило обнаружить как внутренние объемные дефекты в виде недопропитанных областей, так и с высокой вероятностью (95 %) обнаруживать трещины и протяженные поры. Проведенные мероприятия позволили получить бездефектные изделия из РСКК в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП ВИАМ Евдокимову С.А., Осину И.В., Прокопченко Г.М., Моисеевой Н.С.,

Дворецкову Р.М., Косариной Е.И., Суворову П.В., Житнюку С.В. за помощь в подготовке образцов, проведении рентгенофазовых исследований, определения примесного состава исходных компонентов, обсуждении результатов и ценные замечания.

### Литература

1. Сорокин О.Ю., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В.. Разработка мелкозернистого силицированного графита с улучшенными свойствами / Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 6. С. 12–16.

2. Антонова Е.С., Голубева Н.А., Келина И.Ю., Плясункова Л.А., Стахровская Т.Е., Нечепуренко А.С. Влияние фракционного состава исходных порошковых смесей и их дисперсности на физико-механические свойства реакционно-связанного карбида кремния / Новые огнеупоры. 2014. № 10. С. 37–41.

3. Гордеев С.К., Ежов А.Ю., Каримбаев Т.Д., Корчагина С.Б., Мезенцев М.А. Дисперсно-упрочненные композиции алмаз-карбид кремния – новые материалы для машиностроения / Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. № 10. С. 61–71.

4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД / Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.

5. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом / Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.

6. Оспенникова О.Г., Подъячев В.Н., Столянков Ю.В. Тугоплавкие сплавы для новой техники / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.

2016. № 10(46). URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 02.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.

7. A.J. Allen, I. Levin, S.E. Witt. Materials research and measurement needs for ceramic additive manufacturing / Journal of the American Ceramic Society. 2020. P. 6055-6069. DOI:10.1111/jace.17369.

8. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей / Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2020. № 3 (87). URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.02.2021). DOI: [dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12).

9. Румянцев В.И., Бойков С.Ю., Осмаков А.С., Фищев В.Н. Квалиметрия микроструктуры реакционно-спеченного карбида кремния / Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 12. С. 29–34.

10. Wahl G. Carbon materials –new developments for the use in high duty axial face seals / 15<sup>th</sup> International Sealing Conference. 7-8 October. 2008. University of Stuttgart. Germany. P. 24.

11. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М: Metallургия. 1977. 216 с.

12. Кошелев Ю.И., Костиков В.И., Татиевская Е.М., Телегин В.Д., Нагорный В.Г. Влияние примесей на качество силицированных графитов типа СГ-П / Адгезия расплавов и пайка материалов. 1991. Вып. 25. С. 90-94.

13. Фролов В.В. Химия: Учебное пособие для машиностроительных специальностей вузов. М. Высшая школа. 1986. 543 с.

14. Sangsuwan P. Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration / P. Sangsuwan , J. Orejas, J. E. Gatica, et al. / Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. Vol. 40. P. 5191-5198.

15. Hoseinpur A., Safarian J. Mechanisms of graphite crucible degradation in contact with Si-Al melts at high temperatures and vacuum conditions / Vacuum. 2020. Vol. 21. P. 1–12.



УДК 666.3-135

## **НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ НЕПРЕРЫВНЫМ ВОЛОКНОМ, ЧЕРЕЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРЕПРЕГИ**

А.В. Уткин<sup>1</sup>; к.х.н.; Н.И. Бакланова<sup>1</sup>; д.х.н.

Utkin Aleksei, Baklanova Natalia

[utkin@solid.nsc.ru](mailto:utkin@solid.nsc.ru), [baklanova@solid.nsc.ru](mailto:baklanova@solid.nsc.ru)

<sup>1</sup> *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*

### ***Аннотация***

Предложен новый способ получения керамоматричных композиционных материалов, армированных непрерывным волокном, основанный на пропитке жгута волокна предкерамической суспензией, формировании однонаправленных керамических лент-препрегов с последующей их выкладкой, карбонизацией и силицированием. Исследовано влияние состава предкерамических суспензий, гранулометрического состава керамических наполнителей и способа силицирования на морфологию, текстуру, пористость и механическую прочность на изгиб  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  и  $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  композитов. Разработанный подход является простым, вариативным, высокопроизводительным, легко масштабируемым и позволяет получать материалы с низкой пористостью и высокими механическими характеристиками.

### ***Ключевые слова:***

карбид кремния, диборид циркония, препреги, карбидокремниевое волокно, углеродное волокно, микроструктура, механическая прочность

### ***Abstract***

A new method for producing ceramic matrix composite materials reinforced with continuous fiber is proposed. Method is based on the impregnation of a fiber bundle with a pre-ceramic suspension followed by the formation of unidirectional ceramic prepreg belts, carbonization and siliconization. The effect of the composition of pre-ceramic suspensions, particle size distribution of ceramic fillers, and siliconization method on the morphology, texture, porosity, and bending strength of SiC<sub>f</sub>/SiC and C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC composites has been studied. The developed approach is simple, variable, high-performance, easily scalable and allows obtaining materials with low porosity and high mechanical characteristics.

### **Введение**

Интерес к керамоматричным композитам, состоящим из тугоплавкой окислительно-стойкой матрицы, армированной непрерывными керамическими или углеродными волокнами, носит постоянный и непреходящий характер во всех развитых странах мира. Анализ имеющейся научно-технической информации показывает, что основные работы ведутся по направлениям синтеза интерфейсных покрытий, разработке новых и модернизации уже известных методов формирования керамических матриц, исследованию механических свойств, определению критериев надежности материалов и способов дополнительной защиты композитов от окисления [1, 2].

Одним из наиболее реалистичных и перспективных подходов для формирования армированных керамоматричных композиционных материалов для газотурбинных двигателей является метод керамических препрегов. Это подход успешно развивается в США и уже достиг стадии коммерческой реализации. Несмотря на многочисленные предлагаемые пути решения, поставленные задачи являются исключительно

актуальными и по настоящее время полностью не решены даже в крупных зарубежных компаниях. В РФ метод, основанный на использовании керамических препрегов, не получил должного внимания и развития.

Целью настоящей работы являлась разработка способа формирования керамоматричных конструкционных композитов с матрицами на основе карбида кремния и диборида циркония, армированных непрерывным углеродным или карбидокремниевым волокном через промежуточные керамические ленты – препреги.

Для достижения поставленной цели были сформулированы ряд задач:

- разработка подходов к изготовлению устойчивых суспензий из тонких порошков карбида кремния и диборида циркония, включая разработку механохимических подходов к измельчению промышленных порошков SiC и ZrB<sub>2</sub>;
- поиск оптимальных составов устойчивых во времени керамических суспензий;
- разработка подходов к пропитке армирующих наполнителей керамическими суспензиями;
- отработка температурных режимов обработки керамических препрегов;
- изготовление модельных образцов SiC/SiC и C/SiC-ZrB<sub>2</sub>-композитов из керамических препрегов;
- исследование образцов с точки зрения микроструктуры, пористости, плотности и состава;
- определение прочности полученных материалов на изгиб при комнатной температуре.

### **Формирование лент-препрегов и композитов**

В качестве порошковых наполнителей для получения предкерамических суспензий были использованы  $ZrB_2$  ( $D_{50} = 14$  мкм, ТУ 6-09-03-46-75, ООО ПК Юмекс, Россия) и SiC GMF-15H2 ( $D_{50} = 0,86$  мкм, Pacific Rundum Co., Япония). В качестве органического связующего использовались бакелитовый лак ЛБС-1 (ГОСТ 901-78, ГК ВитаХим, Россия) и фенолформальдегидная смола СФ-010 (ГОСТ 18694-80, ПАО Уралхимпласт, Россия). В качестве армирующих материалов использовали непрерывное SiC-волокно Tyranno SA3 (Ube Industries, Япония) и высокомодульное углеродное волокно UMT430 (АО НПК Химпромминжиниринг, Россия).

Для снижения среднего размера частиц порошка  $ZrB_2$  проводили его механическое измельчение в планетарной шаровой мельнице РМ100 (Retsch, Германия), размольный стакан и мелющие тела которой были выполнены из карбида вольфрама. Средний размер частиц  $ZrB_2$  после измельчения составил  $D_{50} = 1,3$  мкм.

Предкерамические суспензии готовили с помощью механического перемешивания керамических порошковых наполнителей и раствора органической смолы в растворителе. Жгут волокна пропускали через суспензию, помещенную в контейнер с форсункой (рис. 1). Пропитанный жгут непрерывно подавался на принимающий барабан, который обеспечивал параллельную укладку волокна. После окончания пропитки полученную ленту переносили на плоскую поверхность и высушивали при комнатной температуре.

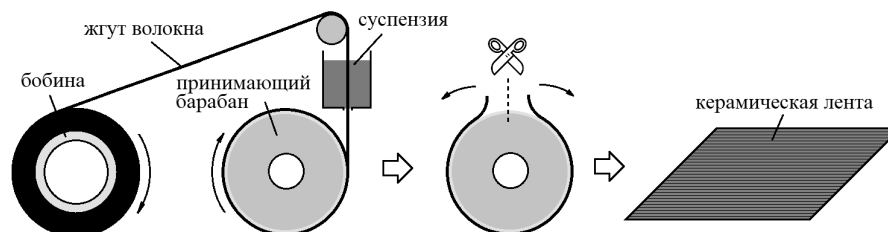


Рис. 1 – Схема непрерывной пропитки жгута волокна и формирования керамических лент-препрегов

Высушенные керамические ленты раскраивались, собирались в стопки, после чего помещались в вакуумируемый пакет, который, в свою очередь, помещали в лабораторный автоклав, и после откачивания воздуха прикладывали внешнее давление. Далее вакуумный пакет нагревали до 250-300°C и выдерживали при этой температуре в течение 30–60 мин. Для карбонизации органического связующего, образцы помещали в лабораторный кварцевый реактор, нагревали в вакууме до температуры 1000°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. После этого проводили стадию жидкофазного силицирования композитов при температуре 1500°C с использованием поликристаллического кремния (фракция 1-5 мм) в вакуумной печи СНВЭ -1,7.3.1,7/20 (ООО Призма, Россия).

### Композиты SiC<sub>f</sub>/SiC

Силицирование карбонизованных образцов SiC/SiC композитов было проведено двумя способами: парофазным методом (АО «УНИИКМ») при 1650–1800 °C и жидкофазным методом (ИХТТМ СО РАН) при 1500 °C. Результаты микроскопических исследований показали, что высокая температура, используемая при парофазном силицировании, приводит к интенсивной перекристаллизации SiC-волокна его деградации. На открытой поверхности образцов наблюдается рост крупных ограненных кристаллов карбида кремния размером до 100 мкм (рис. 2, а). С точки

зрения сохранения высоких механических характеристик композитов более перспективным является жидкофазное силицирование, проводимое при более низких температурах (рис. 2, б).

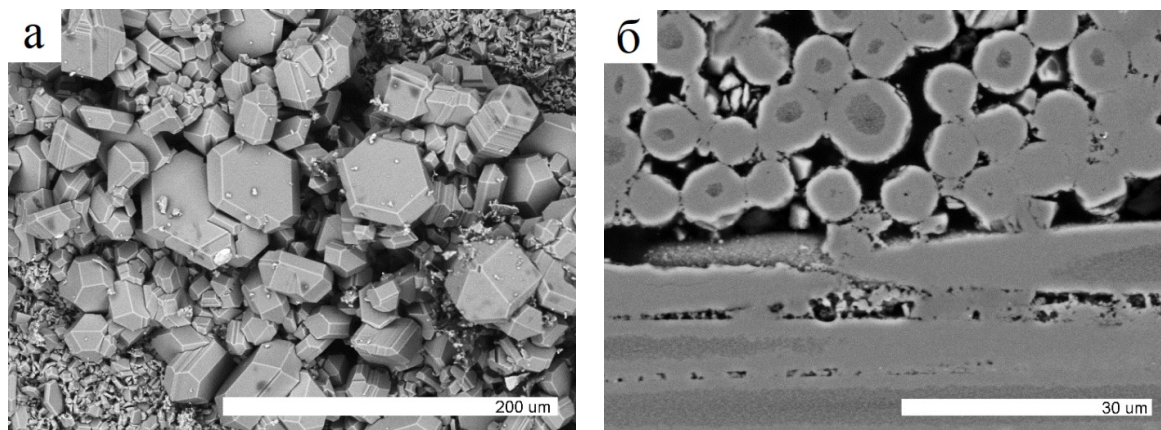


Рис. 2 – СЭМ-снимки SiC/SiC-композитов, силицированных парофазным (а) и жидкофазным (б) методом

По данным пикнометрических измерений, пористость полученных образцов достигала 25–40 %, поэтому были внесены изменения в состав исходных предкерамических суспензий. Так, введение пластификаторов позволило снизить открытую пористость композитов до 7 %, а общую – до 11 % (рис. 3, а). Модификация связующего позволила дополнительно уменьшить общую пористость до 4 %, и практически полностью устранить открытую пористость (рис. 3, б).

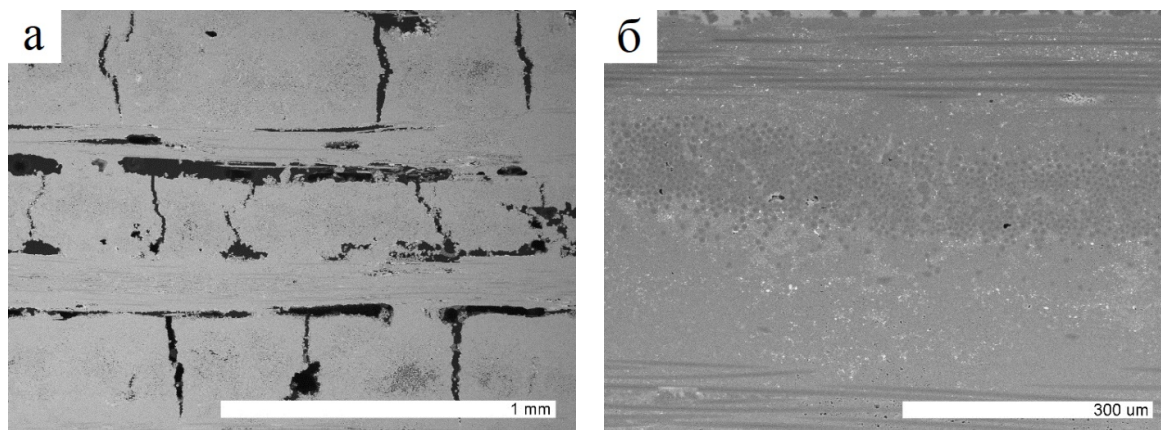


Рис. 3 – СЭМ-снимки SiC/SiC-композитов, полученных с использованием пластификаторов (а) и модифицированного связующего (б)

Механические испытания образцов на трехточечный изгиб, проведенные при комнатной температуре, показали, что механическая прочность образцов с пористостью менее 5 % достигает достаточно высоких значений (170–190 МПа). В то же время, полученные SiC<sub>f</sub>/SiC-композиты демонстрируют хрупкий характер разрушения, что, вероятно, связано с отсутствием интерфазы, которая, как известно, обеспечивает псевдопластичный характер разрушения таких материалов [3]. Формирование композитов с интерфазами из *t*-ZrO<sub>2</sub> и *h*-BN является предметом будущих исследований.

### **Композиты C/ZrB<sub>2</sub>-SiC**

Для эффективной пропитки углеродного жгута (диаметр фаламента ~7 мкм) предкерамической суспензией, размер частиц керамического наполнителя не должен превышать 1 мкм, однако средний размер частиц коммерчески доступного порошка ZrB<sub>2</sub> составляет D<sub>50</sub> = 14 мкм. Поэтому порошок ZrB<sub>2</sub> был подвергнут дополнительному измельчению в планетарной мельнице, что привело к снижению D<sub>50</sub> до 1,3 мкм.

Из данных СЭМ/ЭДС следует, что крупные частицы исходного ZrB<sub>2</sub> достаточно слабо проникают внутрь жгута углеродного волокна, и образующаяся матрица характеризуется довольно высокой общей пористостью (6,8 %) и неоднородным распределением составляющих: частицы ZrB<sub>2</sub> концентрируются преимущественно в межслоевом пространстве (рис. 4, а). Использование в качестве керамического наполнителя предварительно измельченного ZrB<sub>2</sub> улучшить микроструктурные и текстурные свойства композита (рис. 4, б): частицы измельченного ZrB<sub>2</sub> обнаруживаются не только в межслоевом

пространстве, но и внутри жгутов углеродного волокна, при этом общая пористость образцов снизилась до 3,7 %.

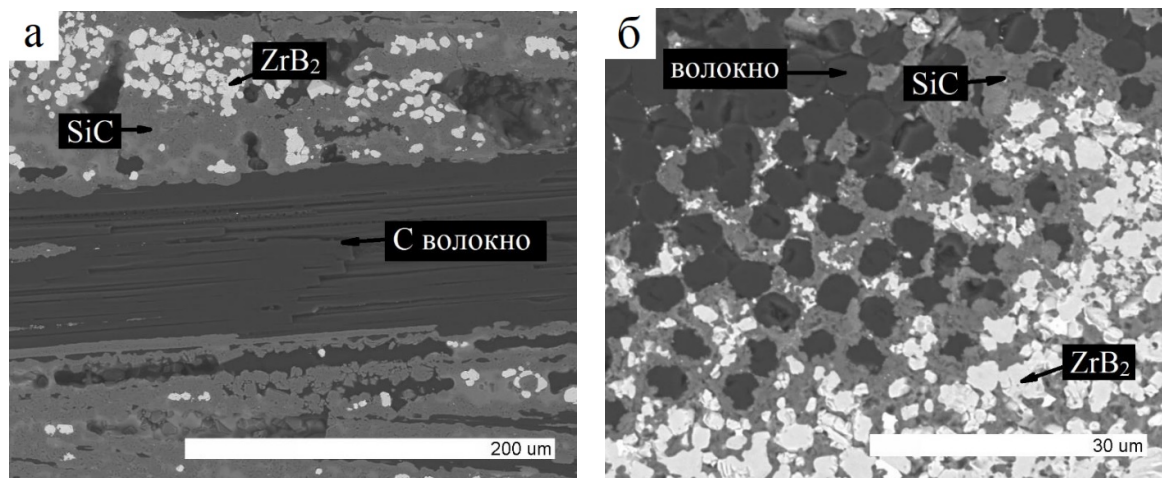


Рис. 4 – СЭМ-снимки C/ZrB<sub>2</sub>-SiC-композиатов, полученных с использованием исходного (а) и измельченного (б) ZrB<sub>2</sub>

Большинство открытых пор в полученных образцах представляли собой усадочные трещины, образовавшиеся при охлаждении из-за разности в КТР между ZrB<sub>2</sub>, SiC и углеродным волокном. Для снижения этого эффекта были получены образцы, в которых часть ZrB<sub>2</sub> наполнителя (20 и 80 об. %) была заменена на SiC, обладающий более низким КТР. По данным микроскопических и пикнометрических исследований, сформированные композиты обладали более низкой пористостью (3,5–2,9 %), которая снижалась с увеличением содержания карбида кремния (рис. 5, а, б).

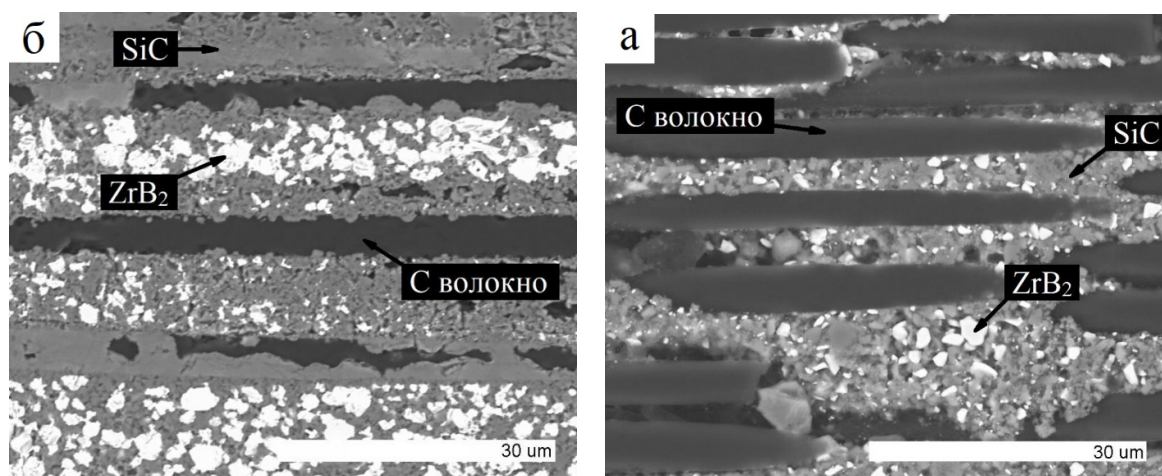




Рис. 5 – СЭМ-снимки C/ZrB<sub>2</sub>-SiC-композиатов с объемным соотношением наполнителей ZrB<sub>2</sub>:SiC = 4:1 (а) и 1:4 (б)

Испытания композитов на трехточечный изгиб показали, что максимальная прочность полученных образцов не превышает 50 МПа, что, вероятно, обусловлено наличием усадочных трещин, являющимися доминирующими источниками разрушения материала. При этом, по сравнению с SiC<sub>f</sub>/SiC-композитами, данные образцы демонстрируют псевдопластичный характер разрушения и высокие величины максимальной деформации (2–3 %).

### **Заключение**

Исследована морфология, текстура и прочность на изгиб керамических композиционных материалов, армированных непрерывным карбидокремниевым или углеродным волокном, полученных новым методом, основанным на пропитке жгута волокна предкерамическими суспензиями, формировании однонаправленных керамических лент с последующей их выкладкой, пиролизом и силицированием. Изучена морфология, пористость и механические свойства полученных композитов с керамическими матрицами и определены оптимальные с точки зрения пропитывающей способности составы суспензий. Показано, что разработанный в настоящей работе способ формирования композитов является простым, вариативным, высокопроизводительным и легко масштабируемым.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИХТТМ СО РАН № 121032500062-4.

### **Литература**

[1] Advances in High Temperature Ceramic Matrix Composites and Materials for Sustainable Development; Ceramic Transactions, Vol. CCLXIII / Под ред. Singh M. и др. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. - 2017. – 592 p.

[2] Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environments / Scripta Mater. - 2017. - V. 129. – P. 94–99.

[3] Evans A.G., Zok F.W., Davis J. The role of interfaces in fiber-reinforced brittle matrix composites / Compos Sci Technol. – 1991. – V. 42. – P. 3-24.

УДК 629.7.023.224

**РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ЗАЩИТНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ПОКРЫТИЙ И ЖАРОСТОЙКИХ ЭМАЛЕЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ  
СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ  
ОБРАБОТКЕ И ЭКСПЛУАТАЦИИ**

В.С. Денисова<sup>1</sup>, к.т.н.; О.В. Власова<sup>1</sup>; С.В. Гаврилов<sup>1</sup>;

А.В. Закалашный<sup>1</sup>; А.Б. Агарков<sup>1</sup>

Denisova Valentina Sergeevna, Vlasova Olga Viktorovna,

Gavrilov Sergei Vladimirovich, Zakalashnyi Aleksandr Vadimovich,

Agarkov Aleksandr Borisovich

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)*

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov Institute» – VIAM)*

***Аннотация***

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны защитные технологические покрытия (ЗТП), предназначенные для защиты сталей и сплавов при термомеханической обработке. Применение покрытий типа ЭВТ при термической обработке обеспечивает защиту поверхности металла от окисления, обезуглероживания, газонасыщения. При горячей и изотермической обработке давлением с использованием эффекта сверхпластичности одновременно обеспечиваются функции защиты от

окисления высокоэффективных высокотемпературных смазок, теплоизоляции, снижение усилий деформации и разделительной пленки.

В настоящее время ведутся работы по расширению номенклатуры защищаемых сплавов, совершенствованию разработанных и разработке новых защитных технологических покрытий. Так, в данной работе представлены результаты исследований по некоторым актуальным направлениям работ: ЗТП для защиты жаропрочных никелевых сплавов при термообработке, ЗТП для циркониевых сплавов в процессе горячей деформации, жаростойкое полифункциональное покрытие для защиты коррозионностойких сталей.

***Ключевые слова:***

стекло, покрытие, сплавы, термообработка, жаростойкость, структура

***Keywords:***

glass, coating, alloys, heat treatment, heat resistance, structure

**Введение**

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны защитные технологические покрытия (ЗТП), предназначенные для защиты сталей и сплавов при термомеханической обработке. Применение покрытий типа ЭВТ при термической обработке обеспечивает защиту поверхности металла от окисления, обезуглероживания, газонасыщения. При горячей и изотермической обработке давлением с использованием эффекта сверхпластичности одновременно обеспечиваются функции защиты от окисления высокоэффективных высокотемпературных смазок, теплоизоляции, снижение усилий деформации и разделительной пленки.

Удачный выбор ЗТП для процессов горячей обработки металлов давлением во многом определяет успехи при разработке новых технологий штамповки, прессования, выдавливания и др. Задача выбора и разработки

ЗТП, применяемых для обработки металлов и сплавов давлением, весьма сложная. При горячей деформации нагретая заготовка соприкасается, как правило, с более холодным инструментом. Несмотря на малую продолжительность времени контакта, происходит подстывание тонкого контактного слоя деформируемого металла. В результате сопротивление металла деформации в этой области увеличивается в 2–3 раза. Одновременно происходит разогрев контактной поверхности инструмента, снижение его твердости и прочности.

Применение защитных технологических покрытий позволяет:

– повысить коэффициент использования металла при изготовлении деталей из дорогостоящих и дефицитных сплавов в 1,5–2 раза и снизить трудоемкость механической обработки в 2–3 раза;

– реализовать прогрессивные ресурсосберегающие процессы изотермического деформирования и деформирования в состоянии сверхпластичности, обеспечив получение точных штамповок, обрабатываемых только по плоскостям сопряжения;

– решить проблему безокислительного нагрева сталей в печах с окислительной атмосферой вместо вакуумных печей и печей с инертной атмосферой;

– сократить расход электроэнергии, нейтральных газов, абразивных и режущих сверхтвердых материалов, травильных растворов;

– повысить качество поверхности, коррозионную стойкость, механические свойства, надежность деталей и изделий из металлов и сплавов;

– расширить применение в промышленности точных деформируемых заготовок и литых деталей.

В настоящее время ведутся работы по расширению номенклатуры защищаемых сплавов, совершенствованию разработанных и разработке новых защитных технологических покрытий. Так, в данной работе

представлены результаты исследований по некоторым актуальным направлениям работ: ЗТП для защиты жаропрочных никелевых сплавов при термообработке, ЗТП для циркониевых сплавов в процессе горячей деформации, жаростойкое полифункциональное покрытие для защиты коррозионностойких сталей.

### **Защитное технологическое покрытие для защиты жаропрочных никелевых сплавов при термообработке**

Необходимые механические свойства жаропрочные сплавы приобретают после проведения высокотемпературной гомогенизации, однако повышенные температуры данного процесса могут приводить к снижению окислительной стойкости и обезлегированию. Для исключения негативного влияния атмосферы печей, в которых проводится термообработка, применяются защитные покрытия. Использование технологических покрытий на основе тугоплавких стекол может защищать поверхность сплавов от окисления. Формирование покрытий происходит одновременно с нагревом заготовок.

Целью данной работы является разработка защитного покрытия для деталей из жаропрочного сплава на основе никеля. Основным требованием к разрабатываемому покрытию является сочетание относительно низкой температуры начала деформации, которая должна быть ниже температуры окисления сплава, с высокой жаростойкостью при температурах выше 1200 °С.

Стекла исследуемых систем варили в тиглях из корунда при температуре 1550–1650 °С. Композиции покрытий изготавливались путем мокрого размола компонентов на валковой мельнице, затем шликер процеживался через сито и наносился на образцы сплава с помощью краскопульта. Температура формирования покрытий совпадала с температурой термообработки сплава.

Температурный коэффициент линейного расширения и температура начала деформации определялись с помощью дилатометрии. Образцы для исследования изготавливались холодным прессованием сухих шликеров покрытий.

Микроструктура фритты и сплава после термообработки изучалась на металлографическом микроскопе.

Покрытия изготавливались на основе оксидных составов, указанных в таблице 1. Предварительный анализ защитных свойств данных композиций проводился с помощью визуальной оценки качества покрытия после термообработки.

Таблица 1

Оксидный состав и свойства исследуемых композиций

№	Оксидный состав покрытия	Качество покрытия после термообработки	Температура начала деформации, $T_{н.д.}$ , °С	ТКЛР, $\cdot 10^6$ , 1/°С
1	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>	Покрытие блестящее, плотное, скол покрытия 90 %, металл светлый	625	4,01
2	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HfO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>	Разрушение покрытия, сильное окисление образца, образование язв	740	3,50
3	SiO <sub>2</sub> , CaO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , BaO	Частичное разрушение покрытия, окисление образца	740	3,33
4	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, TiO <sub>2</sub> , CaO	Матовое покрытие, отслаивание, окисление металла	750	3,89
5	SiO <sub>2</sub> , MgO, Pb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO	Разрушение покрытия, сильное окисление образца	690	4,42

Система  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  была выбрана за основу для дальнейших испытаний, так как показала наилучшие характеристики. В состав этого стекла вводили оксид бария взамен оксида кремния. Данная замена привела к формированию в структуре стекла групп  $[\text{BO}_4]$ , которые участвуют в построении решетки стекла. На рисунке 1 приведены полученные композиции стекла в системе  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ .

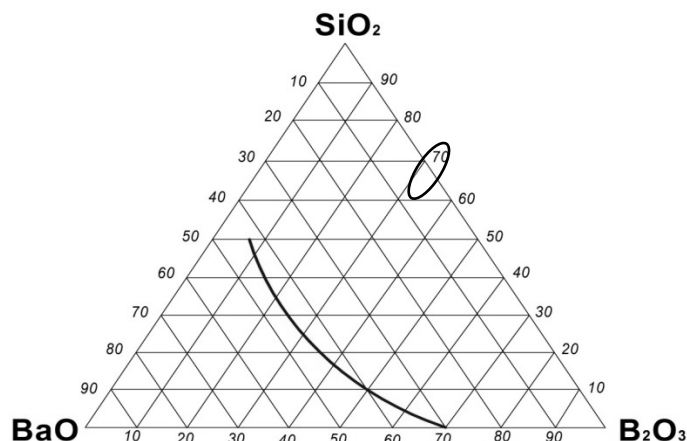


Рис. 1 – Диаграмма состояния системы  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ : область – синтезированные составы, сплошная линия – область ликвидации

Выявлено, что при добавлении в состав стекла  $\text{BaO}$  повышается основность системы, соответственно происходит превращение  $[\text{BO}_3] \rightarrow [\text{BO}_4]$  и встраивание его в кремнекислородный каркас.

Различная степень кислотности-основности достигалась путем замены  $\text{SiO}_2$  на  $\text{BaO}$  в пределах соотношений:

$$K = \frac{\text{BaO}}{\text{B}_2\text{O}_3} = 0; 0,25; 0,5; 0,75; \sim 1,0$$

Установлено, что с увеличением данного соотношения,  $T_{\text{н.д.}}$  и ТКЛР изменяют свое значение с образованием точек перегиба на графиках зависимостей при отношении  $\frac{\text{BaO}}{\text{B}_2\text{O}_3} = 0,5$  (рис. 2). Такое поведение кривых можно объяснить изменением координационного состояния бора.



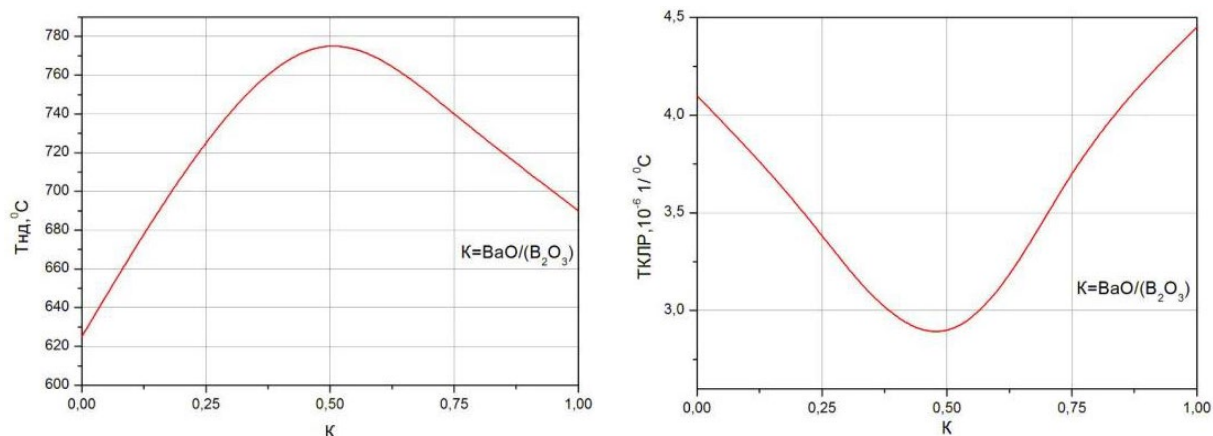


Рис. 2 – Зависимость  $T_{нд}$  и ТКЛР от кислородного числа стекол синтезированных составов

В пределах соотношения  $\frac{BaO}{B_2O_3} \approx 0 \div 0,5$  наблюдается рост  $T_{нд}$ , а последующее увеличение отношения ( $\frac{BaO}{B_2O_3} > 0,5$ ) сопровождается снижением значений  $T_{нд}$ . Вероятно, большее количество бора переходит в четверную координацию, что способствует образованию более крепких ионных связей. Понижение значения  $T_{нд}$  у более основных композиций стекла можно объяснить увеличением количества модифицирующих ионов  $Ba^{2+}$ , который ослабляет структуру стекла [1, 2]. Ход кривой ТКЛР изменяется соответственно кривой  $T_{нд}$ .

Таким образом, оптимальным составом исходного стекла является системы  $SiO_2-B_2O_3-ZrO_2$  с соотношением  $\frac{BaO}{B_2O_3} = 0,5$ .

На основе синтезированных фритт были приготовлены покрытия состава фритта + модификатор  $Me_2O_3$ .

Развитие высокотемпературной газовой коррозии поверхности сплава и структурные изменения, происходящие при нагреве, можно наблюдать на микрофотографиях образцов (рис. 3, а, б). Применение

покрытия синтезированного состава при отношении  $\frac{BaO}{B_2O_3} = 0,5$  практически полностью исключает окисление и обезлегирование сплава, структура поверхностной зоны аналогична структуре сердцевины.

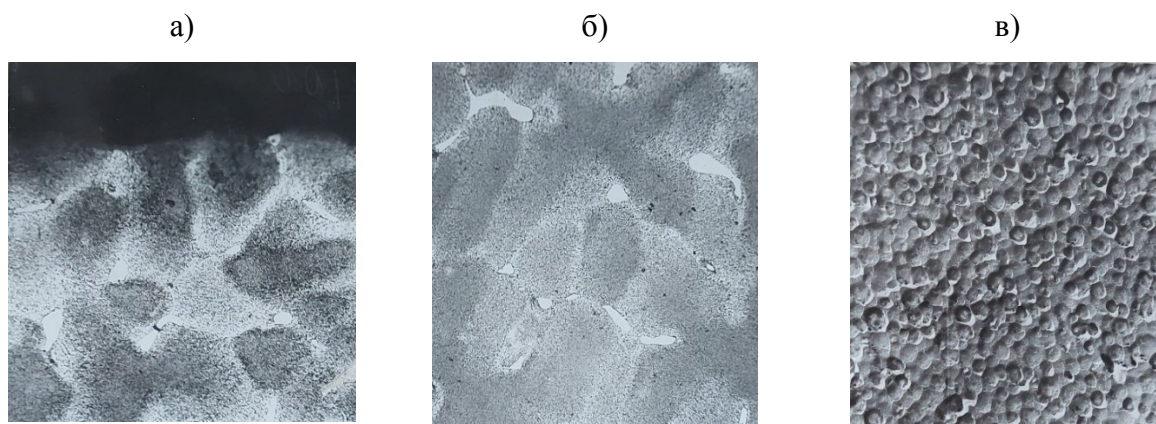


Рис. 3 – Микроструктура образцов: а – сплава после термообработки при температуре выше 1200 °С в среде аргона с покрытием, поверхностная зона; б – сплава после термообработки при температуре выше 1200 °С в среде аргона с покрытием, сердцевина сплава; в – фритты

На микрофотографии образца хорошо видна структура исследуемого стекла с характерной картиной расслаивания (рис. 3, в). Образец имеет неоднородное строение, каплеобразный вид неоднородностей примерно одинакового размера говорит об их ликвационной природе. Эти области после травления оказались выступающими над поверхностью, очевидно, они обогащены  $SiO_2$ . Предположительно в каплях содержится преимущественно стеклофаза с более упорядоченной структурой, и состав стеклофазы приближается к составу кристаллических соединений, которые могут выделиться из этого стекла.

### **Защитное технологическое покрытие для циркониевых сплавов в процессе горячей деформации**

Цирконий и его сплавы успешно применяются в различных отраслях промышленности, поскольку характеризуются высокой пластичностью, износоустойчивостью, теплопроводностью, жаростойкостью, высокой коррозионной стойкостью.

Неотъемлемой частью технологии производства полуфабрикатов циркониевых сплавов является нагрев. Проводить высокотемпературную термообработку циркониевых сплавов необходимо в вакуумных печах, либо в печах с инертной атмосферой, поскольку цирконий и его сплавы являются геттерными материалами (активно вступают в реакцию с кислородом на воздухе).

Кислород взаимодействует с циркониевыми сплавами, начиная с 780 °С, образуется оксидная пленка и зона под пленкой, обогащенная кислородом, в результате чего наблюдается резкое снижение пластичности. Установлено, что разрушение пленки происходит из-за фазового перехода решетки ГПУ в решетку ОЦК, несоответствие объемных факторов этих фаз приводит к изменению размеров изделий и деформации оксидных пленок. При этом цирконий имеет пониженную прочность, что приводит к появлению трещин.

Известно, что защитные технологические покрытия (ЗТП) эффективно защищают поверхность металлических изделий при термической обработке от окисления, газонасыщения, что позволяет их термообрабатывать в печах с воздушной атмосферой. Актуальной является разработка ЗТП для защиты циркониевых сплавов, которое обеспечивает эффективную защиту от окисления и газонасыщения, а также обладающее температурой формирования, совмещенной с технологическим режимом нагрева.

Таким образом, целью работ являлась разработка и исследование структуры и защитного действия защитных технологических покрытий на основе стекол систем  $K_2O-BaO-SiO_2$  и  $Na_2O-BaO-SiO_2$ , содержащих

модифицирующие добавки. В работе применена относительно несложная шликерно-обжиговая технология получения покрытия.

В качестве объекта исследования использовали циркониевые сплавы.

Для исследования физико-химических свойств покрытий были подготовлены сухие шликеры, из которых прессовались образцы для проведения дилатометрического анализа и исследования растекаемости по ГОСТ Р 50045-92. Результат формирования ЗТП оценивали визуально-оптически, критерием оценки является отсутствие дефектов.

Оценка глубины газонасыщенного слоя произведена путем определения микротвердости в поперечном сечении образцов от поверхности вглубь циркониевых сплавов без покрытия и с защитным технологическим покрытием.

Количественную оценку защитных свойств исследуемых покрытий определяли по изменению массы циркониевых образцов, покрытых эмалью и без покрытия при нагреве в печи при температуре нагрева под деформацию и выдержках от 0,5 до 5 часов.

Исследуемые покрытия наносили на образцы методом окунания, сушили на воздухе в течение 1 часа и обжигали при температуре, которая совмещается с температурным режимом нагрева под термообработку в зависимости от размеров заготовки – чем больше, тем температура должна быть выше, и выдерживали в печи.

На основе стеклообразующих систем  $K_2O-BaO-SiO_2$  и  $Na_2O-BaO-SiO_2$  с модифицирующими добавками ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MoSi_2$  – термодинамически инертные по отношению к цирконию) получено 12 составов покрытий. Основанием выбора стеклообразующих систем является хорошая изученность, отсутствие в составе элементов с большим сечением поглощения тепловых нейтронов, соответствие температурных интервалов образования эвтектик с температурами пластической

деформации материала. Различие между составами заключалось в соотношении компонентов стекла и добавок.

Установлено, что наилучшими свойствами обладают композиции с добавкой  $\text{MoSi}_2$ . Данные составы имели маркировку 7, 9 и 11. После нанесения данных композиций на исследуемые сплав и термообработки установлено, что покрытия сплошные, без дефектов, имеют стекловидно-матовую поверхность.

Целью работы является создание ЗТП, используемого при термической обработке, в связи с чем требуется изучение таких характеристик, как растекаемость, ТКЛР. Проведение дилатометрических исследований композиций с маркировкой 7, 9, 11 позволяет определить температуру формирования исследуемых композиций ЗТП на сплавах. Температура формирования ЗТП должна превышать температуру стеклования основы покрытия на 50–150 °С. Одним из основных свойств исследуемых покрытий является термическое расширение, ТКЛР покрытий должен быть близок к ТКЛР защищаемого металла.

Результаты дилатометрических исследований представлены на рисунке 4 и в таблице 2.

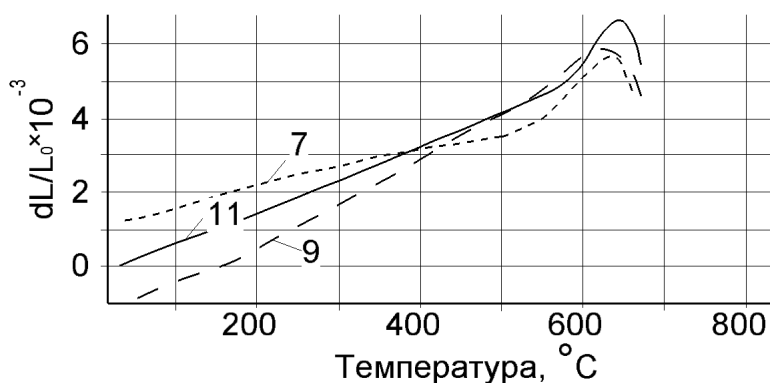


Рис. 4 – Дилатометрические кривые покрытий

Таблица 2

Характеристики исследуемых составов покрытий

№ состава	Температура стеклования (°С)	Температура начала размягчения (°С)	ТКЛР в диапазоне температур 20–800 °С ( $\alpha \times 10^6$ , 1/К)
7	589,0	643,6	8,34
9	557,2	628,4	7,95
11	569,3	635,7	8,11

Испытания на растекаемость покрытий проводились при температурах 650, 750, 850 °С. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты растекаемости исследуемых составов покрытий

№ состава	Температура, °С	Среднее значение показателя растекаемости
7	650	0,736
	750	0,739
	850	0,742
9	650	0,592
	750	0,607
	850	0,634
11	650	1,028
	750	1,037
	850	1,050

Отмечено, что в диапазоне температур испытаний 650–850 °С образцы покрытия с маркировкой 7 демонстрируют близкие значения показателя растекаемости (0,736-0,742), что указывает на возможность

проведения процессов пластической деформации циркониевых сплавов в диапазоне температур 650–850 °С при стабильном значении свойств, а также использовать данное покрытие для сплавов, обрабатываемых при нижней и верхней температурных границах. В связи с получением положительного результата дальнейшие испытания проводились на образцах с покрытием с маркировкой 7 на основе стеклообразующих систем  $K_2O-BaO-SiO_2$  и  $Na_2O-BaO-SiO_2$ , содержащим модифицирующие добавки.

Одним из свойств, свидетельствующим о высоком уровне защитного действия технологических покрытий, является распределение микротвердости в поперечном сечении образца. Если в качестве критерия оценки степени газонасыщения сплава принять протяженность зоны повышенной твердости, то из графиков на рисунке 5 следует, что величина зоны повышенной твердости в 3–4 раза больше у образцов сплава без покрытия, чем у сплава с покрытием после отжига на воздухе. Более равномерное распределение микротвердости может свидетельствовать о меньшем газонасыщении образца с защитно-технологическим покрытием при нагреве под деформацию.

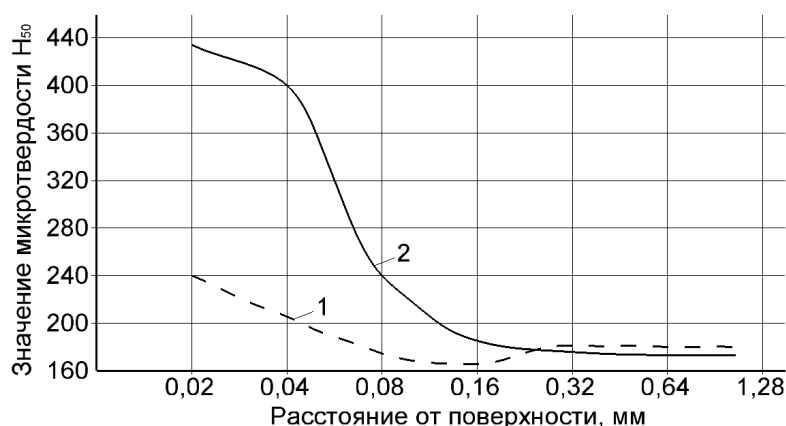


Рис. 5 – Изменение микротвердости по сечению образца:

1 – с покрытием, 2 – без покрытия

В результате опробования покрытия с маркировкой 7 установлено, что после горячей прокатки заготовок циркониевого сплава без ЗТП микротвердость на глубине 0,45 мм от поверхности превышала 2500 МПа, с покрытием микротвердость на глубине 0,02 мм от поверхности составляла 2100 МПа. Применение покрытия с маркировкой 7 при нагреве циркониевых сплавов снижает концентрацию  $O_2$  в поверхностных слоях в 20–30 раз. Таким образом, эффективность защитного действия исследуемого покрытия заметно проявляется в снижении микротвердости поверхностных слоев на заготовках исследуемых циркониевых сплавов после комплексных нагревов при прокатке и последующей термообработке.

Высокое содержание в составе ЗТП оксидов щелочных металлов, а также увеличение температуры и длительности нагрева способствует более активному переносу элементов внедрения, в том числе, кислорода, из ЗТП в структуру циркониевых сплавов, что приводит к увеличению микротвердости.

В результате окисления циркониевых сплавов кислородом воздуха в ходе высокотемпературного нагрева увеличивается масса образцов ввиду диффузии кислорода через слой расплава покрытия. При высокотемпературном нагреве, помимо окисления металла, происходит улетучивание компонентов покрытия. С целью наиболее корректной оценки изменения массы образца параллельно с образцами циркониевых сплавов нагревали керамический образец, имеющий постоянную массу в процессе нагрева, с нанесенным покрытием исследуемой композиции.

Установлено, что улетучивание компонентов покрытия при нагреве и выдержке от 0,5 до 5 часов составляет 5–7%, таким образом, величиной улетучивания компонентов покрытия можно пренебречь при определении окисляемости образцов циркониевых сплавов с исследуемым покрытием.



Результаты определения окисляемости образцов с покрытием и без него представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты окисляемости образцов

Покрытие, сплав	Привес, г/м <sup>2</sup>				
	0,5 ч	1 ч	2 ч	3 ч	5 ч
Сплав 1 с покрытием	0,20	0,28	0,31	0,36	0,39
Сплав 1 без покрытия	650	179	398	690	1620
Сплав 2 с покрытием	0,20	0,25	0,27	0,34	0,41
Сплав 2 без покрытия	52	141	349	747	1534

Таким образом, применение защитного технологического покрытия на основе силикатных стекол систем  $K_2O-BaO-SiO_2$  и  $Na_2O-BaO-SiO_2$  позволяет уменьшить привес циркониевых сплавов при нагреве. Эффект от защитного действия покрытия особенно очевиден при переходе на крупногабаритные изделия.

### **Жаростойкое полифункциональное покрытие для защиты коррозионностойких сталей**

Высокотемпературная газовая коррозия никелевых сплавов и сталей сопровождается образованием окалины, состоящей из фаз переменного состава, а также участков внутреннего окисления в подокалинных слоях. Происходит обезлегирование сплавов и обезуглероживание сталей. Данные процессы влекут за собой изменение химического состава, приводящего к ухудшению механических и эксплуатационных свойств материалов. При окислении сплавов и сталей происходит разрушение и отслаивание образующихся оксидных пленок, деформация поверхностных слоев, развитие микрорельефа поверхности в виде шероховатостей, коррозионно-эрозионных питтингов и каверн, что в свою очередь, увеличивает эрозионное разрушение материалов.

Защита сталей и сплавов от высокотемпературной газовой коррозии с помощью жаростойких покрытий чаще всего является единственно возможным способом реализации их жаропрочных характеристик и функциональных свойств. Для реализации этих целей широко применяются силикатные стеклоэмалевые, стеклокерамические и стеклокристаллические покрытия.

Так, для защиты сплавов от газовой коррозии в ВИАМ разработано жаростойкое стеклокерамическое покрытие ЭВ-300-60М. Эмалевое покрытие представляет собой силикатное стекло, которое характеризуется объемной микрокристаллизацией в аморфной матричной структуре. Эмаль ЭВ-300-60М обладает высокой жаростойкостью при температурах 850–900 °С, термостойкостью, а также имеет широкий интервал размягчения и высокую адгезию к защищаемой поверхности. Однако, несмотря на все достоинства покрытия марки ЭВ-30-60М, существует трудности в процессе синтеза тугоплавкой стекло-фритты. Кроме того покрытие содержит в своем составе окрашивающие компоненты.

На сегодняшний день в ВИАМ активно ведутся работы по усовершенствованию жаростойкой эмали ЭВ-300-60М. Разработка фритты, не имеющей в своем составе окрашивающих компонентов при этом обладающей достаточной тугоплавкостью для применения в качестве основы жаростойких эмалей для защиты коррозионностойких сталей при температурах до 900°С позволит производить ее синтез в промышленных условиях в периодических печах.

В настоящее время, в рамках научно-исследовательских работ, проводимых в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, установлен состав, режим варки и выработки фритты, а также температурно-временные интервалы обжига для получения жаростойкого полифункционального покрытия для защиты коррозионностойких сталей, не уступающего по свойствам серийным жаростойким эмалям типа ЭВ-300-60М. Определен

ряд технологических параметров, которые обеспечивают получение бесцветного стекла с требуемыми свойствами. Температура обжига перспективного состава не превышает 1110 °С, рабочая температура – до 900 °С, значение плотности в интервале  $\rho = 3,4\text{--}3,6 \text{ г/см}^3$ , ТКЛР  $8,37 \times 10^{-6} \text{ 1/К}$ . В отличие от аналога ЭВ-300-60М, разработанная фритта не имеет в своем составе красящих добавок, что делает ее более технологичной и открывает возможность ее получения, как в лабораторных условиях, так и в условиях промышленного производства в многотоннажных печах. Помимо этого, путем введения модифицирующих добавок могут быть улучшены технологические (седиментационная устойчивость, растекаемость, смачиваемость) и эксплуатационные (жаростойкость, термостойкость) свойства жаростойкого покрытия.

### **Выводы**

Разработано и исследовано защитное технологическое покрытие на основе стекла (фритты) системы  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZrO}_2$  с высокими защитными свойствами для защиты жаропрочного никелевого сплава при рабочих температурах выше 1200 °С. Эффективность защитного действия покрытия обеспечивается образованием групп  $\text{VO}_4$  в структуре стекла, которые участвуют в формировании структурного каркаса. Ликвационная структура фритты состоит из двух стеклофаз: более легкоплавкая матрица содержит распределенные в ней каплеобразные неоднородности, обогащенные кремнеземом, что объясняет устойчивость и стабильность стекла при рабочих температурах.

Разработано и исследовано защитное технологическое покрытие, предохраняющее поверхность заготовок от окисления и способное увеличивать ресурс деформационной способности заготовок из сплавов циркония. Разработанное покрытие характеризуется температурой формирования, близкой к температуре нагрева циркониевых сплавов под

деформацию. Применение ЗТП позволяет уменьшить привес образцов циркониевых сплавов по сравнению с образцами сплавов без покрытия. Установлено, что защитное технологическое покрытие на основе силикатных стекол систем  $K_2O-BaO-SiO_2$  и  $Na_2O-BaO-SiO_2$  может служить эффективным средством защиты циркониевых сплавов от окисления и газонасыщения при высокотемпературном нагреве.

Разработан и исследован состав стекла, который является основой для жаростойкого полифункционального покрытия, не уступающего по свойствам жаростойким эмалям типа ЭВ-300-60М, но не имеющий в своем составе красящих добавок, что указывает на его технологичность. Полученный состав перспективен для дальнейшего модифицирования с целью улучшения его технологических и эксплуатационных свойств.

### **Литература**

1. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойства // Л.: Наука. 1988. 198 с.
2. Попов Н.Н, Анисимова И.В. Влияние химического состава на защитное действие стеклопокрытий при высокотемпературном нагреве жаропрочных сплавов // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Л.: Наука, 1977. С. 289–295.

УДК 541.182.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА СЛАБОАГЛОМЕРИРОВАННЫХ  
НАНОПОРОШКОВ ZnSe С ПОМОЩЬЮ МОЩНОГО  
ВОЛОКОННОГО ЛАЗЕРА**

В.В. Осипов, чл.-корр. РАН; В.В. Платонов, к.ф.-м.н.;

Е.В. Тихонов<sup>1</sup>; В.В. Лисенков<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.

**INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS OF WEAKLY  
AGGLOMERATED ZnSe NANOPOWDERS BY MEANS  
OF A HIGH-POWER FIBER LASER**

Osipov Vladimir Vasilievich<sup>1</sup>, Platonov Vyacheslav Vladimirovich<sup>1</sup>,

Tikhonov Egor Vladimirovich<sup>1</sup>, Lisenkov Vasily Viktorovich<sup>1</sup>

osipov@iep.uran.ru [platonov@iep.uran.ru](mailto:platonov@iep.uran.ru),  
[tikhonov@iep.uran.ru](mailto:tikhonov@iep.uran.ru), [lisenkov@iep.uran.ru](mailto:lisenkov@iep.uran.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН)*

<sup>1</sup>*Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*

***Аннотация***

Исследованы особенности получения нанопорошков селенида цинка (ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe) путём испарения мишени из этого материала излучением мощного волоконного иттербиевого лазера с последующей конденсацией паров в атмосфере аргона. Изучены основные свойства полученных наночастиц.

### ***Реферат***

Исследовано получение нанопорошков ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe методом испарения мишеней этих составов с помощью волоконного иттербиевого лазера ( $\lambda = 1,065$  нм) с последующей конденсацией паров в инертном газе. Показано, что высокая пористость исходной мишени способствует оптическому разрушению и испарению прозрачного ZnSe излучением с интенсивностью  $I \sim 1$  МВт/см<sup>2</sup>. Испарение мишени периодическими импульсами излучения длительностью 120 мкс позволило снизить разбрызгивание капель расплава. При средней мощности излучения 300 Вт производительность получения нанопорошков равна  $\approx 100$  г/час. Наночастицы имеют слабую агломерацию, но их форма и размеры зависят от условий получения. В случае аргона атмосферного давления образуются частицы в виде многогранников со средним размером 18 нм. Полученные нанопорошки одновременно содержат в себе кубическую и гексагональную фазы.

### ***Ключевые слова:***

лазерная абляция, газофазный метод синтеза наночастиц, волоконный иттербиевый лазер, селенид цинка

### ***Annotation***

The features of obtaining zinc selenide nanopowders (ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe) by evaporation of a target from this material by means of radiation of the powerful fiber ytterbium laser followed by vapor condensation in the argon atmosphere are investigated. The main properties of the obtained nanoparticles have been studied.

### ***Keywords:***

laser ablation, gas-phase nanoparticle synthesis, ytterbium fiber laser, zinc selenide

## Введение

В последнее время возрос интерес к созданию керамических активных элементов Cr:ZnSe и Fe:ZnSe и для лазеров среднего ИК диапазона [1, 2]. Для изготовления таких керамик лучше всего использовать слабоагломерированные наночастицы Fe:ZnSe с размерами частиц менее 100 нм [3]. Перспективным методом получения нанопорошков с такими свойствами является лазерный способ, который заключается в испарении мишени соответствующего состава с помощью мощного лазера с последующей конденсацией паров в потоке газа. Использование квазинепрерывного CO<sub>2</sub> лазера ( $\lambda = 10,6$  мкм) с длительностью импульсов  $\approx 330$  мкс и средней мощностью излучения 500÷600 Вт и непрерывного волоконного иттербиевого лазера ( $\lambda = 1,065$  мкм) с мощностью 700Вт позволяет получать нанопорошки различных оксидов с производительностью от 2,7–350 г/час в зависимости от теплофизических и оптических свойств их материала [4]. Полученные наночастицы имеют слабую агломерацию и, как правило, сферическую форму, а их средний размер составляет 8–20 нм. Получение нанопорошков из не оксидных материалов с помощью лазеров этого типа изучено гораздо меньше. В частности, нанопорошки селенида цинка с помощью них не получали. Этот материал в виде монокристалла или поликристалла хорошего оптического качества имеет высокую прозрачность на длине волны этих лазеров, и его сложно испарить при характерной для них интенсивности излучения ( $I \sim 1$  МВт/см<sup>2</sup>). Однако при получении нанопорошка исходная мишень имеет высокую пористость. Рассеивание лазерного излучения в такой мишени может позволить достичь оптического разрушения материала и его дальнейшее испарение [5]. На этот процесс влияют длина волны излучения, спектральный коэффициент преломления материала  $n$ , размер пор и зерен в мишени. Высокий коэффициент преломления ZnSe ( $n \approx 2,48$ ) должен способствовать

рассеиванию излучения в мишени и её испарению. Целью работы является исследование воздействия излучения волоконного иттербиевого лазера на пористые мишени из ZnSe и получения с его помощью нанопорошков селенида цинка.

### **Методика исследования.**

Схематическое устройство установки для получения нанопорошков селенида цинка показано на рис. 1. В испарительную камеру (1) устанавливалась мишень (2), которая для однородной выработки вращалась и перемещалась по радиусу. Для её испарения использовался непрерывный волоконный иттербиевый лазер с номинальной мощностью 700 Вт. Его излучение фокусировалось кварцевой линзой с фокусным расстоянием 600 мм на поверхность мишени, установленную в середину перетяжки лазерного пучка. Пятно на мишени имело форму круга с диаметром 650 мкм. Из баллона (5) подавался инертный газ (Ar или He), который на входе в установку очищался в фильтре (6) от посторонних частиц. Продукты лазерной абляции (наночастицы, микронные капли и осколки мишени) вместе с потоком газа сначала попадали в циклоны (7) для улавливания частиц крупной фракции, а затем в рукавный фильтр (8), где осаждалось подавляющее число наночастиц. После дополнительной очистки фильтрами (9, 10) газ выбрасывался в воздух. Абсолютное давление газа в испарительной камере регулировалось в диапазоне 100÷300 кПа с помощью редукторов (11) и дросселя (12), его расход измерялся ротаметром (13). При накоплении нанопорошка на поверхности рукава давление газа в камере увеличивалось на 10÷15 кПа, после чего он очищался.

Для изготовления мишеней использовались микропорошки селенида цинка (квалификация «Ч для оптической керамики») с размерами частиц в диапазоне 0,3÷20 мкм, которые прессовались в цилиндрические компакты



и спекались в атмосфере водорода при температуре 930 °С в течение 6 часов. Приготовленные мишени имели плотность  $\approx 70\%$  от теоретической плотности селенида цинка и состояли из плохо припеченных друг к другу зерен. Мишени из Cu:ZnSe и Fe:ZnSe изготавливались из механической смеси микропорошка ZnSe с порошками соответствующих селенидов.

Полученные нанопорошки исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра D8 DISCOVER в излучении Cu ( $K\alpha_{1,2}$ ,  $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ). Морфология наночастиц изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100, а их удельная поверхность измерялась полученным прибором TriStar 3000 V6.03A согласно БЭТ-методу. Элементный анализ исходных мишеней и нанопорошков выполнялся эмиссионно-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) на спектрометре Optima 2100.

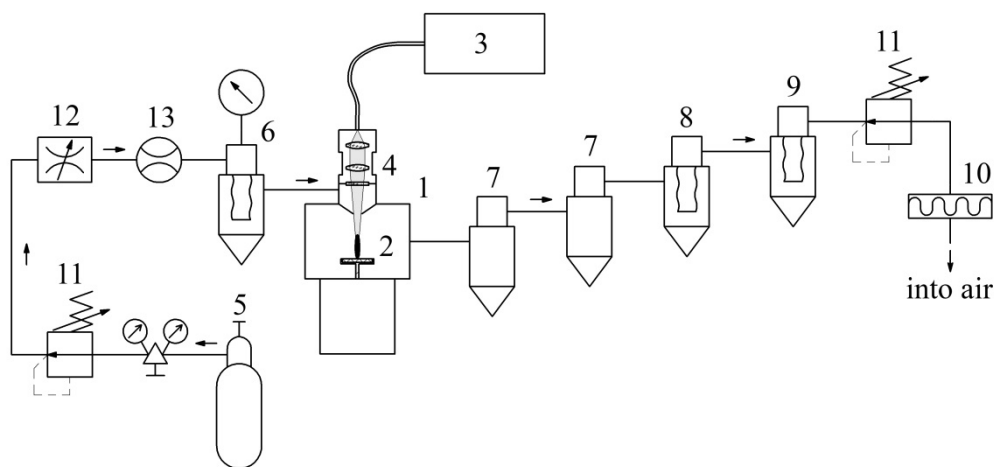


Рис. 1 – Схема устройства экспериментальной установки для получения нанопорошков селенида цинка с помощью волоконного иттербиевого лазера

Исследование воздействия одиночных прямоугольных импульсов сфокусированного излучения волоконного лазера на пористые мишени из чистого ZnSe производились на воздухе. Возникающий при этом лазерный факел фотографировался с помощью фотоаппарата Canon 350D, а его

свечение регистрировалось фотоэлементом ФЭК-22-СПУ-М. Для измерения формы лазерного импульса использовался pin-фотодиод SFN2500FA. Диаметр лазерного пятна на мишени при фокусе линзы 400 мм составлял 430 мкм. Подробно этот стенд описан в [5].

Для расчета рассеивания лазерного излучения в пористой мишени ZnSe использовалась математическая модель [6], в которой численно решается уравнение Гельмгольца для электрической составляющей электромагнитной волны, распространяющейся в двухмерной оптически неоднородной среде. Расчетная область была заполнена круглыми монокристаллическими частицами с диаметрами  $0,55 \div 4,6$  мкм, а промежутки между ними воздухом (рис. 2, а). Для сравнения с ранее полученными результатами форма и размеры области, расположение в ней частиц, плотность их упаковки (50 %) были такими же, как в [6].

### **Результаты экспериментов и их обсуждение.**

Вначале были проведены расчеты рассеивания сфокусированного излучения иттербиевого лазера с интенсивностью  $I_{\text{ит}} = 0,46 \text{ МВт/см}^2$  в пористой мишени из микрочастиц ZnSe. Как и следовало ожидать, интерференция падающего лазерного излучения с излучением, преломленным и отраженным границами частиц, приводит к сложной картине распределения интенсивности излучения. Это хорошо видно на рис. 2б, где показано распределение интенсивности рассеянного излучения с длиной волны  $\lambda = 1064,5 \text{ нм}$  в верхней части расчетной области. В некоторых местах оно концентрируется, и его интенсивность превышает интенсивность падающего на мишень излучения. Из-за высокого показателя преломления ZnSe излучения места с наибольшей концентрацией излучения сосредоточены в приповерхностном слое толщиной всего  $10 \div 15$  мкм. В месте максимальной концентрации интенсивность излучения достигла величины  $7,5 \text{ МВт/см}^2$ . Далее, по мере

распространения вглубь мишени интенсивность рассеянного излучения в целом снижается.

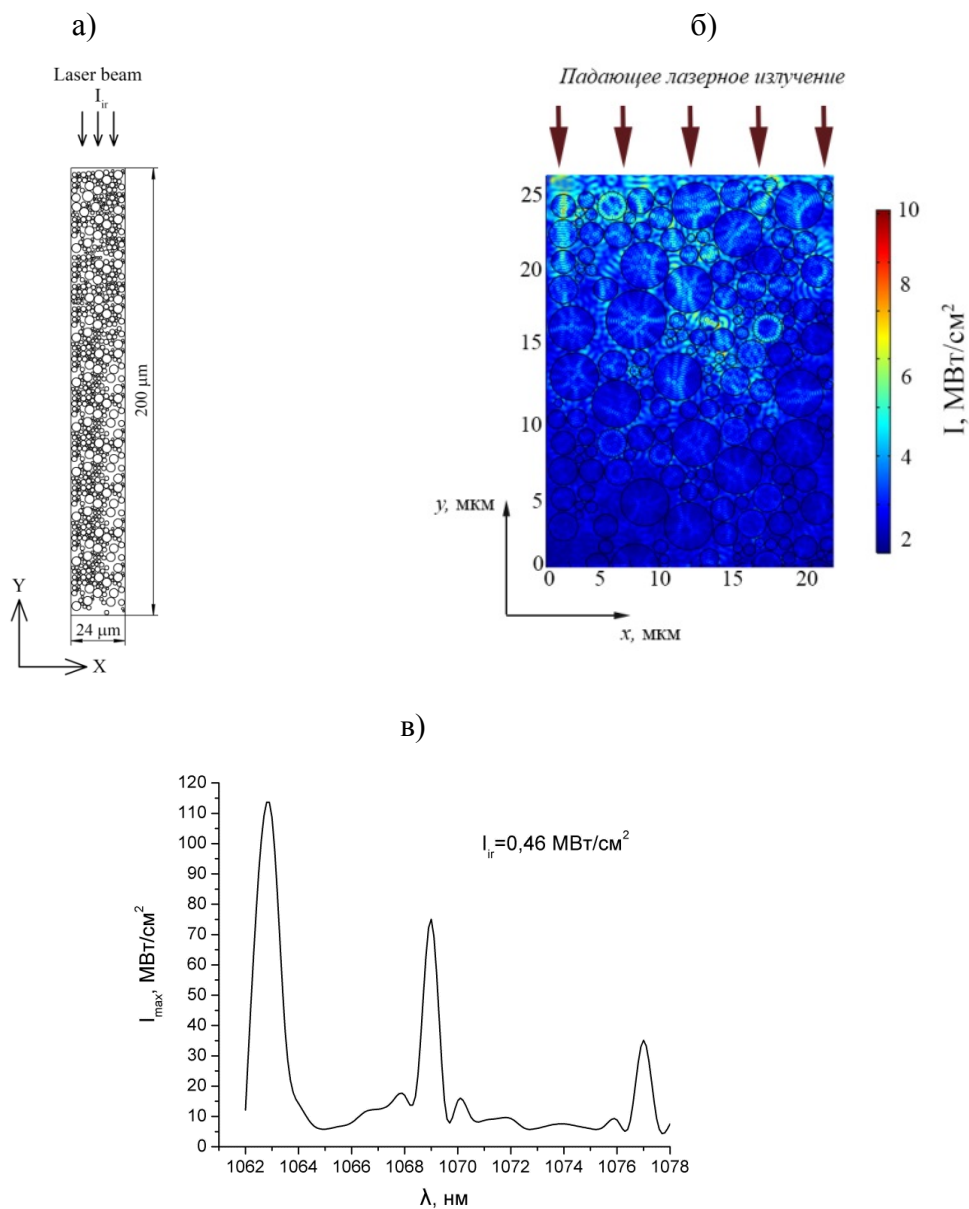


Рис. 2 – Результаты расчетов рассеивания излучения иттербиевого лазера в прессованных микрочастицах ZnSe: расчетная область (а), распределение рассеянного излучения с длиной волны 1064,5 нм в приповерхностной части расчетной области (б) и зависимость интенсивности излучения в месте его наибольшей концентрации  $I_{\text{max}}$  от длины волны излучения в пределах линии генерации иттербиевого лазера (в)

На рис. 2, в показаны результаты расчета интенсивности излучения в месте его наибольшей концентрации в зависимости от длины волны излучения, которая изменялась в пределах ширины спектральной линии генерации лазера. Даже в таком узком диапазоне эта зависимость имеет резонансный характер. При определенных условиях для какой-либо частицы начинает выполняться условие полного внутреннего отражения, и она становится микрорезонатором. По этим причинам величина интенсивности рассеянного излучения в месте его максимальной концентрации может изменяться в широких пределах  $4,5 \div 113 \text{ МВт/см}^2$ , что в  $10 \div 245$  раз превышает интенсивность падающего лазерного излучения. В реальности нельзя точно сказать, какая реализуется интенсивность излучения в этих местах, т.к. сочетание формы, размеров и взаимного расположения зерен в исходной мишени случайно. Однако, если в них располагаются поглощающие дефекты структуры, то именно здесь материал начнёт быстро нагреваться, что приведёт к образованию новых дефектов и снижению его прозрачности. При интенсивности излучения выше порога этот процесс станет лавинообразным, возникнет оптическое разрушение поверхностного слоя мишени и он начнет испаряться.

Эксперименты показали, что пористая мишень из ZnSe действительно хорошо испаряется под воздействием одиночных импульсов лазерного излучения даже при интенсивности излучения в пятне  $I = 0,21 \text{ МВт/см}^2$ . На рис. 3 показаны фотографии лазерных факелов, образовавшихся при воздействии лазерных импульсов различной длительности. Видно, что светящаяся область пара имеет форму столба. При длительности импульса  $t = 400 \text{ мкс}$  возле устья кратера также появляются прямые треки, являющиеся следами разлёта капель расплава с размерами более  $10 \text{ мкм}$ . При увеличении длительности импульса количество таких разбрызганных капель увеличивается. В случае оксида иттрия массовое разбрызгивание капель приводит к снижению массы

нанопорошка, получаемого при испарении мишени [4, 6]. Избежать этого возможно, если импульс лазерного излучения закончится раньше, чем начнётся расплескиваться большое количество расплава.

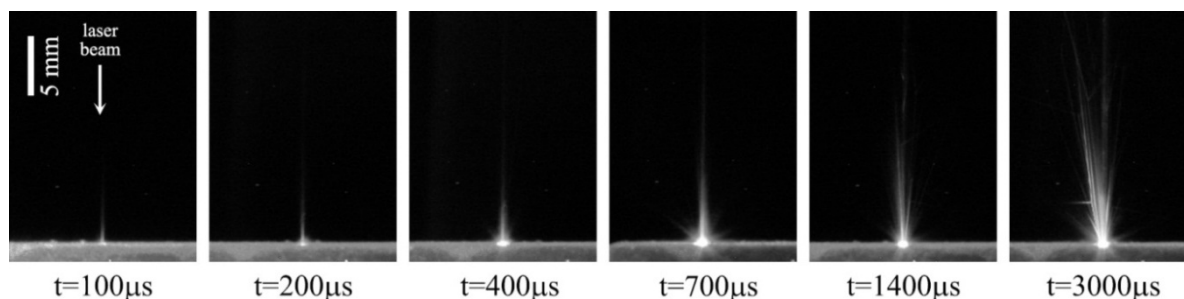


Рис. 3 Фотографии лазерных факелов, возникающих при испарении мишени из ZnSe с помощью одиночного импульса волоконного иттербиевого лазера с разной длительностью  $t$  и пиковой мощностью на мишени  $P_{\text{имп}}=300$  Вт ( $I = 0,21$  МВт/см<sup>2</sup>)

Исходя из результатов вышеописанных экспериментов, при получении нанопорошков ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe лазер генерировал периодические импульсы излучения мощностью 600 Вт и длительностью 120 мкс. При периоде следования импульсов 240 мкс средняя мощность излучения была 300 Вт. При этих условиях производительность получения нанопорошка оказалась равной 100 г/час, т.е. гораздо больше, чем при получении в тех же условиях наночастиц Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15 г/час) [4]. Такая разница обусловлена более низкой температурой плавления селенида цинка ( $T_{\text{пл}}=1520$  °С) и началом его возгонки уже при  $\approx 900$  °С [7].

Полученные в аргоне атмосферного давления наночастицы селенида цинка слабо агломерированы, как правило, имеют форму многогранников с размерами от 3 нм до  $\approx 70$  нм (рис. 4, а). Распределение наночастиц ZnSe по размеру оказалось похожим на аналогичное распределение для наночастиц Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, также полученных лазером в воздухе при тех же условиях (рис. 4, б). Однако средний арифметический размер наночастиц ZnSe (18 нм) оказался  $\approx 2$  раза больше, чем в случае оксида иттрия.

Наночастицы образуются в результате конденсации пара в лазерном факеле, распространяющемся в буферный газ, что сопровождается их вихреобразным перемешиванием [4]. Таким образом, размеры наночастиц во многом определяются параметрами буферного газа. Вследствие одинакового давления Ar и воздуха при получении нанопорошков ZnSe и Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также близкой молярной массы этих газов следует ожидать, что в обоих случаях давление пара в лазерном факеле примерно одинаково. Поэтому значительную разницу средних размеров наночастиц из этих материалов можно объяснить только различиями теплофизических свойств этих материалов. В частности, при испарении Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> температура пара вблизи мишени близка к температуре его кипения ( $T_{\text{кип}}=4300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [4]. Селенид цинка начинает возгоняться уже при  $T \approx 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и температура пара должна быть гораздо меньше. Поэтому концентрация пара лазерном в факеле при испарении ZnSe должна быть намного выше, что и является причиной образования в этом случае наночастиц с большим средним размером. В тоже время, замена Ar на более легкий и теплопроводный гелий приводит к снижению размера наночастиц, и большинство из них приобретают близкую к сферической форму.

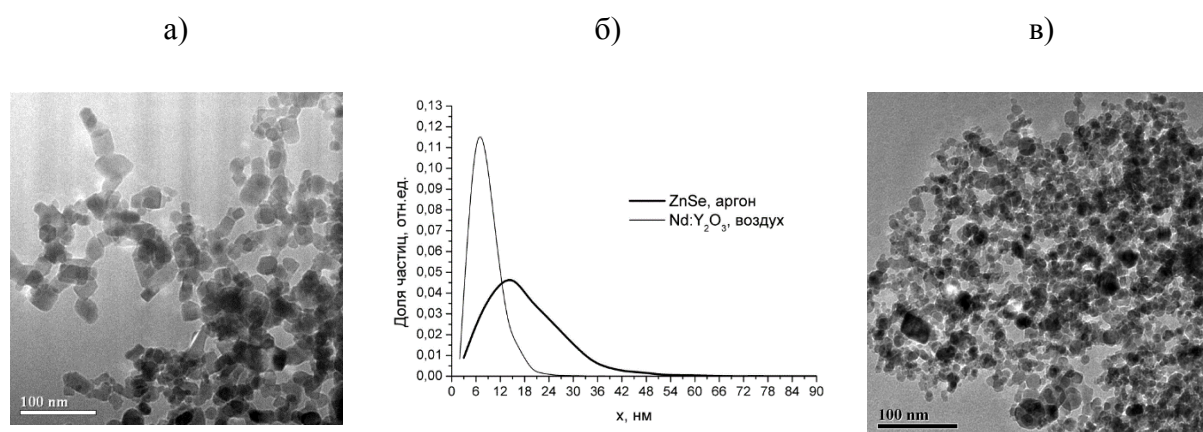


Рис. 4 – Фотографии наночастиц ZnSe, полученных в Ar (а) или He (в) атмосферного давления, а также функция распределения по размеру наночастиц ZnSe, полученных в

Ar атмосферного давления, в сравнении с аналогичным распределением для наночастиц Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных в воздухе того же давления (б) [4, 5]

Известно, селениды переходных металлов при испарении испытывают диссоциацию. Например, например пар селенида цинка практически полностью состоит из атомов Zn и молекул Se<sub>2</sub> [7]. Следовало ожидать, что химический состав полученных в работе нанопорошков может отличаться от состава испаряемого материала. Поэтому исходные мишени ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe и полученные из них нанопорошки были подвергнуты элементному анализу (табл. 1). В пределах относительной ошибки измерений (3 %) соотношение между содержанием атомов Zn и Se в полученных нанопорошках ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe не отличается от такового в исходных мишенях, что подтверждает литературные данные о практически конгруэнтном испарении ZnSe. В отличие от этого, скорость испарения атомов Zn оказалась больше скорости испарения атомов Cu и Fe из мишеней соответствующих составов, что объясняется значительно меньшей величиной молярной теплоты кипения металлического Zn ( $\Delta H_{\text{кип}} = 115,3$  кДж/моль) по сравнению с Cu ( $\Delta H_{\text{кип}} = 302$  кДж/моль) и Fe ( $\Delta H_{\text{кип}} = 350$  кДж/моль).

Таблица 1

Химический состав исходных мишеней и нанопорошков, полученных в аргоне атмосферного давления при импульсно-периодическом режиме генерации лазера; относительная погрешность определения содержания элементов – 3%

№пп.	Название образца	Атомное содержание элементов, at.%				Брутто-формула
		[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Se]	
1	Мишень ZnSe	-	-	46,9	53,1	ZnSe <sub>1,13</sub>
2	Нанопорошок	-	-	47,2	52,8	ZnSe <sub>1,12</sub>

	ZnSe					
3	Мишень Cu:ZnSe	-	$6,9 \cdot 10^{-2}$	46,9	53,1	$\text{Cu}_{0,0015}\text{ZnSe}_{1,13}$
4	Нанопорошок Cu:ZnSe	-	$2,9 \cdot 10^{-2}$	46,7	53,3	$\text{Cu}_{0,0006}\text{ZnSe}_{1,14}$
5	Мишень Fe:ZnSe	$1,72 \cdot 10^{-2}$	-	48,1	52,0	$\text{Fe}_{0,00004}\text{ZnSe}_{1,08}$
6	Нанопорошок Fe:ZnSe	$1,35 \cdot 10^{-2}$	-	48,3	51,7	$\text{Fe}_{0,00003}\text{ZnSe}_{1,07}$

Выше уже упоминалось, что образование наночастиц происходит в лазерном факеле в условиях его вихревого перемешивания с буферным газом, что также должно влиять на формирование у них кристаллической структуры. Например, при испарении мишени из  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  в воздухе атмосферного давления образование наночастиц происходит за малое время ( $t < 1$  мс), что приводит к «замораживанию» у них метастабильной моноклинной фазы [4, 5]. В случае селенида цинка такой метастабильной фазой является гексагональная фаза, которая обычно образуется при его нагреве до  $T = 1410$  °C [8]. В нашем случае спеченная из микропорошка ZnSe мишень имеет практически полностью кубическую решетку, а гексагональная фаза присутствует только в виде следов ( $\approx 1$  вес.%, табл. 2). В тоже время во всех полученных нанопорошках содержание гексагональной фазы намного выше. В нанопорошках ZnSe, Cu:ZnSe и Fe:ZnSe, полученных в Ar атмосферного давления её содержание составляет 60÷66 вес.%. При этом величина ОКР, характеризующая размер кристаллитов, для обеих фаз составляет 17÷23 нм, что хорошо совпадает со средним размером наночастиц. В нанопорошке ZnSe, синтезированных в гелии атмосферного давления, содержание кубической фазы и величина ОКР снижаются до 31 вес.% и 9÷11 нм, соответственно. Содержание



кубической фазы в нанопорошке, полученном в аргоне повышенного давления ( $p=300$  кПа) уменьшилось до 19 вес.%, но при этом образуются более крупные наночастицы ( $ОКР \approx 40$  нм). Следует отметить, что образование наночастиц в лазерном факеле, в том числе формирование у них кристаллической решетки – процесс до сих пор малоизученный. При испарении селенида цинка он осложняется тем, что конденсация пара в лазерном факеле может происходить, как через жидкую фазу, так и путем десублимации пара с образованием твердых наночастиц.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа мишени из ZnSe и полученных в различных условиях нанопорошков ZnSe, Cu:ZnSe и Fe:ZnSe

Образец / условия получения	Кубическая ZnSe (F-43m, PDF№00-037-1463, $a=5,6688\text{Å}$ )			Гексагональная ZnSe (P6 <sub>3</sub> mc, PDF№01-089-2940, $a=3,996\text{Å}$ , $c=6,626\text{Å}$ )		
	Параметры решетки, Å	ОКР, нм	Содержание, в ес. %	Параметры решетки, Å	ОКР, нм	Содержание, в ес. %
Мишень ZnSe	$a=5,6696$	$>200$	$\approx 99$	$a=3,95$ , $c=6,64$	-	$\approx 1$
Нанопорошок ZnSe / Ar (100 кПа), имп.-пер.	$a=5,669$	21	40	$a=3,999$ , $c=6,579$	17	60
Нанопорошок Cu:ZnSe / Ar (100 кПа), имп.-пер.	$a=5,669$	25	34	$a=3,998$ , $c=6,578$	18	66
Нанопорошок Fe:ZnSe / Ar (100 кПа), имп.-пер.	$a=5,670$	22	34	$a=4,001$ , $c=6,578$	18	66
Нанопорошок	$a=5,669$	23	34	$a=4,001$ , $c=6,578$	18	66

ZnSe / Ar (100 кПа), непр.						
Нанопорошок ZnSe / Ar (300 кПа), непр.	a=5,670	40	19	a=4,003, c=6,572	38	81
Нанопорошок ZnSe / He (100 кПа), имп.- пер.	a=5,672	9	31	a=4,003, c=6,588	11	69

### Выводы

С помощью волоконного иттербиевого лазера были получены нанопорошки ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe и нужно отметить следующее.

1. С помощью излучения иттербиевого лазера ( $\lambda = 1065$  нм) невысокой интенсивности ( $I = 0,21$  МВт/см<sup>2</sup>) удается испарять пористую мишень из прозрачного селенида цинка, т.к. лазерное излучение в ней рассеивается, а материал имеет высокий коэффициент преломления.

2. При средней мощности импульсно-периодического излучения 300 Вт производительность получения нанопорошка ZnSe достигла  $\approx 100$  г/час, что обусловлено низкой температурой возгонки и плавления этого материала. При этом испарение материала имеет почти конгруэнтный характер.

3. Полученные наночастицы слабоагломерированы, а их размеры и форма зависят от сорта и давления инертного газа. В аргоне атмосферного давления образуются наночастицы многогранной формы со средним размером 18 нм. Все полученные нанопорошки содержат в себе кубическую и метастабильную гексагональную фазы.

Исследование выполнено за счет средств РНФ и правительства Свердловской области (грант №22-29-20039, <https://rscf.ru/project/22-29-20039/>).

### Литература

1. Moskalev I., Mirov S., Mirov M., Vasilyev S., Smolski V., Zakrevskiy A., Garontsev V. / 140 W Cr:ZnSe laser system // Optics Express, 2016, V.24, №18, pp.21090-21104.

2. Kozlovsky V.I., Korostelin Y.V., Podmar'kov Y.P., Skasyrsky Y.K., Frolov M.P. / Middle infrared Fe<sup>2+</sup>:ZnS, Fe<sup>2+</sup>:ZnSe and Cr<sup>2+</sup>:CdSe lasers: new results // Journal of Physics: Conference Series, 2016, V.740, article number 012006.

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

4. Осипов В.В., Платонов В. В., Лисенков В. В., Тихонов Е. В. / Получение нанопорошков тугоплавких оксидов с помощью CO<sub>2</sub> и волоконного иттербиевого лазера // Физика и химия обработки материалов, 2021, №5, с.5-21.

5. Osipov V.V., Platonov V.V., Lisenkov V.V. Tikhonov E.V., Podkin A.V. / Study of nanoparticle production from yttrium oxide by pulse-periodic radiation of ytterbium fibre laser // Applied Physics A, 2018, V.124, article 3.

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

7. Володин В.В., Требухов С.А.. Дистилляционные процессы извлечения и рафинирования селена (Алматы, 2017 г., с.18).

8. Hiroshi Okada, Takao Kawanaka, Seiichiro Ohmoto / Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis // Journal of Crystal Growth, 1996, V.165, p.31-36.

УДК 539.533

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА КОМПЛЕКС  
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ,  
УПРОЧНЕННОЙ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ**

А.А. Дмитриевский<sup>1</sup>, д.ф.-м.н.; Н.Ю. Ефремова<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.;

М.А. Желтов<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.; Д.Г. Жигачева<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.;

П.Н. Овчинников<sup>1</sup>

**INFLUENCE OF SILICA ADDITIVE ON THE COMPLEX  
MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINA TOUGHENED  
ZIRCONIA CERAMICS**

Dmitrievskiy Alexander Alexandrovich<sup>1</sup>, Efremova Nadezhda Yuryevna<sup>1</sup>,

Zheltoy Mikhail Alexandrovich<sup>1</sup>, Zhigacheva Darya Gennadievna<sup>1</sup>,

Ovchinnikov Peter Nikolaevich<sup>1</sup>

[aadmitr@yandex.ru](mailto:aadmitr@yandex.ru); [netimfi@gmail.com](mailto:netimfi@gmail.com); [zheltov\\_tef@inbox.ru](mailto:zheltov_tef@inbox.ru); [dashadansec@mail.ru](mailto:dashadansec@mail.ru);  
[ovchinnikov.pyotr@mail.ru](mailto:ovchinnikov.pyotr@mail.ru)

<sup>1</sup> *Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина*

<sup>1</sup> *Derzhavin Tambov State University*

***Аннотация***

В работе продемонстрирована возможность повышения соотношений твердости и трещиностойкости, а также прочности и пластичности циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия, путем введения в ее состав нескольких процентов диоксида кремния.

***Ключевые слова:***

композиционная керамика, микроструктура, фазовый состав, твердость, вязкость разрушения, прочность, пластичность

***Abstract***

This paper demonstrates the possibility of increasing the ratio of hardness and crack resistance, as well as the strength and plasticity of alumina toughened zirconia by introducing of silica few percent into its composition.

***Keywords:***

composite ceramics, microstructure, phase composition, hardness, fracture toughness, strength, plasticity

***Реферат***

Выполнен анализ исследований влияния добавки диоксида кремния (в концентрациях, не превышающих 10 mol.%) на комплекс механических свойств (микротвердость, вязкость разрушения, пределы прочности на растяжение и сжатие) наноструктурированной циркониевой керамики (стабилизированной в тетрагональной фазе оксидом кальция), упрочненной оксидом алюминия (ATZ+SiO<sub>2</sub>). Диагностику механических свойств выполняли методами микроиндентирования, «бразильского теста» и одноосного сжатия при комнатных температурах. Установлены оптимальные (с точки зрения соотношений твердости и вязкости разрушения, а также прочности и запаса пластичности) составы ATZ+SiO<sub>2</sub> керамик. С учетом высокой стойкости к низкотемпературной деградации, разработанная керамика имеет перспективы использования для изготовления деталей, испытывающих высокие механические нагрузки при эксплуатации, в том числе, в условиях повышенной влажности.

## Введение

Обнаруженная почти полвека назад [1] возможность стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония при комнатной температуре открыла для циркониевой керамики новую область практических приложений, требующих от материалов сочетания высоких значений вязкости разрушения, износостойкости и прочности. В последние 2-3 десятилетия большой интерес вызывают композиционные керамики, в состав которых диоксид циркония входит как матричный или как армирующий материал. Наилучшие успехи достигнуты при комбинировании  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ .

Комплекс свойств композиционных керамик имеет высокую степень зависимости от состава (типа и концентрации компонентов), способов и условий их изготовления (помола, диспергирования, формования, термической обработки и т. д.) и, как следствие, их структуры (плотность, размер, форма и распределение кристаллитов матричного материала и наполнителей и многое другое). Это обеспечивает широчайшую вариативность свойств (твердости, вязкости разрушения, пределов прочности на изгиб и на сжатие и пр.) изготавливаемых композиционных керамик.

Практически все композиционные керамики на основе диоксида циркония демонстрируют хрупкое поведение при низкотемпературной ( $T < 500$  °C) деформации. Вместе с тем, имеются достоверные данные, демонстрирующие пластическое поведение (появление полки текучести) в процессе деформации на изгиб [2, 3] и на сжатие [4, 5] при комнатных температурах. Важно отметить, что в обоих, отмеченных выше, случаях композиты содержали не менее трех компонентов и в качестве стабилизатора тетрагональной фазы диоксида циркония был использован не традиционный оксид иттрия, а его аналоги – оксиды церия или кальция. Последнее обеспечивает значительное повышение стойкости циркониевых

керамик к низкотемпературной деградации [2, 6]. Для практики это означает появление огромного потенциала, ранее не использовавшегося разработчиками циркониевых композиционных керамик. Обнаруженные явления недостаточно изучены, физические механизмы влияния добавок (в частности,  $\text{SiO}_2$ ) на комплекс механических свойств циркониевых керамик, упрочненных оксидом алюминия (ATZ), и особенно на проявление в них низкотемпературной пластической деформации остаются далекими от полного понимания. В связи с этим, цель работы заключалась в обобщении и анализе результатов исследования комплекса механических свойств ATZ+ $\text{SiO}_2$  керамик.

### Экспериментальная методика

Для изготовления образцов наноструктурированной ATZ-керамики использовали порошки  $\text{ZrO}_2$  (Sigma-Aldrich),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Hongwu),  $\text{CaO}$  (Reachem) и  $\text{SiO}_2$  (Sigma-Aldrich). Соотношение концентраций  $\text{ZrO}_2$  и его стабилизатора ( $\text{CaO}$ ) сохраняли неизменным ( $C_{\text{CaO}} = 6.5 \text{ mol.}\%$ ). К полученной смеси добавляли  $5.8 \text{ mol.}\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что, согласно данным [7], обеспечивает высокое соотношение твердости и вязкости разрушения ATZ-керамики. Концентрацию  $\text{SiO}_2$  по отношению к смеси  $\text{CaO}+\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  варьировали в диапазоне от 0 до  $10 \text{ mol.}\%$ . Процедура изготовления и подготовки образцов детально описана в [8].

Информацию о фазовом составе получали с использованием рентгеновского дифрактометра D2 Phaser (Bruker AXS). Визуализацию структуры композиционной керамики производили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss). Микротвердость по Виккерсу  $H$  тестировали на автоматизированном микротвердомере Duramin – A300 (EmcoTest). Модуль Юнга определяли методом индентирования с использованием наноиндентометра NanoIndenter G200 (MTS NanoInstruments). Величину вязкости разрушения  $K_C$



определяли, согласно [9] из выражения:

$$K_C = 0.016 \left( \frac{E}{H} \right)^{0.5} \frac{P}{l^{1.5}},$$

где  $E$  – модуль Юнга,  $H$  – микротвердость,  $P$  – максимальная нагрузка на индентор,  $l$  – длина радиальных трещин около отпечатка. Прочностные свойства при растяжении (методом «бразильского теста») и при одноосном сжатии определяли с использованием напольной двухколонной сервогидравлической испытательной машины MTS 870 Landmark (MTS). Важно отметить, что все механические свойства диагностировались при комнатной температуре.

Погрешности, указанные на графиках зависимостей микротвердости и вязкости разрушения от концентрации диоксида кремния в ATZ+SiO<sub>2</sub> керамике, полученных экспериментальным путем, вычисляли как среднеквадратичные отклонения от средних значений.

### **Результаты и их обсуждение**

На Рис. 1, а представлены зависимости микротвердости и вязкости разрушения ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики от концентрации в ней диоксида кремния. Видно, что по мере увеличения концентрации SiO<sub>2</sub> микротвердость постепенно уменьшается. Превышение пятипроцентного содержания SiO<sub>2</sub> приводит к увеличению наклона этой зависимости.

Вязкость разрушения, напротив, существенно увеличивается при добавлении диоксида кремния в ATZ керамику (Рис. 1, а, кривая 2), достигая в максимуме 30-процентного увеличения [8]. Однако, превышение 5-процентного содержания диоксида кремния в ATZ+SiO<sub>2</sub> керамике вызывает резкое падение ее вязкости разрушения. Причиной этому может служить изменение фазового состава циркониевой керамики. Действительно, в [4, 8] было показано, что при повышении концентрации SiO<sub>2</sub> до 6 mol.%, в ATZ+SiO<sub>2</sub> керамике наблюдается резкое снижение доли

тетрагональной фазы (от 93–95 % до 5–7 %) и соответствующее повышение доли моноклинной фазы диоксида циркония (Рис. 1, b). Это вызывает резкое снижение роли трансформационного механизма упрочнения [10] и, соответственно, резкое падение трещиностойкости.

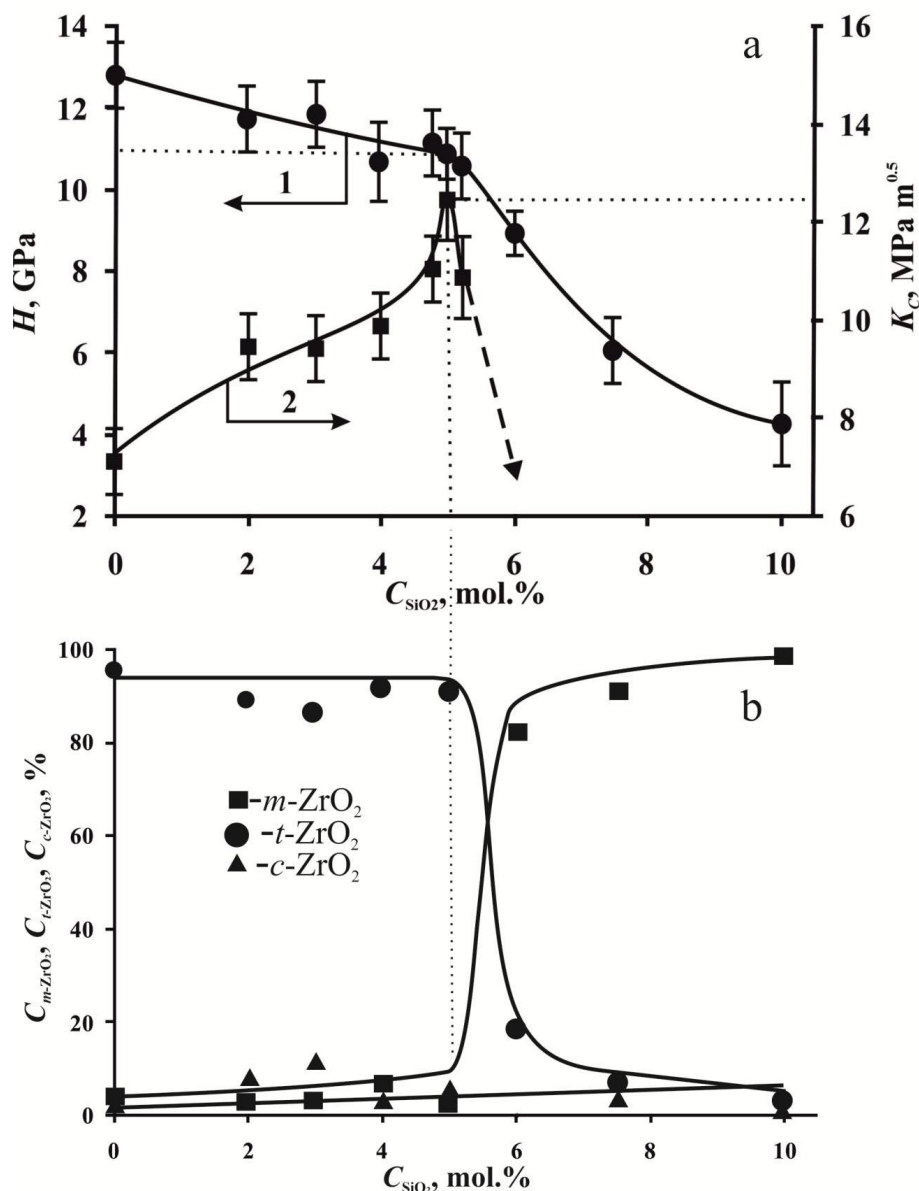


Рис. 1 – Зависимости а) микротвердости  $H$  и вязкости разрушения  $K_C$ , а также б) относительных долей моноклинной  $C_{m-ZrO_2}$ , тетрагональной  $C_{t-ZrO_2}$  и кубической  $C_{c-ZrO_2}$  фаз диоксида циркония от концентрации диоксида кремния  $C_{SiO_2}$  в ATZ+SiO<sub>2</sub> керамике (адаптировано из [8])

Средний размер кристаллитов диоксида циркония  $d_{ZrO_2}$  (рассчитанный независимыми методами: из уширения дифракционных

пиков по уравнению Шерера и путем количественного анализа изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе (Рис. 2)) имеет сравнительно малый размер, менее 100 нм. В соответствии с правилом Холла-Петча, это обеспечивает изготавливаемой керамике повышенную (относительно большинства аналогов с размером кристаллитов  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) микротвердость.

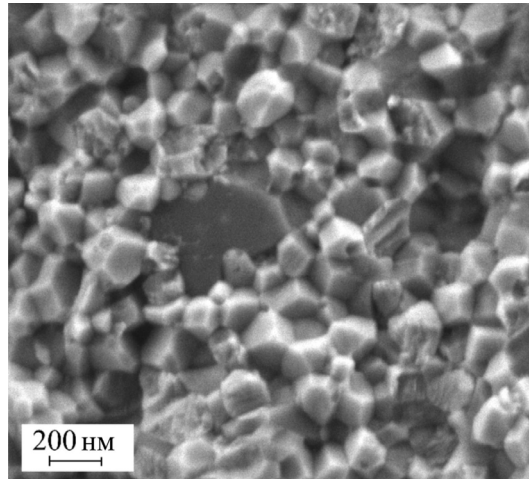


Рис. 2 – Характерное СЭМ-изображение участка поверхности скола ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики (адаптировано из [8])

Размеры кристаллитов оксида алюминия  $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (рассчитанные теми же методами) приблизительно в два раза превышают  $d_{\text{ZrO}_2}$ . Это обеспечивает проявление дисперсионного механизма упрочнения [11]. На поверхности скола ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики видны следы трансгранулярного разрушения кристаллитов ZrO<sub>2</sub> (Рис. 2). Это свидетельствует о высокой степени межзеренного взаимодействия и, как следствие, о повышенной вязкости разрушения. Таким образом, анализ структуры, фазового состава и микромеханических свойств предполагает высокие значения прочностных свойств разрабатываемой керамики.

Определение предела прочности на растяжение  $\sigma_t$  хрупких материалов традиционными методами требует специальной (сложной) пробоподготовки и строгой ориентации образца вдоль оси

деформирования [12]. Однако, как было показано в [13] значение  $\sigma_t$  хрупких материалов может быть косвенно определено методом «бразильского теста». На Рис. 3, а приведены в соответствие характерные  $\sigma$ - $\varepsilon$ -диаграммы, полученные в процессе деформирования цилиндрических образцов ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики (с концентрацией диоксида кремния от 0 до 6 mol.%) методом «бразильского теста».

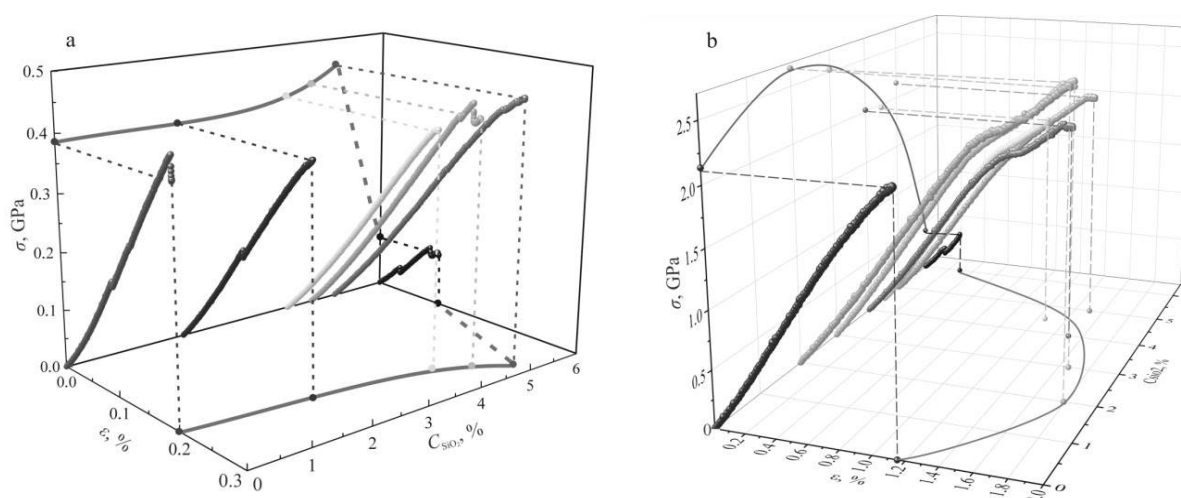


Рис. 3 – Характерные  $\sigma$ - $\varepsilon$ -диаграммы, зарегистрированные при деформации образцов ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики с различным содержанием диоксида кремния методами а) «бразильского теста» (адаптировано из [14]) и б) одноосного сжатия. Деформирование производили при комнатной температуре

На том же рисунке визуализированы зависимости предела прочности на растяжение  $\sigma_t$  и предельной деформации  $\varepsilon_c$  от концентрации SiO<sub>2</sub> в исследуемых керамиках. Видно, что повышение концентрации диоксида кремния от 0 до 5 mol.% сопровождается постепенным увеличением как предела прочности на растяжение, так и предельных деформаций. В интервале 5 mol.% < C<sub>SiO<sub>2</sub></sub> ≤ 6 mol.% происходит охрупчивание ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики и резкое падение значений  $\sigma_t$  и  $\varepsilon_c$  [14]. Это полностью согласуется с описанной выше зависимостью вязкости разрушения от концентрации диоксида кремния (Рис. 1, а) и может быть объяснено той же

причиной – перераспределением относительных долей тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония (Рис. 1, b) и соответствующим снижением вклада трансформационного механизма упрочнения.

На Рис. 3, b приведены в соответствие 7 характерных  $\sigma$ - $\varepsilon$  диаграмм, зарегистрированных при одноосном сжатии ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики с различным содержанием диоксида кремния. Видно, что деформация безкремниевой ATZ керамики хорошо описывается линейной функцией, то есть характерна для хрупких материалов. Диаграммы, зарегистрированные при деформировании ATZ керамик, содержащих от 2 до 5 mol.% диоксида кремния, имеют ярко выраженную стадию текучести. То есть, керамика приобретает пластичность при комнатной температуре! Более того, эти образцы обладают еще и более высоким пределом прочности и способны к большей относительной деформации. Однако, увеличение концентрации диоксида кремния до 6 mol.% приводит к охрупчиванию и резкому падению предела прочности.

Переходя к обсуждению описанных результатов, отметим, что в керамиках с сильными ионными или ковалентными связями и сложной структурой движение дислокаций при комнатной температуре затруднено. В связи с этим, наблюдаемое проявление пластичности ATZ керамики при введении в ее состав нескольких процентов диоксида кремния следует связывать не с дислокационной подвижностью, а с повышением механоиндуцированной трансформируемости тетрагональной фазы диоксида циркония. Действительно, в [8] было показано, что относительная доля тетрагональной фазы  $C_{t-ZrO_2}$  на поверхности скола ATZ+SiO<sub>2</sub> керамики ( $C_{SiO_2} = 5 \text{ mol.}\%$ ) существенно ниже доли  $C_{t-ZrO_2}$  на поверхности скола безкремниевой ATZ керамики.

Таким образом, введение диоксида кремния (в концентрациях, не превышающих 5 mol.%) в ATZ керамику способствует снижению высоты энергетического барьера для механоиндуцированного тетрагонально-

моноклинного перехода (Рис. 4.). Это обеспечивает повышение роли трансформационного механизма упрочнения и, как следствие, рост вязкости разрушения, повышение пределов прочности на растяжение и на сжатие и появление признаков пластичности (стадии текучести на диаграммах одноосного сжатия).

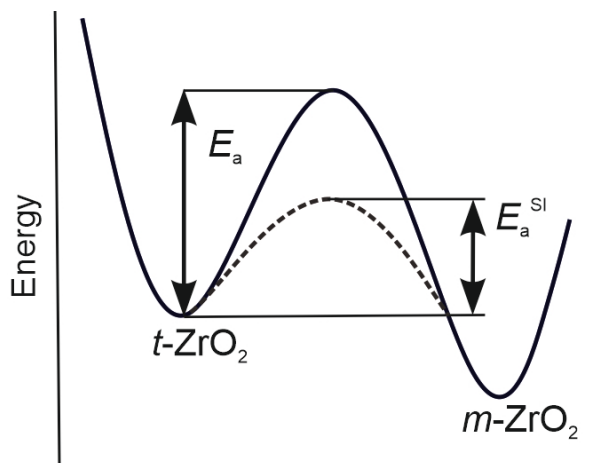


Рис. 4 – Схематичное изображение энергетических переходов от метастабильной тетрагональной фазы  $t\text{-ZrO}_2$  к стабильной моноклинной фазе  $m\text{-ZrO}_2$  (адаптировано из [5])

Превышение критической концентрации диоксида кремния ( $C_{\text{SiO}_2} > 5$  mol.%) в  $\text{ATZ} + \text{SiO}_2$  керамике приводит к чрезмерному снижению энергетического порога для  $t \rightarrow m$  трансформации, что вызывает самопроизвольные (в отсутствие механических воздействий) тетрагонально-моноклинные превращения. Это подтверждается данными, представленными на Рис. 1, б. Столь существенное перераспределение относительных долей тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония вызывает резкое ухудшение всех механических характеристик  $\text{ATZ} + \text{SiO}_2$  керамик ( $C_{\text{SiO}_2} > 5$  mol.%).

### Заключение

Проведен комплексный анализ исследований влияния добавки диоксида кремния на механические свойства (микротвердость, вязкость разрушения, пределы прочности на разрыв и на сжатие) циркониевой

керамики (стабилизированной оксидом кальция), упрочненной частицами алюмооксидной керамики. Обобщая данные, можно заключить, что введение  $\text{SiO}_2$  (в концентрациях 3–5 mol.%) в ATZ керамику вызывает повышение соотношения микротвердости и вязкости разрушения (до значений  $H = 10.9 \text{ GPa}$  и  $K_C = 12.43 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), пределов прочности на разрыв и на сжатие (до значений  $\sigma_t = 0.45 \text{ GPa}$  и  $\sigma_c = 2.5 \text{ GPa}$  соответственно), а также обеспечивает запас пластичности (более 1.5 % при сжатии) при комнатной температуре. Показано, что наблюдаемые повышения соотношений микротвердости и вязкости разрушения, а также прочности и пластичности кремнийсодержащей ATZ керамики обусловлены сохранением в ней сравнительно малого размера кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  (за счет снижения температуры спекания), проявлением дисперсионного механизма упрочнения (за счет армирующей добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и повышением роли трансформационного механизма упрочнения (за счет снижения энергетического барьера для тетрагонально-моноклинных фазовых превращений). Использование оксида кальция в качестве стабилизатора тетрагональной фазы диоксида циркония обеспечивает ATZ+ $\text{SiO}_2$  керамике повышение стойкости к низкотемпературной деградации. Таким образом, по совокупности достигнутых показателей разработанная ATZ+ $\text{SiO}_2$  керамика (стабилизированная оксидом кальция) превосходит многие аналоги. Ее использование в качестве конструкционного материала обеспечит повышение надежности и ресурса деталей и инструментов, подверженных в процессе эксплуатации механическим нагрузкам и длительному воздействию влаги.

### **Благодарности и финансирование**

Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени

Г.Р. Державина. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF----2296.61321X0037)

### Литература

1. Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T. Ceramic Steel? // Nature. 1975. V. 258. P. 703–704.
2. Chevalier J., Liens A., Reveron H., Zhang F., Reynaud P., Douillard T., Preiss L., Sergo V., Lughì V., Swain M., Courtois N. Forty years after the promise of «ceramic steel?»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 1482–1513. [doi.org/10.1111/jace.16903](https://doi.org/10.1111/jace.16903).
3. Liens A., Swain M., Reveron H., Cavoret J., Sainsot P., Courtois N., Fabr`egue D., Chevalier J. Development of transformation bands in ceria-stabilized-zirconia based composites during bending at room temperature // J. Europ. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 691–705. [doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.062](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.062).
4. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Жигачев А.О., Овчинников П.Н. Прочностные свойства циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия, с добавлением диоксида кремния // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 2. С. 259-263. DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50475.138.
5. Dmitrievskiy A.A., Zhigacheva D.G., Vasyukov V.M. and Ovchinnikov P.N. Low-temperature degradation resistance and plastic deformation of ATZ ceramics stabilized by CaO // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 2103. P. 012075. doi:10.1088/1742-6596/2103/1/012075.
6. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Ефремова Н.Ю., Умрихин А.В. Стойкость фазового состава и механических свойств



наноструктурированных композиционных керамик на основе  $\text{CaO-ZrO}_2$  к гидротермальным воздействиям // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 39–45. [doi.org/10.21517/1992-7223-2019-3-4-39-45](https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-3-4-39-45).

7. Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Тюрин А.И. Структура и механические свойства композиционной керамики  $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  при малых концентрациях корунда // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 1. С. 107-111. DOI: 10.21883/JTF.2019.01.46970.102-18.

8. Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Родаев В.В. Влияние диоксида кремния на стабильность фазового состава и механические свойства керамики на основе диоксида циркония, упроченной оксидом алюминия // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 12. С. 2108-2117. DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50128.84-20.

9. Moradkhani A., Baharvandi H. Effects of additive amount, testing method, fabrication process and sintered temperature on the mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$  composites // Engineering Fracture Mechanics. 2018. V. 191. P. 446–460. DOI: [org/10.1016/j.engfracmech.2017.12.033](https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2017.12.033).

10. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 461–487. [doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x).

11. Zhang F., Lin L.-F., Wang E.-Z. Effect of micro-alumina content on mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$  composites // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 12417–12425. DOI: [org/10.1016/j.ceramint.2015.06.081](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.081).

12. Kondoh J., Shiota H., Kawachi K., Nakatani T. Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria-stabilized zirconia // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 365. P. 253–258. doi:10.1016/S0925-8388(03)00640-6.

13. García V.J., Márquez C.O., Zúñiga-Suárez A.R., Zuñiga-Torres B.C., Villalta-Granda L.J. Brazilian Test of Concrete Specimens Subjected to

Different Loading Geometries: Review and New Insights // International Journal of Concrete Structures and Materials. 2017. V.11. № 2. P. 343–363. DOI 10.1007/s40069-017-0194-7.

14. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Ефремова Н.Ю., Овчинников П.Н., Васюков В.М. Диагностика предела прочности на растяжение ATZ-керамики с различным содержанием SiO<sub>2</sub> методом «бразильского теста» // Физика твердого тела. 2022. Т. 6. № 8. С. 1018-1021. DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52700.355.

УДК 666.3

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СПЕКАНИЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКОЙ $\text{CeO}_2$**

И.О. Беляченков<sup>1</sup>, Н.А. Попова<sup>2</sup>, Ю.Е. Лебедева<sup>1</sup>, к.т.н.;

В.А. Прокофьев<sup>1</sup>, Н.Е. Щеголева<sup>1</sup>, к.т.н.

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

*<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

*<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева*

### ***Аннотация***

Изучено влияние условий механоактивации порошков нитрида кремния с добавкой  $\text{CeO}_2$  на спекаемость данной композиции. Показано, что применение раствора поливинилпирролидона, а также использование для механоактивации высокоскоростной шаровой мельницы позволяет значительно интенсифицировать спекание нитридокремниевой керамики с добавкой  $\text{CeO}_2$ .

### ***Ключевые слова:***

нитрид кремния, спекающие добавки, РЗЭ, механоактивация, спекание, усадка

### ***Abstract***

The influence of the conditions of mechanical activation of silicon nitride powders with the addition of  $\text{CeO}_2$  on the sinterability of this composition has been studied. It is shown that the use of a solution of polyvinylpyrrolidone, as well as the use of a high-speed ball mill for mechanical activation, can significantly intensify the sintering of silicon nitride ceramics with the addition of  $\text{CeO}_2$ .

### ***Keywords:***

silicon nitride, sintering additives, REE, mechanical activation, sintering, shrinkage

### ***Реферат***

Изучено влияние условий механоактивации на гранулометрический состав механоактивированных порошков нитрида кремния с добавкой  $\text{CeO}_2$  и усадку холоднопрессованных образцов из данной композиции методами лазерной гранулометрии и дилатометрии, соответственно. Методом РФА определены параметры кристаллической решетки механоактивированных порошков, проведена оценка дефектности кристаллической решетки. Выявлено увеличение спекаемости порошка нитрида кремния с добавкой  $\text{CeO}_2$  при применении высокоскоростной шаровой мельницы и добавки диспергатора. Полученные результаты могут быть применены при разработке технологий получения керамических и керамических композиционных материалов на основе нитрида кремния.

## Введение

Керамические материалы являются сегодня значимым фактором развития многих отраслей науки и техники, в том числе авиационного материаловедения и авиастроения [1–3]. Исследуются и разрабатываются различные виды технической керамики и керамических композиционных материалов конструкционного назначения. Среди них достойное место занимает керамика на основе нитрида кремния, благодаря высоким показателям механических характеристик в широком диапазоне температур, окислительной стойкости и термостойкости [4, 5].

Одной из проблем технологии нитридокремниевой керамики является низкая спекаемость нитрида кремния, что обусловлено высокой степенью ковалентности связей в структуре  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [6]. Для получения плотной керамики на основе нитрида кремния применяют чаще всего оксидные, а также нитридные и смешанные спекающие добавки, принцип действия которых заключается в образовании жидкой фазы, растворении зерен  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и перекристаллизации зерен  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [7]. Термодинамическими расчетами показано [8], что эффективными спекающими добавками в технологии нитридокремниевой керамики могут быть не только традиционно и успешно используемые  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , но также и другие оксиды. В их число входят и оксиды редкоземельных элементов:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Действительно, оксиды РЗЭ рассматриваются учеными [9–11] не только как компоненты функциональных керамических материалов (полупроводники и лазерные материалы), но и как эффективные спекающие добавки в технологии нитридокремниевой керамики. Одно из преимуществ таких спекающих добавок заключается в том, что образующаяся межзеренная фаза является более тугоплавкой, что обеспечивает сохранение механических свойств

керамики при высоких температурах. Кроме того, добавки оксидов редкоземельных элементов влияют на теплопроводность [12] нитридокремниевой керамики, что приводит к улучшению термостойкости материалов, а также на окислительную стойкость керамики [13, 14]. Таким образом, оксиды РЗЭ играют важную роль при разработке нитридокремниевых керамических материалов конструкционного назначения, предназначенных для эксплуатации в условиях воздействия повышенных температур.

Возможным путем интенсификации спекания нитридокремниевой керамики является механоактивация. Суть процесса механоактивации заключается в высокоэнергетическом механическом воздействии на порошок различными способами, одним из которых является воздействие мелющих тел (шаров) в планетарных и схожих по принципу действия шаровых мельницах. В таких мельницах механическая энергия передается порошку посредством удара и трения. Помимо увеличения удельной поверхности порошка при механоактивации возможно искажение кристаллической структуры зерен порошка, что приводит к накоплению дефектов и повышению спекаемости.

Известно, что механоактивация способствует увеличению скорости протекания реакций между исходными компонентами керамических материалов [15–17], а также снижению необходимых для синтеза и спекания керамических материалов температуры [16] или давления газа [17].

Целью данной работы является определение влияния условий механоактивации порошка нитрида кремния с добавкой  $\text{CeO}_2$  на спекание данной композиции.

## Материалы и методы исследования

В качестве исходных компонентов для исследования механоактивации порошковых композиций на основе нитрида кремния использовались коммерческие порошки оксида церия IV ( $\text{CeO}_2$ ) и нитрида кремния. По результатам РФА основной фазой порошка нитрида кремния является  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , второй по интенсивности фазой является  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рисунок 1). Порошок  $\text{CeO}_2$  подвергали предварительному размолу с помощью планетарной мельницы до среднего размера частиц 2,2 мкм. Средний размер частиц порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составил 1,1 мкм. Распределение частиц по размерам порошков исходных компонентов приведено на рисунке 2.

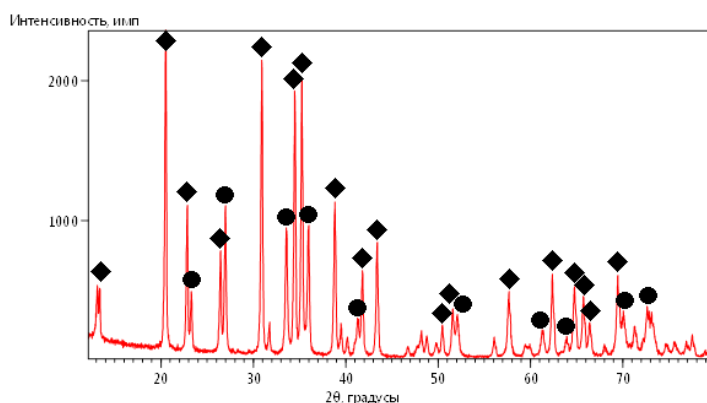


Рис. 1 – Рентгенограмма порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : ◆ –  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , ● –  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

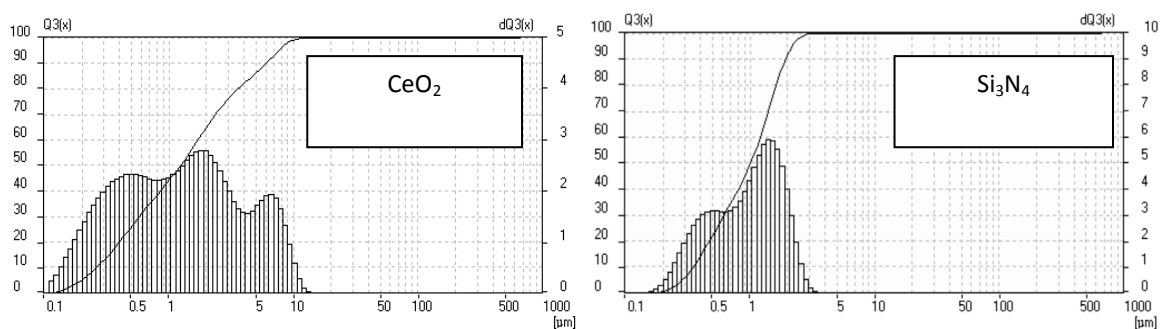


Рис. 2 – Средний размер и распределение частиц по размерам порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{CeO}_2$  до механоактивации

Исследования фазового состава порошка нитрида кремния проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), в диапазоне значений углов  $2\theta = 10 \div 80^\circ$ , с шагом  $\Delta 2\theta = 0,016^\circ$  и выдержкой 50 с. Расшифровка дифрактограммы проведена с применением специализированной программы.

Гранулометрический анализ порошков проводили на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц в блоке мокрого диспергирования в дистиллированной воде с ультразвуковым воздействием.

Механоактивацию порошковой композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CeO}_2$  проводили с помощью планетарной мельницы и высокоскоростной шаровой мельницы.

Для сравнения эффективности различных условий механоактивации производилась обработка порошковой композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CeO}_2$  по следующим режимам:

- 1: планетарная мельница, 90 мин, на сухую;
- 2: планетарная мельница, 90 мин, добавка раствора поливинилпирролидона (ПВП);
- 3: высокоскоростная мельница, 30 мин, на сухую;
- 4: высокоскоростная мельница, 30 мин, добавка раствора ПВП.



Образцы для проведения дилатометрии получали методом полусухого прессования. Навеску 4 г механоактивированных при различных условиях порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CeO}_2$  смешивали с раствором поливинилового спирта (ПВС) и протирали через сито. Из полученного порошка с ПВС на ручном гидравлическом прессе прессовали образцы размером  $5 \times 5 \times 80$  мм при усилии прессования  $\approx 30$  кН. Разрезая полученные образцы получали образцы для проведения дилатометрии длиной около 25 мм.

Дилатометрические исследования проводили на дилатометре в среде защитного газа (аргона) при скорости нагрева 10 град/мин.

### **Результаты и обсуждение**

Результаты исследования механоактивированных порошков методом лазерной гранулометрии представлены в таблице 1.

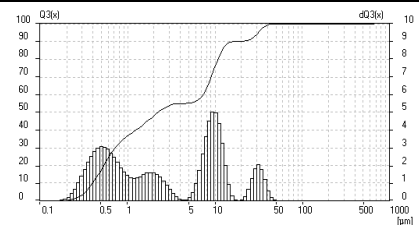
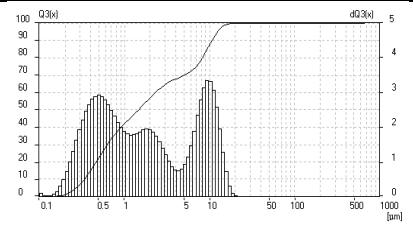
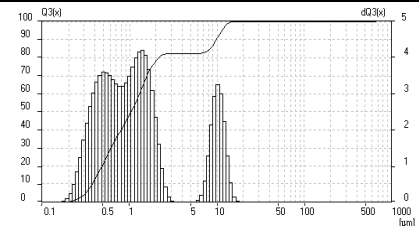
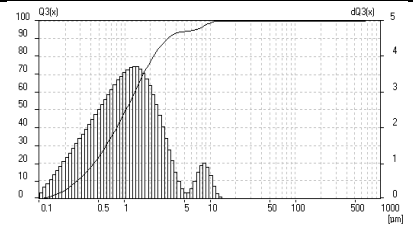
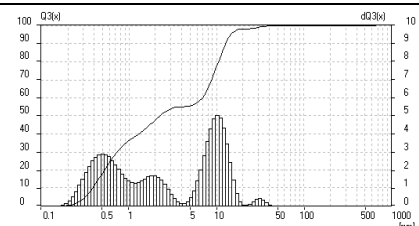
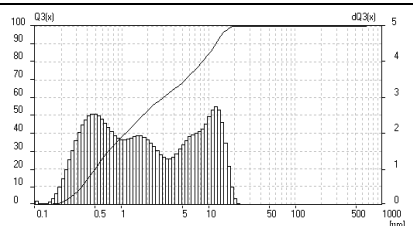
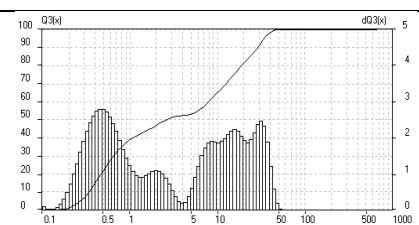
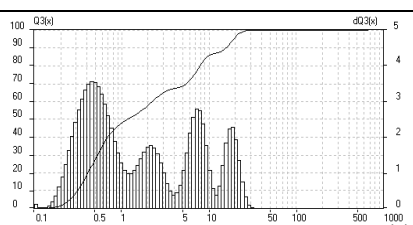
При проведении гранулометрии механоактивированных порошков установлено, что для всех порошковых композиций размеры частиц, полученные при 8-ом измерении с ультразвуковым воздействием, меньше размеров частиц, полученных при 1-ом измерении. При последующих измерениях средний размер частиц и их распределение по размерам изменяются незначительно. Таким образом, в процессе механоактивации по всем исследуемым режимам происходит частичная агломерация частиц порошков.

Также из данных по распределению частиц по размерам таблицы 1 видно, что использование раствора ПВП в качестве диспергатора при механоактивации исследуемой композиции является эффективным

средством для предотвращения агломерации частиц, независимо от прочих условий механоактивации.

Таблица 1

Исследование влияния режима механоактивации на гранулометрический состав порошковой композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CeO}_2$

Режим	Первое измерение		Восьмое измерение	
	$d_{cp}$ , мкм	Распределение частиц по размерам	$d_{cp}$ , мкм	Распределение частиц по размерам
1	7,0		3,7	
2	2,6		1,6	
3	5,5		4,2	
4	9,4		4,5	

Проведено исследование процесса спекания образцов, полученных методом полусухого прессования из порошковой композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CeO}_2$  после механоактивации. Кривые непрерывной линейной усадки приведены на рисунке 3. В таблице 2 представлены данные по температурам и величине усадки образцов из механоактивированных порошков в зависимости от режима механоактивации.

Таблица 2

Зависимость температуры и величины усадки  
от режима механоактивации порошков

Режим механоактивации	Температура начала усадки, °С	Температура макс. скорости усадки, °С	Усадка, %
1	1367	1566	- 1,34
2	1439	1570	- 2,80
3	1483	1544	- 1,13
4	1396	1614	- 6,57

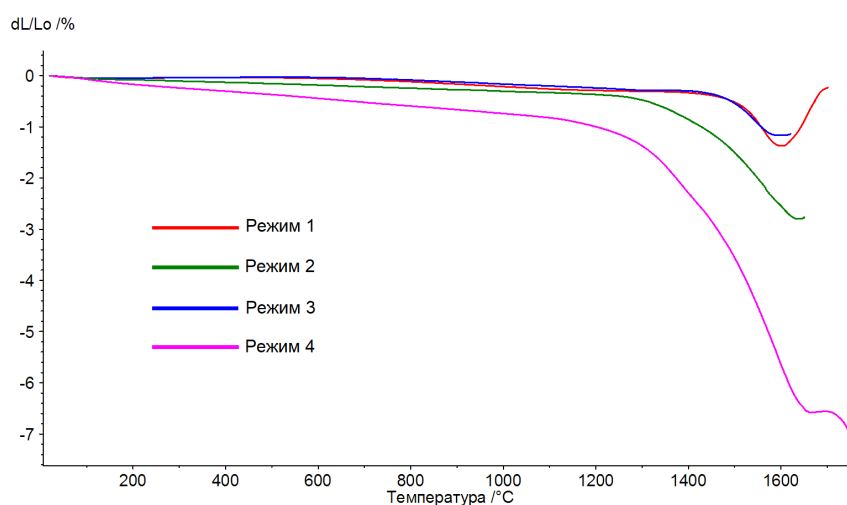


Рис. 3 – Кривые непрерывной линейной усадки образцов

из механоактивированных порошков состава  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CeO}_2$

Интенсивное спекание образцов из механоактивированных порошков состава  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CeO}_2$  начинается в температурном диапазоне 1350–1500 °С. Максимальная скорость усадки (точка перегиба на кривой усадки) соответствует температуре 1550–1600 °С.

По результатам дилатометрии наблюдается зависимость величины усадки от применения раствора ПВП при механоактивации: при добавлении раствора ПВП значение усадки увеличивается с 1,34 % до 2,80 % для порошка, механоактивированного в планетарной мельнице в течение 90 мин, а для порошка, механоактивированного в высокоскоростной мельнице в течение 30 мин, усадка увеличивается с 1,13 % до 6,57 %.

При этом следует отметить, что переход от механоактивации в планетарной мельнице к механоактивации в высокоскоростной мельнице при отсутствии раствора ПВП не приводит к увеличению усадки и интенсификации спекания.

### **Заключение**

Механоактивация является одним из возможных путей увеличения спекаемости порошков нитрида кремния со спекающими добавками, такими как оксиды РЗЭ, при получении нитридокремниевых керамических материалов.

Исследование влияния режима механоактивации порошковой композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CeO}_2$  на гранулометрический состав и кинетику спекания позволило установить следующие закономерности:

- механоактивация по всем исследуемым режимам в некоторой степени приводит к агломерации частиц порошковой композиции;
- использование раствора ПВП в качестве диспергатора при механоактивации исследуемой композиции является достаточно эффективным средством для предотвращения агломерации частиц;
- независимо от способа механоактивации (в планетарной или в высокоскоростной мельнице) применение раствора ПВП способствует интенсификации спекания механоактивированной порошковой композиции;
- переход от механоактивации в планетарной мельнице к механоактивации в высокоскоростной мельнице при отсутствии добавки раствора ПВП не приводит к интенсификации спекания.

## Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. 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.
3. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. № 12. С. 54-61. URL: <http://www.viam->

works.ru (дата обращения: 20.10.2022 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.

4. Petzow G., Herrmann M. Silicon nitride ceramics //High performance non-oxide ceramics II. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2002. – С. 47-167.

5. Косолапова Т.Я. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения //Москва: Металлургия. – 1985. – 224 с.

6. Андриевский Р. А. Нитрид кремния – синтез и свойства //Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – №. 4. – С. 311-329.

7. Перевислов С. Н. Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками //Стекло и керамика. – 2013. – №. 7. – С. 34-38.

8. Negita K. Effective sintering aids for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics //Journal of Materials Science Letters. – 1985. – Т. 4. – №. 6. – С. 755-758.

9. Guanming Q., Xikum L., Tai Q. et al. Application of rare earths in advanced ceramic materials //Journal of Rare Earths. – 2007. – Т. 25. – С. 281-286.

10. Dai J., Li J., Chen Y. The phase transformation behavior of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with single  $\text{Re}_2\text{O}_3$  (Re = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb) additive //Materials chemistry and physics. – 2003. – Т. 80. – №. 1. – С. 356-359.

11. Tatarko P., Lojanová Š., Dusza J., Šajgalík P. Influence of various rare-earth oxide additives on microstructure and mechanical properties of silicon nitride based nanocomposites //Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Т. 527. – №. 18-19. – С. 4771-4778.

12. Kitayama M., Hirao K., Watari K. et al. Thermal conductivity of  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ : III, effect of rare-earth (RE= La, Nd, Gd, Y, Yb, and Sc) oxide additives

//Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – Т. 84. – №. 2. – С. 353-58.

13. Choi H. J., Lee J. G., Kim Y. W. Oxidation behavior of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Re}_2\text{O}_3$  (Re = Y, Yb, Er, La) //Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – Т. 19. – №. 16. – С. 2757-2762.

14. Yu J., Du H., Shuba R., Chen IW. Dopant-dependent oxidation behavior of  $\alpha$ -SiAlON ceramics //Journal of materials science. – 2004. – Т. 39. – №. 15. – С. 4855-4860.

15. Zhang T.S., Kong L.B., Du Z.H. et al. Tailoring the microstructure of mechanoactivated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  mixtures with  $\text{TiO}_2$  addition //Journal of alloys and compounds. – 2010. – Т. 506. – №. 2. – С. 777-783.

16. Borodianska H., Krushinskaya L., Makarenko G. et al.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN nanocomposite by nitration of  $\text{TiSi}_2$  and consolidation by hot pressing and spark plasma sintering //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – Т. 9. – №. 11. – С. 6381-6389.

17. Yi X., Akiyama T. Mechanical-activated, combustion synthesis of  $\beta$ -SiAlON //Journal of alloys and compounds. – 2010. – Т. 495. – №. 1. – С. 144-148.

УДК 666.3

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РАЗРУШЕНИЯ  
МЕТАЛЛ-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО  
МАТЕРИАЛА С МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРОЙ**

Б.Ю. Кузнецов<sup>1,2</sup>; И.И. Власова<sup>1</sup>, О.Ю. Сорокин<sup>1</sup>, к.т.н.; И.В. Осин<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

*<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

*<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", г. Москва*

***Аннотация***

В работе методом конечных элементов выполнено моделирование механизмов разрушения металлокерамического композиционного материала с многослойной структурой при различных видах воздействующих нагрузок (изгибающие, растягивающие). Проведены натурные испытания металлокерамического композиционного материала с многослойной структурой, в результате которых установлена высокая сходимость с рассчитанными моделями.

***Ключевые слова:***

керамика, композиционный материал, многослойная структура, трещиностойкость, механические свойства, метод конечных элементов, модель упругости, модель пластичности



## **Введение**

Применение керамических материалов в качестве конструкционных сопряжено с риском из-за присущей им высокой скорости разрушения, в случае возникновения в них дефекта критического размера. Внедрение деталей, изготовленных из керамических материалов, в конструкции наземных газотурбинных установок, газотурбинных двигателей, различных типов реакторов и других устройств высокотемпературной техники, сдерживается из-за высокой хрупкости. В связи с этим, актуальным остается вопрос создания научных основ для производства керамических трещиностойких материалов с сохранением присущих им свойств – жаропрочности, жаростойкости и ряда других функциональных свойств [1]. Создание керамических материалов с повышенной трещиностойкостью базируется на принципе создания сложной, как правило, разнородной микроструктуры, за счет чего реализуются различные механизмы замедления скорости распространения трещины, такие как отклонение и затухание, вследствие диссипации энергии на межфазных границах раздела. Разработка композиционных материалов, представляющих собой материал из чередующихся керамических и металлических, представляет интерес благодаря сочетанию требуемых физико-механических свойств. По сравнению с жаропрочными сплавами многослойный композиционный материал обладает пониженной плотностью вследствие наличия керамических фаз. Наличие металлических слоев повышает трещиностойкость по сравнению с монолитными керамическими композиционными материалами из-за более сложного механизма разрушения.

Подобные слоистые композиционные материалы могут быть перспективными для изготовления деталей, эксплуатирующихся в

условиях воздействия высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред. Они позволяют добиться баланса свойств – жаропрочности, трещиностойкости, сопротивления ползучести в сочетании с низкой плотностью [2, 3].

### **Экспериментальная часть**

Подготовка шлифов металл-керамического композиционного материала осуществлялась с помощью шлифовально-полировальной машины и отрезного прецизионного станка.

Исследование микроструктуры методом растровой электронной микроскопии проведено на растровом электронном микроскопе, оснащённом энергодисперсионным спектрометром по ГОСТ Р ИСО 22309-2015 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектрометрии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше».

Испытание на трехточечный изгиб проводилось на универсальной электродинамической испытательной машине. Испытанию подвергались образцы шириной и высотой 5 мм и длиной 55 мм с нанесенным концентратором напряжений в виде надреза. Испытания проводились согласно ГОСТ Р 57749-2017 (ИСО 17138:2014) «Композиты керамические. Метод испытания на изгиб при нормальной температуре».

Механические испытания на растяжение были проведены на универсальной электромеханической испытательной машине согласно стандартам ASTM C1273-18 и ASTM C1366 ASTM C1366-04(2013) при комнатной и повышенной температурах, соответственно.

### **Уравнения теории слоистых пластин**

Рассмотрим прямоугольную слоистую пластину, находящуюся под действием нормальных  $q_x$ ,  $q_y$  и сдвигающих усилий  $q_{xy}$  усилий, приложенных вдоль контура, а также нормального давления  $p$ , распределенного по поверхности (рисунок 1). Отсчетную плоскость расположим на расстоянии  $e$  от верхней. Введем систему координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Тогда уравнения имеют вид:

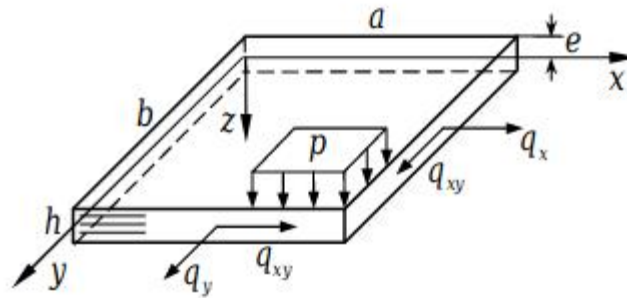


Рис. 1 – Многослойная пластина

$$\begin{aligned} (\sum x = 0; \sum y = 0) \quad & \frac{\partial N_x}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial N_y}{\partial y} = 0; \\ (\sum M = 0) \quad & Q_x = \frac{\partial M_x}{\partial x} + \frac{\partial M_{xy}}{\partial y}; \quad Q_y = \frac{\partial M_y}{\partial y} + \frac{\partial M_{xy}}{\partial x}; \\ (\sum z = 0) \quad & \frac{\partial Q_x}{\partial x} + \frac{\partial Q_y}{\partial y} + p = 0; \end{aligned}$$

Далее рассмотрим граничные условия. Статические условия предполагают задание на краю пластины  $x = const$  усилий и моментов  $N_x$ ,  $T$ ,  $Q_x$ ,  $M_x$ ,  $M_{xy}$ , а на другом краю  $y = const$  и, соответственно,  $N_y$ ,  $T$ ,  $Q_y$ ,  $M_y$ ,  $M_{xy}$ . Геометрические (или кинематические) условия записываются через переменные  $u$ ,  $v$ ,  $w$  отсеченной плоскости ( $z = 0$ ) и углы поворота нормали к ней  $\theta_x$ ,  $\theta_y$ . Рассмотрим подробнее условия, предполагающие отсутствие прогиба и смещения вдоль края и свободное перемещение поперек края:

– при  $x=const$ :

$$w = 0, u = 0, \theta_y = 0, N_x = 0, M_x = 0;$$

– при  $y=const$ :

$$w = 0, u = 0, \theta_x = 0, N_y = 0, M_y = 0.$$

Полученные условия допускают представление решения уравнений в двойных тригонометрических рядах, каждый член из которых удовлетворяет этим условиям, что принципиально упрощает решение, и, во-вторых они хорошо моделируют распространенные схемы закрепления панелей.

Таким образом, система полученных уравнений включает в себя 21 уравнение и является полной, то есть содержит столько же неизвестных. Она может быть приведена к двум группам уравнений, соответствующим задачам о нагружении пластины в своей плоскости и изгибе. Для удобства решения плоской задачи теории упругости введем функцию напряжений Эри  $\phi(x, y)$ :

$$N_x = \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}; \quad N_y = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}; \quad N_x = -\frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y}.$$

В результате тождественных преобразований системы получим четыре дифференциальных уравнения:

$$\left. \begin{aligned} f_1(\phi, \vartheta_x, \vartheta_y) &= 0 \text{ – плоское напряжённое состояние;} \\ f_2(\vartheta_x, \vartheta_y, \phi) &= 0 \\ f_3(w, \vartheta_x, \vartheta_y, \phi) &= 0 \\ f_4(w, \vartheta_x, \vartheta_y, \phi) &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ – изгиб,}$$

включающих в качестве неизвестных функцию напряжений  $\phi$ , углы поворота нормали  $\vartheta_x, \vartheta_y$  и прогиб  $w$ .

Если эти функции найдены, то затем по формулам можно найти деформации и кривизны отсчетной плоскости ( $z = 0$ ) и с помощью равенства

$$[\varepsilon] = [e] + z[\chi]$$

может быть получено распределение деформаций по толщине пластины. Далее закон Гука

$$[\sigma] = [K][\varepsilon]$$

позволяет определить напряжения, по которым можно судить о прочности отдельных слоев и пластины в целом.

Ввиду того, что одной из возможных форм разрушения композитных панелей является расслоение от касательных напряжений  $\sigma_{xz}$  и  $\sigma_{yz}$ , получим выражения для их определения. Поперечные касательные напряжения в каждом слое вычисляются обычно путём интегрирования уравнения равновесия трёхмерной теории упругости:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} &= 0; \\ \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zy}}{\partial z} &= 0. \end{aligned}$$

При этом используются условия неразрывности данных напряжений на границах раздела слоев и граничные условия на наружных плоскостях пластины. В нашем случае на верхней и нижней поверхностях касательные нагрузки отсутствуют. Таким образом,

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} &= -\int \left( \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y} \right) dz; \\ \sigma_{yz} &= -\int \left( \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} \right) dz; \end{aligned}$$

условия неразрывности:

$$\sigma_{xz}^{(k)}(z^{(k)}) = \sigma_{xz}^{(k+1)}(z^{(k)}); \quad \sigma_{yz}^{(k)}(z^{(k)}) = \sigma_{yz}^{(k+1)}(z^{(k)}) \quad (k = 1, \dots, n-1);$$

граничные условия:

$$\sigma_{xz}^{(1)}(z^{(0)}) = \sigma_{xz}^{(n)}(z^{(n)}) = 0; \quad \sigma_{yz}^{(1)}(z^{(0)}) = \sigma_{yz}^{(n)}(z^{(n)}) = 0.$$

Было выполнено построение моделей на основе метода конечных элементов (МКЭ) с возможностью определения:

- несущей способности - критическая нагрузка разрушения и

– жесткостных характеристик – размер перемещений точек и деформация модели при определенной нагрузке [4, 5].

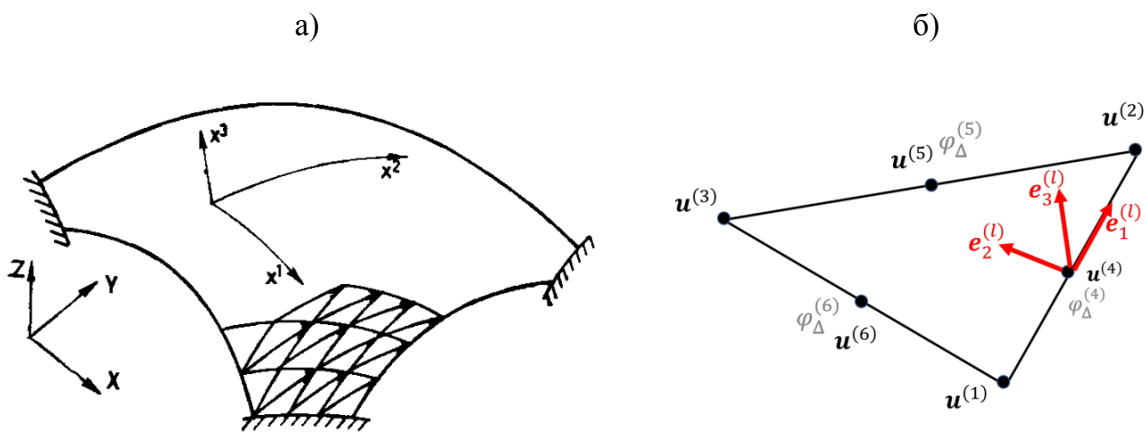


Рис. 2 – а) Разбивка произвольной пластины на конечные элементы  
б) конечный элемент для оболочек Кирхгофа-Лява

Уравнение для элемента будет иметь вид:

$$\mathbf{K}_e^{(i)} = \frac{h^3}{12} \begin{bmatrix} \frac{E_1}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} & \frac{\nu_{21}E_1}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_{12}E_1}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} & \frac{E_2}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{12}{h^2}G_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{12}{h^2}G_{23} \end{bmatrix}$$

$E_i$  – модули упругости,  $\nu_{ij}$  – коэффициенты Пуассона,  $G_{ij}$  – модули сдвига.

Матрицы жесткости отдельных элементов  $\mathbf{K}_e^{(i)}$  объединяют в глобальную матрицу жесткости  $\mathbf{K}$ .

Уравнение равновесие МКЭ можно записать в виде:

$$\mathbf{Ku} = \mathbf{F}$$

$\mathbf{F}$  – тензор 1-го порядка значений внешних воздействий (сил) согласно распределению по узлам граничных условий;  $\mathbf{K}$  – глобальный тензор 2-го порядка жесткости элементов модели КПО;  $\mathbf{u}$  – тензор 1-го порядка перемещений узлов модели. Или в виде уравнений:

$$\begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1m} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nm} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_n \end{Bmatrix}$$

$k_{ij}$  – жесткость по степеням свободы  $ij$ ,  $u_i$  – неизвестное перемещение по степени свободы  $i$ ,  $F_i$  – нагрузка по  $i$ -ой степени свободы.

Деформации определяют из перемещений:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{D}\mathbf{u} ,$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$  – тензор деформаций,  $\mathbf{D}$  – тензор операторов дифференцирования.

Учитывая положения о совместности деформаций и малости толщины оболочки, напряжения в каждом слое будут определяться из предположения линейного распределения деформаций по толщине оболочки. Согласно обобщенному закону Гука, получим напряжения в слое:

$$\boldsymbol{\sigma}^{(i)} = \mathbf{C}^{(i)}\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)} ,$$

$\boldsymbol{\sigma}^{(i)}$  – тензор напряжений в  $i$ -ом слое,  $\mathbf{C}^{(i)}$  – тензор жесткости материала в  $i$ -ом слое,  $\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}$  – тензор деформаций в  $i$ -ом слое.

### Постановка задачи теории пластичности

Пусть имеется некоторое деформируемое тело, находящееся в равновесии под действием заданных поверхностных  $p_x, p_y, p_z$  и объемных

$R_x, R_y, R_z$ , сил. Механические свойства тела определяются его упругими характеристиками  $E, \mu$  и зависимостью  $\sigma_i = f(\varepsilon_i)$ . Требуется найти распределение напряжений, деформаций в данном теле.

Для решения этой задачи имеем следующую совокупность уравнений:

1. Уравнения равновесия

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} + R_x = 0;$$

$$\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} + R_y = 0;$$

$$\frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + R_z = 0.$$

2. Геометрические соотношения Коши

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}; \quad \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} \gamma_{xy};$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y}; \quad \varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) = \frac{1}{2} \gamma_{yz};$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}; \quad \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) = \frac{1}{2} \gamma_{zx}.$$

3. Зависимости между напряжениями и деформациями

$$\sigma_{xx} = \frac{2\sigma_i}{3\varepsilon_i} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_0) + 3K\varepsilon_0; \quad \sigma_{xy} = \frac{2\sigma_i}{3\varepsilon_i} \varepsilon_{xy};$$

$$\sigma_{yy} = \frac{2\sigma_i}{3\varepsilon_i} (\varepsilon_{yy} - \varepsilon_0) + 3K\varepsilon_0; \quad \sigma_{yz} = \frac{2\sigma_i}{3\varepsilon_i} \varepsilon_{yz};$$

$$\sigma_{zz} = \frac{2\sigma_i}{3\varepsilon_i} (\varepsilon_{zz} - \varepsilon_0) + 3K\varepsilon_0; \quad \sigma_{zx} = \frac{2\sigma_i}{3\varepsilon_i} \varepsilon_{zx},$$

где



$$\varepsilon_0 = \frac{1}{3}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = \frac{\theta}{3}; \quad K = \frac{E}{3(1-2\mu)}.$$

В итоге мы имеем 15 уравнений с 15-ю неизвестными:

$$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}; \quad \varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{xy}, \varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}; \quad u_x, u_y, u_z.$$

Таким образом, система уравнений является замкнутой. С целью получения конкретного решения к приведенным выше соотношениям необходимо добавить граничные условия (статические и кинематические). Для этого делим поверхность тела на две части:  $S = S_p + S_u$ , причем  $S_p$  и  $S_u$  части поверхности тела, где заданы поверхностные нагрузки и перемещения соответственно.

В заключение отметим, что как и задачу упругости, задачу теории пластичности можно решать либо в перемещениях, либо в напряжениях [6, 7].

### Моделирование полей напряжений

В данной работе рассмотрены математические модели элементарных образцов на растяжение, изгиб и изгиб с V образным концентратором слоистого материала, состоящего из чередующихся слоев молибдена и карбида кремния. Расчеты были проведены в программе для анализа методом конечных элементов.

Математические модели компонентов брались из базы данных. Для исследования нагруженного состояния молибдена применяли модель Стейнберга-Гуиана, в которой учитывается изменение модуля сдвига  $G$  и предела текучести. Такая модель позволяет изучить как ведет себя материал в пластической зоне в зависимости от скорости деформации и температуры.

$$G = G_0 \left\{ 1 + \left( \frac{dG/dP}{G_0} \right) \frac{P}{\left( \frac{V_0}{V} \right)^{1/3}} + \left( \frac{dG/dT}{G_0} \right) (T - 300) \right\}$$

Формула для расчета изменения модуля сдвига

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \left\{ 1 + \left( \frac{d\sigma_y / dP}{\sigma_{y0}} \right) \frac{P}{\left( \frac{V_0}{V} \right)^{1/3}} + \left( \frac{dG / dT}{G_0} \right) (T - 300) \right\} (1 + \beta \epsilon_e^{pl})$$

Формула для расчета изменения предела текучести

Математическая модель карбида кремния так же была взята из базы материалов, однако описывалось ее поведение по модели Джонсона – Холмквиста. Данная модель полезна для моделирования хрупких материалов, как в нашем случае керамики, которые подвергаются большим давлениям, сдвиговым деформациям или высоким скоростям деформации. Так же данная модель позволяет оценить повреждаемость материала.

$$\sigma_{\text{intact}}^* = A (p^* + T^*)^n \left[ 1 + C \ln \left( \frac{d\epsilon_p}{dt} \right) \right]$$

### Моделирование растягивающих напряжений

В литературных данных практически не приводятся расчетные модели напряженно-деформируемого состояния металлокерамических композиционных материалов с многослойной структурой, позволяющих прогнозировать комплекс физико-механических свойств материала в зависимости от свойств отдельных слоев и их толщин. Расчет растягивающих напряжений выполнялся на образце, геометрия которого соответствует ASTM C1275. Модель включает в себя 4 слоя: 2 металлических и 2 керамических. Механические свойства структурных составляющих были взяты из имеющейся базы в программном комплексе.

Пластичный металлический слой представлен молибденовой фольгой, а в качестве жесткой и хрупкой керамики был выбран карбид кремния (SiC). Имеющиеся в структуре слои жестко закреплены друг относительно друга и не имеют возможности к проскальзыванию. Кроме того, модель не учитывает присутствие диффузионной границы, которая имеет место в структуре реального материала, что может вносить

значительные погрешности в прочностной расчет, вследствие того, что диффузионная граница, является концентратором напряжений и отличается определенной дефектностью, эти факторы в совокупности будут приводить к снижению прочностных характеристик от расчетных. Однако основной задачей данной работы было определение механизмов разрушения многослойного композиционного материала, а не проведение прочностного расчета конкретной конструкции.

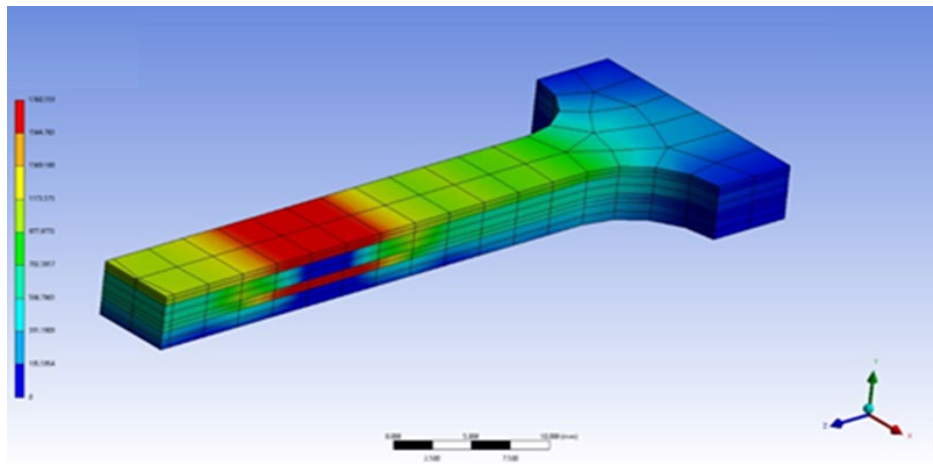


Рис. 3 – Результаты компьютерного моделирования при воздействии растягивающих напряжений

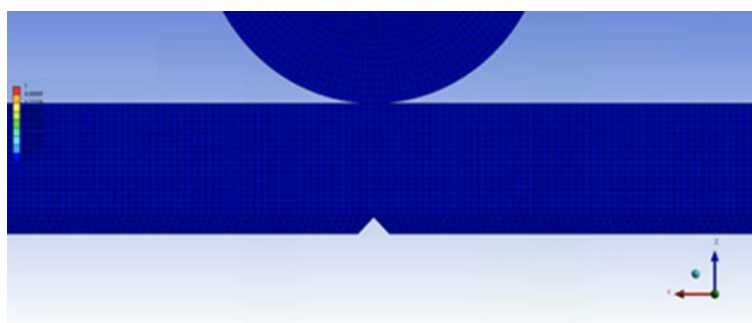
Таким образом, на начальном этапе воздействия растягивающих напряжений, многослойный металлокерамический композиционный материал равномерно нагружен по всем слоям. Далее разрушение происходит в керамических слоях (область синего цвета в середине рабочей части на рисунке). Последующие нагружение приводит к кратному возрастанию возникающих напряжений в металлических слоях, в связи с чем в них практически сразу возникает пластическая деформация, из-за которой имеет место их вытягивание относительно керамических слоев, и последующее их разрушение вследствие достижения металлом предела прочности.

### **Моделирование изгибающих напряжений**

Моделирование напряжений, а также вероятности возникновения трещин выполнялось на образце, геометрия которого соответствует ГОСТ 24409-80. Модель включает в себя 7 слоев: 3 металлических и 4 керамических.

Механические свойства структурных составляющих были взяты из имеющейся базы в программном комплексе. Пластичный металлический слой представлен молибденовой фольгой, а в качестве жесткой и хрупкой керамики был выбран карбид кремния (SiC). Имеющиеся в структуре слои жестко закреплены друг относительно друга и не имеют возможности к проскальзыванию. Кроме того, модель не учитывает присутствие диффузионной границы, которое имеет место в структуре реального материала, что может вносить значительные погрешности в прочностной расчет, вследствие того, что диффузионная граница, является концентратором напряжений и отличается определенной дефектностью, эти факторы в совокупности будут приводить к снижению прочностных характеристик от расчетных.

а)



б)

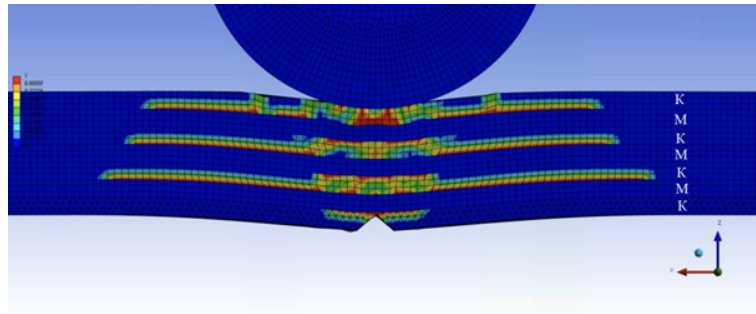


Рис. 4 – Результаты компьютерного моделирования при воздействии изгибающих напряжений: а) исходное состояние б) упруго-деформированное состояние

В результате расчета модели по критерию разрушения, можно сделать вывод, что при подобном типе нагрузки имеет место возникновение крупных магистральных трещин практически в каждом керамическом слое, однако эти трещины возникают последовательно от верхнего слоя к нижнему. Вместе с тем, энергии возникших трещин недостаточно для того, чтобы продолжить свой рост в металлических слоях, в связи с этим они изменяют свое направление, отклоняются и начинают распространяться вдоль нижней границы структурных составляющих. Подобный механизм в реальном материале может приводить к его расслаиванию, однако скорости распространения трещины и разрушения, будут существенно ниже по сравнению с монолитной керамикой.

### Испытание на изгиб многослойного КМ

В качестве образцов для проведения испытаний с целью сравнения полученных результатов с расчетными данными использовали многослойный керамический композиционный материал, состоящий из чередующихся слоев молибдена и керамики на основе карбида кремния.

Диаграмма деформации, полученная в процессе испытания на трехточечный изгиб, представлена на рисунке 5. Образец 1 представляет собой образец из монолитной керамики. Образец 2 – композиционный материал в исходном состоянии. Образец 3 – композиционный материал с нанесенным концентратором напряжений в виде надреза и усталостной трещиной.

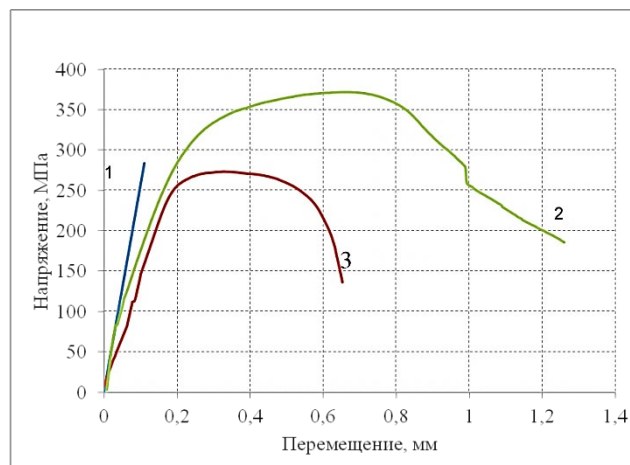


Рис. 5 – Диаграмма «напряжение – прогиб»: 1 – образец из монолитной керамики; 2 – образец КМ в исходном состоянии; 3 – образец КМ с усталостной трещиной

Образец 1, представляющий собой монолитную керамику аналогичного состава, что и керамический слой в композиционном материале, разрушается хрупко, без пластической деформации. Об этом свидетельствует линейный характер зависимости напряжения от величины прогиба.

Многослойный композиционный материал, представленный образцом 2, имеет хорошее сопротивление материала процессу разрушения образца. Согласно диаграмме изгиба, появлению трещины предшествует значительная пластическая деформация. Рост трещины сопровождается пластической деформацией слоев в ее вершине. Оба образца не были разрушены окончательно, что свидетельствует о высокой энергоемкости разрушения. Фотографии образцов 1, 2 и 3 после испытания приведены на рисунке 5 [10].

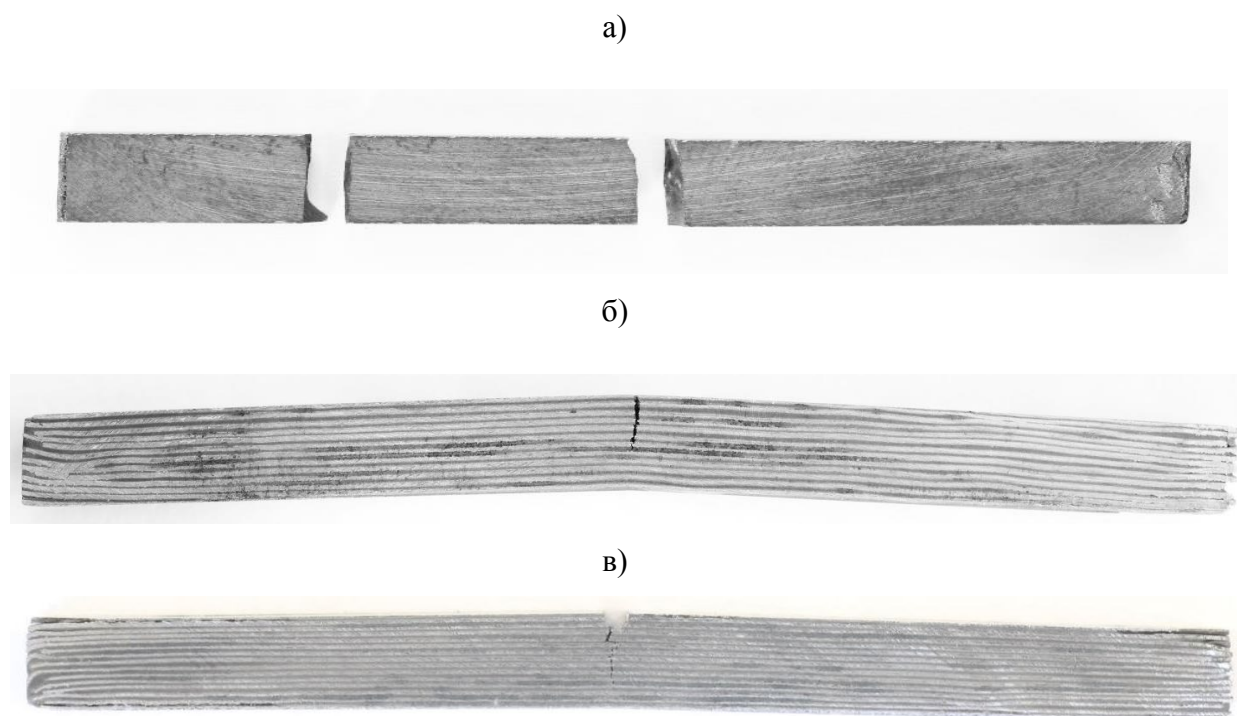


Рис. 6 – Фотографии образцов после испытания на статический изгиб: а – образца из монолитной керамики; б – исходного образца; в – образца с усталостной трещиной

Микрофотография зоны разрушения образца из многослойного металл-керамического композиционного материала приведена на рисунке 7.

Видно, что направление развития трещины изменилось при ее входе в керамический слой. Трещина отклонилась и начала развиваться параллельно слоям фольги. Характер излома хрупко-вязкий [11, 12].

Вид диаграммы изгиба и образца после испытания свидетельствуют о существенно более высокой энергии, необходимой для разрушения многослойного композиционного материала по сравнению с монолитной керамикой аналогичного состава.

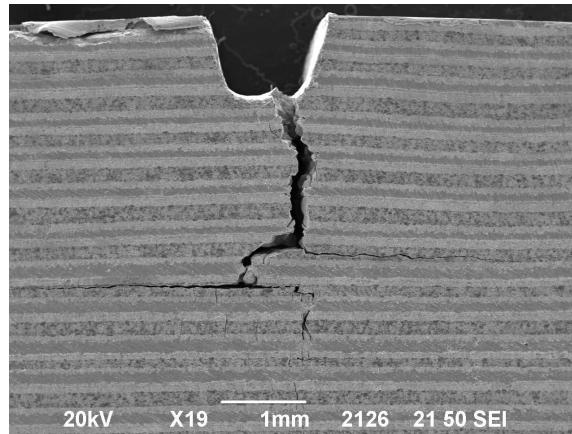


Рис. 7 – Фотография зоны разрушения образца с усталостной трещиной после испытания на изгиб

### **Испытания на растяжение многослойного КМ**

Испытания на растяжение являются основным и наиболее распространенным методом лабораторного исследования и контроля механических свойств материалов. Наряду с пределом прочности при этих испытаниях определяют предел текучести и характеристики пластичности материала - относительное удлинение и сужение.

Нужно помнить, что прочностные характеристики керамического материала зависят не только от присущих ему характеристик, но и от наличия дефектов. Процесс изготовления образца, в свою очередь, оказывает влияние на результат измерений, и должен быть описан и учтен. Разрушение образца вне рабочей длины может случиться вследствие напряжений вблизи геометрических переходов; напряжений, вызванных захватами или градиентом температуры. Такое испытание считается недействительным. Рекомендуется избегать химического взаимодействия



материала образца с экстензометром, учитывать влияние поверхности образца, флуктуации температуры.

Приемлема любая геометрия образца, если геометрия захватов, длина рабочей длины, температурный градиент и требования к изгибу не нарушают стандарт [14].

Стандарты на испытания монолитной керамики предлагают плоский образец с квадратным или прямоугольным поперечным сечением рабочей длины с отверстием.

Испытанию подвергались по 7 образцов из исходного многослойного композиционного материала при комнатной (20 °С) температуре. Для приведения данных по прочностным характеристикам взято среднее значение. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытаний на растяжение

№ образца	E, ГПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta_5$ , %
1	181	131	0,15
2	169	119	0,15
3	178	105	0,1
4	171	94	0,2
5	174	145	0,9
6	187	112	0,8
7	163	152	0,1
Ср. значение	174,7	122,6	0,34

Согласно диаграмме деформации, приведенной на рисунке 8, имеется линейный участок области упругой деформации. После достижения условного предела текучести, в области пластической деформации кривая носит волновой характер, что свидетельствует о послойном разрушении КМ.

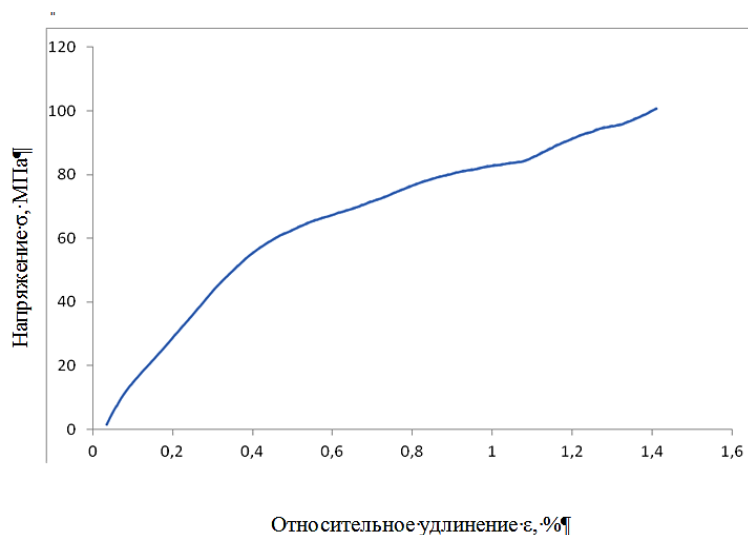


Рис. 8 – Диаграмма деформации при 1250 °С

При анализе торцевой поверхности образца, разрушенного после растяжения можно заметить различный характер изломов керамической и металлической составляющей КМ (рис. 9).

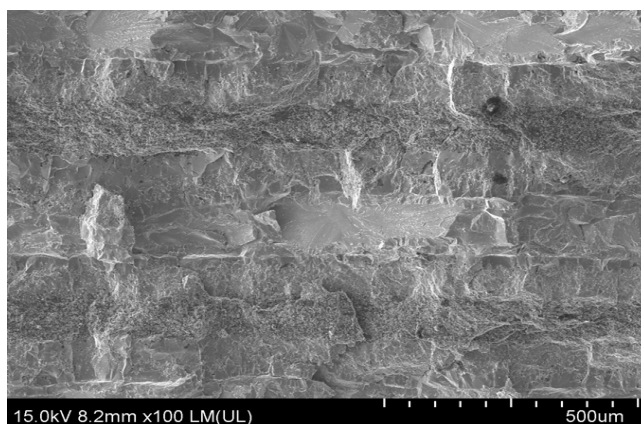


Рис. 9 – Микрофотография торца образца после испытаний многослойного КМ

Для металлической части характерно незначительное вытягивание металла над поверхностью керамики, кроме того отчетливо видно наличие сложного профиля, образованного благодаря зарождению множества трещин в процессе испытания, как вторичных, так и магистральных. При этом металлические составляющие отличаются достаточно гладкой поверхностью излома, что свидетельствует о протекании пластической деформации с достижением зоны текучести в процессе испытания [15].

### **Выводы**

В работе выполнено компьютерное моделирование механизмов разрушения металлокерамического композиционного материала со слоистой структурой в сравнении с реальными экспериментами. Создана качественная математическая модель металлокерамического композиционного материала, которая позволяет прогнозировать его разрушение для выполнения расчета деталей сложной геометрии. Определен механизм возникновения и распространения трещин в структуре материала. Получены данные о распределении напряжений в отдельных структурных элементах композита, установлено, что наличие в структуре пластической фазы обеспечивает армирование керамики, изменяя характер разрушения с хрупкого на хрупко-вязкий. Установлена высокая сходимость модели с реальными процессами, которые наблюдаются во время испытаний материала данного класса.

### **Литература**

1 Nozhnitsky Y.A., Fedina Y.A., Rekin A.D., etc. Development and investigation of ceramic parts for gas-turbine engines /International Gas Turbine and aeroengine congress and exhibition // 1997. Orlando. Florida. 2-5 June. P. 1-8.6. Hebsur M.G. MoSi<sub>2</sub>-base composites. / In: Bansal N.P. (eds.) Handbook of Ceramic Composites. Springer. Boston. MA. 2005. P. 173-196.

- 2 Jain M. K., Subrahmanyam J., Ray S.. Development of Mo and Ta foil reinforced (MoSi<sub>2</sub>+20 vol.% SiCp) matrix laminated composites/ *Advanced Materials Research*. Vol. 585. 2012. P. 306-310.
- 3 Laifei Cheng, Mengyong Sun, Fang Ye. Structure design, fabrication, properties of laminated ceramics: A review // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. – 2018. – Vol. 1. – P. 126–141.
- 4 Ковтунов, А.И. Слоистые композиционные материалы: учебное пособие / А.И. Ковтунов, С.В. Мямин, Т.В. Семистенова. – Тольятти: Изд-во ТГУ. – 2017.
- 5 Z. Shuwei, T. Rabczuk, Zhuang X. Phase field modeling of quasi-static and dynamic crack propagation: COMSOL implementation and case studies / *Advances in Engineering Software* // №122. 2018. P. 31–49.
- 6 V. Carollo, J. Reinoso, M. Paggi. Modeling complex crack paths in ceramic laminates: A novel variational framework combining the phase field method of fracture and the cohesive zone model / *Journal of the European Ceramic Society* // Vol.38 №7. 2018. P 4565-4567.
- 7 Manoj Kumar Jain, Jiten Das, Subrahmanyam J., S. Ray. Interfacial characterization in ductile refractory metals reinforced MoSi<sub>2</sub> based laminated composites // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – Vol. 66. – 2017. – P. 258–270.
- 8 Коржов В.П., Кийко В.М. Структура слоистых Мо-Si-B и Nb-Si-B композитов/ В сб. 9-ой Международной Конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» // Черноголовка, 7-11 ноября 2016 г. С.155.
- 9 Hai-long Wang, Chang-an Wang. Preparation and mechanical properties of laminated zirconium diboride/molybdenum composites sintered by spark plasma sintering // *Front. Mater. Sci. China*. – 2009. – Vol. 3. – P. 273–280.

10 Kiiko V., Prokhorov D., Stroganova T. Investigation of heat resistance and structure of layered refractory composites reinforced by chemical compound with silicon, carbon, and boron // Scientific proceedings XIV international congress "Machines. Technologies. Materials." – 2017.

11 Кийко В.М., Коржов В.П. Структура слоистых композитов Mo-Si-B и Nb-Si-B // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Том 81. – №11. – С. 1513–1521.

12 Biamino S., Antonini A., Pavese M. MoSi<sub>2</sub> laminate processed by tape casting: Microstructure and mechanical properties' investigation // Intermetallics. – Vol.16. – 2008. – P.758–768.

13 Manoj Kumar Jain, Jiten Das, Subrahmanyam J. Room temperature fracture toughness of refractory foil laminated MoSi<sub>2</sub> based composite // TRANSACTIONS OF PMAI. – Vol. 42 (2). – 2016. – P. 70–80.

14 Коржов В.П., Кийко В.М. Фазовая структура многослойных Nb/(Si-B) и Mo/(Si-B) композитов после термической обработки под давлением // VI Всероссийская конференция по наноматериалам, 22-25 ноября 2016 г. Москва. – С. 386–387.

16 Rowe R. G., Skelly D.W., Larsen M., Properties of microlaminated intermetallic-refractory metal composites // Materials Research Society Symposium. – Vol. 322. – 1994. – P. 461–472.

УДК 666.3/.7

## **ХАРАКТЕР ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА СВОЙСТВА ГЛИНОЗЕМНОЙ КЕРАМИКИ**

И.К. Некрасов<sup>1</sup>; И.Ш. Абдуллин<sup>2</sup>; Ф.Р.Сагитова<sup>3</sup>

## **THE NATURE OF THE IMPACT OF A LOW-ENERGY ION FLUX ON THE PROPERTIES OF ALUMINA CERAMICS**

I.K. Nekrasov<sup>1</sup>, I.Sh. Abdullin<sup>2</sup>, F.R. Sagitova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет" (ФГАОУ ВО КФУ)

<sup>1</sup>Federal state autonomous educational institution of higher education "Kazan (Volga Region) Federal University

<sup>2</sup>НПО "Плазма ВСТ"

<sup>2</sup>Open Joint Stock Company "Plasma VST"

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

<sup>3</sup>Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kazan National Research Technological University" (FGBOU VO "KNRTU")

### ***Аннотация***

Глиноземная керамика используется в составе композиционных материалов. Однако глиноземная керамика имеет низкие адгезионные свойства, краевой угол смачиваемости составляет около 90°. Общепринятым механизмом разрушения керамики является представление о волновом характере деструкции керамических изделий в отраженных от границы раздела с подложкой и от свободной поверхности волнах разрежения. Увеличение смачиваемости керамики позволит увеличить сродство керамики с подложкой, что в свою очередь привело бы к уменьшению амплитуды отраженных волн.

### ***Реферат***

В статье представлены результаты, полученные при исследовании влияния потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотного емкостного разряда плазмы пониженного давления, на адгезионные свойства глиноземной керамики. Выяснено, что обработка потоком низкоэнергетических ионов в среде воздуха позволяет увеличить смачиваемость глиноземной керамики. Угол смачиваемости до обработки составлял  $80^{\circ}$ , после обработки –  $28^{\circ}$ . Проведены исследования по определению временной зависимости угла смачиваемости после обработки. Выяснено, что эффект не пропадает в течении всего периода наблюдений, который составлял более 20 суток.

### ***Ключевые слова:***

керамика, композиционные материалы, поток низкоэнергетических ионов

### ***Annotation***

Alumina ceramics is used as part of composite materials. However, alumina ceramics have low adhesion properties, the contact angle of wetting is about  $90^{\circ}$ . The generally accepted mechanism of ceramic destruction is the idea of the wave nature of the destruction of ceramic products in rarefaction waves reflected from the interface with the substrate and from the free surface. Increasing the wettability of ceramics would increase the affinity of ceramics with the substrate, which in turn would lead to a decrease in the amplitude of reflected waves.

### ***Keywords:***

ceramics, composite materials, low-energy ion flow

### **Введение**

Керамические материалы все более и более находят свое применение в композиционных материалах (КМ) ввиду уникальности своих свойств: твердости, огнестойкости, ударостойкости. Однако проблема разрушения керамики требует новых подходов к материаловедению керамических изделий, способов модификации и обработки поверхности.

Механизмы деформирования и разрушения керамики имеют ряд существенных особенностей. В отличие от металлов в оксидах, карбидах, нитридах и других соединениях, являющихся основой керамических изделий, высока энергия образования носителей пластической деформации – дислокаций. По этой причине подобные материалы под действием сдвиговых напряжений растрескиваются практически без пластической деформации. Большие сдвиговые деформации сопровождаются увеличением объема в результате растрескивания материала и разворота образовавшихся сегментов [1, 2]

Важным параметром керамического слоя КМ является время существования керамики в жестком состоянии. В течение этого времени поврежденность керамики возрастает настолько, что керамический слой может быть сравним с порошком.

Общепринятыми являются представления о волновом характере разрушения керамики в отраженных от границы раздела с подложкой КМ и от свободной поверхности волнах разрежения. Откольное разрушение в твердом теле происходит в результате взаимодействия достаточно сильных разнонаправленных волн разрежения. Характерным временем существования тела в неразрушенном состоянии является время двойного пробега звуковой волны в направлении распространения нагрузки.

Поскольку в процессе распространения по керамическому слою ударные волны быстро затухают вследствие аморфности фазы зерен, предполагается, что для достижения достаточных для разрушения уровня растягивающих напряжений и времени их действия требуется несколько волновых пробегов по керамическому слою. По разным оценкам число пробегов составляет от 14 до 20 [3].

Поскольку поле напряжений зависит от граничных условий, при которых осуществляется воздействие на керамический слой, то и время существования керамики определяется не только ее свойствами, но и



прочностью, акустической жесткостью материала подложки и адгезией между ними.

Известным методом модификации материалов является метод обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из высокочастотного емкостного разряда в динамическом вакууме (рис. 1) [4-6]. С помощью данного метода неоднократно удавалось повысить смачиваемость различных материалов, таких как ткани на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, стекловолокна, углеродного волокна, щебня, мрамора и многих других.

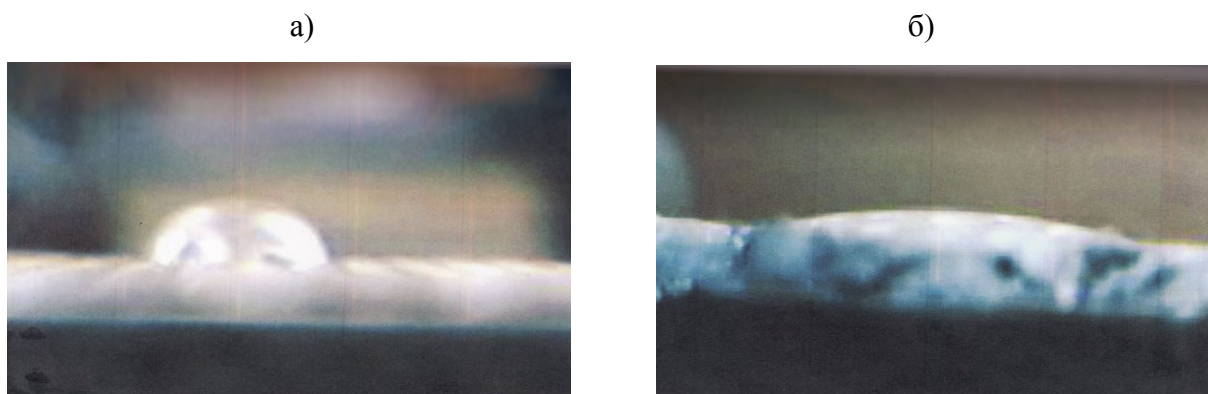


Рис. 1 – Растекание капли по СВМПЭ поверхности до (а) и после (б) обработки потоком низкоэнергетических ионов [4]

Суть метода заключается в низкоэнергетической ионной имплантации из слоя положительных зарядов, образуемого вокруг любого тела, обрабатываемого в ВЧ емкостной (ВЧЕ) плазме [7]. Ионы достигают энергий от 50 до 100 эВ и плотности ионного тока до  $1.5 \text{ A/m}^2$ . Энергии хватает иону, чтобы разрушить межатомные связи в молекулах обрабатываемого материала и остаться в приповерхностном слое, не позволяя восстановить образовавшиеся связи.

Результаты ОЖЕ-спектроскопии показали, что глубина проникновения составляет до 200 ангстрем [8]

При обработке в среде воздуха и при выносе из вакуумной камеры к образовавшимся связям присоединяются гидрофильные группы.

*Методика обработки образцов и проведения исследований*

В качестве образцов керамики использовались керамические цилиндры  $Al_2O_3$  диаметром 13 мм производства НЭВЗ-Керамикс.

Обработка произведена на ВЧЕ плазменной установке пониженного давления, состоящей из ВЧ генератора, ВЧ электродов, вакуумной системы, системы подачи газа и системы охлаждения. ВЧ генератор собран по одноконтурной схеме с общим катодом [7].

Исследования проведены при следующих выходных параметрах экспериментальной установки: энергия ионов  $E_i$  от 50 до 100 эВ, плотность тока на поверхность волокна  $j_i$  от 0.5 до 1,5  $A/m^2$ , рабочее давление  $P$  от 13,3 до 100 Па, плазмообразующий газ – воздух, расход  $G$  составлял 0.04 г/с, вносимая в разряд мощность от 1 до 2 кВт, время обработки около 30 минут, частота генерации – 13,56 МГц.

Смачиваемость образцов определялся на приборе для измерения краевого угла смачивания DSA30.

**Ударостойкость КМ определяли на оборудовании лаборатории испытаний на ударостойкость. Использовалась испытательная машина с вертикально-падающим грузом, производства фирмы Instron, модель «Dynatup-9250 HV» с программным обеспечением.**

*Экспериментальная часть*

Образцы керамических дисков без какой-либо предварительной очистки обрабатывались потоком низкоэнергетических ионов с целью повышения смачиваемости. На рис. 2 приведены фотографии по определению угла смачиваемости для необработанного и обработанного образцов.

а)

б)

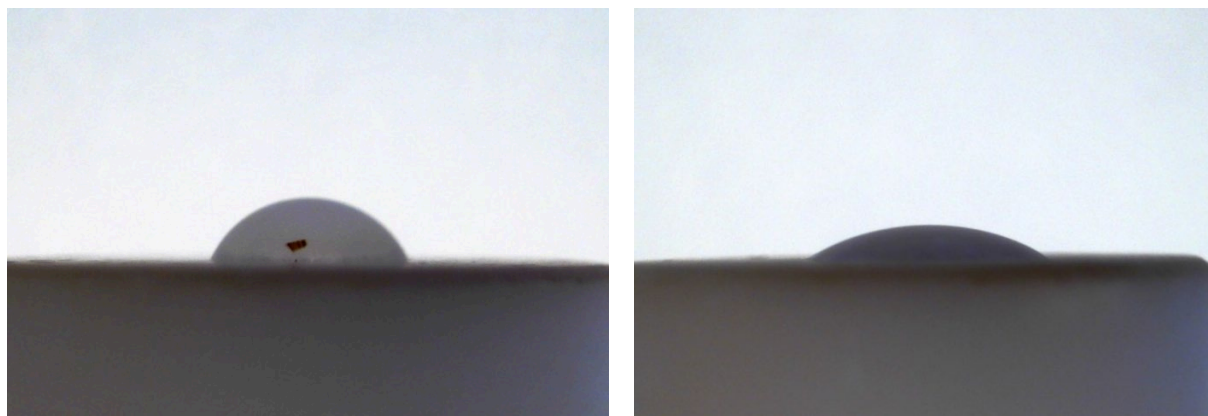


Рис. 2 – Определение угла смачиваемости у необработанного образца (а) и обработанного образца (б)

Измерения краевого угла смачиваемости показали, что до обработки угол составляет  $80^{\circ}$ , а после обработки –  $28^{\circ}$ .

Большим недостатком других плазменных методов обработки является недолговечность полученных результатов. Поэтому проведены исследования с целью определения временной зависимости угла смачивания. Результаты представлены на рис. 3.

Непосредственно после обработки (первые несколько часов) капля воды растекалась по всей поверхности керамического диска. Однако уже на следующий день капли принимали вид подобно рис. 2, б.

Для проверки прочности соединения керамики с подложкой проведены исследования на ударную прочность. Для этого создан образец КМ (рис. 4); в качестве подложки использовалась СВМПЭ ткань, обработанная потоком низкоэнергетических ионов, а в качестве матрицы – эпоксидная смола.

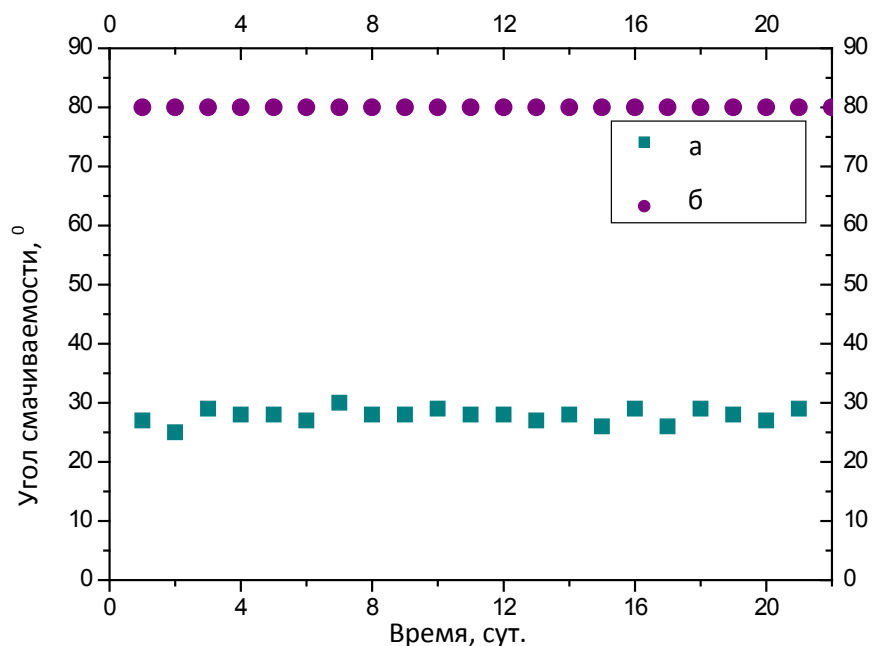


Рис. 3 – Определение временной зависимости угла смачивания: (а) обработанная керамика, (б) необработанная керамика



Рис. 4 – Образец КМ с керамикой.

На поверхности керамики можно наблюдать глянец от эпоксидной смолы

### Выводы

Обработка потоком низкоэнергетических ионов позволяет повысить смачиваемость глиноземной керамики. Стоит отметить, что эффект не пропадает спустя время, что свидетельствует о возможности длительного хранения обработанной керамики, об отсутствии необходимости «немедленного» применения после обработки.

Эксперименты по определению ударопрочности показали, что после обработки керамики потоком низкоэнергетических ионов количество отколовшейся керамики после ударного воздействия уменьшилось в несколько раз.

По результатам обработки потоком низкоэнергетических ионов глиноземной керамики можно сделать следующие выводы:

✓ при распространении разрушающих напряжений вероятность разрушения, откола керамики от матрицы КМ гораздо меньше вследствие большей адгезии керамики с подложкой;

✓ увеличивается сродство керамики с матрицей, подложкой. Это позволяет уменьшить амплитуду отраженных от границы керамика-подложка (матрица) волн, что в конечном счете уменьшает амплитуду интерференции внутри керамики под воздействием разрушающего напряжения. Это приводит к увеличению времени существования керамики в жестком состоянии.

Данное исследование дает широкий потенциал для применения керамических изделий в композиционных материалах.

### **Литература**

1. Григорян В. А. и др. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования // М.: РадиоСофт. 2008. 406 с.
2. Никифоровский В.С., Шемякин Е.И. Динамическое разрушение твердых тел. – Новосибирск: Наука, 1979. 272 с.
3. Гаршин А.П., Гропянов В.М. Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. – М.: Научтехлитиздат. 2003, 380 с.
4. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Часть. 2. Свойства, структура, технологии / Корнеева Н.В. [и др.]. // Казань: Казанский государственный технологический университет (КГТУ), 2011. 256 с.
5. Исследование взаимного влияния и свойств волокон на прочность их соединения с полимерной матрицей методом full pull-out при получении композиционных материалов / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, И.Ш. Абдуллин, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов // Физика и химия обработки материалов. 2010. №6. С. 77–80.
6. Абдуллин И.Ш., Некрасов И.К. и др. Влияние низкоэнергетических ионов неравновесной низкотемпературной плазмы на формирование

полимерных композитов на основе СВМПЭ-волоконистого материала / Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России: материалы III Международной научно-технической конференции // НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2022. С. 498–510.

7. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. – Казань: изд-во Казан. ун-та, 2000. С. 58–66.

8. Абдуллин И. Ш., Желтухин В. С. Применение ВЧ-плазмы пониженного давления для газонасыщения поверхности металлов // Вестник Казанского технологического университета. 2003. №. 1. С. 172–180.

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ИНЕРТНЫХ ОКСИДОВ РЗМ**

Ю.В. Столянков<sup>1</sup>, к.т.н.; Р.А. Валеев<sup>1</sup>, к.т.н.;

Д.В. Королев<sup>1</sup>, д.ф.-м.н.

Y. Stolyankov, R. Valeev, D. Korolyov

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

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

*<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

### ***Аннотация***

Доклад посвящен керамическим композиционным материалам на основе инертных оксидов РЗМ, предназначенных для выплавки высокотемпературных реакционно активных сплавов с высокими значениями упругости паров и высокой химической активностью расплава по отношению к огнеупорной керамике.

### ***Реферат***

Отечественные производители огнеупорных материалов предлагают большой ассортимент плавильных тиглей, выполненных на основе оксидной керамики и силикатов. Однако вопрос повышения

температурной стойкости и ресурса плавильных тиглей остается актуальным. Решение вопроса кроется в использовании в качестве исходных компонентов инертных оксидов редкоземельных металлов. Рассматриваемые в данном докладе керамические композиционные огнеупорные материалы на основе инертных оксидов РЗМ, показали свою работоспособность для выплавки высокотемпературных реакционно активных сплавов с высокими значениями упругости паров и высокой химической активностью расплава по отношению к огнеупорной керамике, таких, например, как сплавов систем РЗМ-РМ, а так же сплавов на основе хрома, характеризующихся высокой температурой плавления на уровне 1950–2000 °С.

***Ключевые слова:***

вакуумная индукционная плавка (ВИП), вакуумный дуговой переплав (ВДП), легирующий элемент (ЛЭ), плавильный узел, огнеупорный материал, плавильный тигель, керамические шихтовые материалы, инертная оксидная керамика, термическое напряжение, теплостойкость тигля, тигель вставной, тигель набивной, набивка тигля

**Введение**

Российские производители огнеупорных материалов предлагают большой ассортимент тиглей, выполненных на основе оксидной керамики и силикатов, обеспечивая широкий диапазон по температуре применения (от 1500 до 1750 °С) и массогабаритным характеристикам [1]. Однако вопрос повышения эксплуатационных характеристик применяемых тиглей остается актуальным. В частности, до конца не решена проблема коррозионной и эрозионной стойкости тигля при взаимодействии с расплавом, обладающим высокой реакционной способностью (железо-хромистые сплавы, титановые сплавы, магниевые сплавы) [2]. Решение вопроса существенного улучшения данных характеристик возможно



только путем проведения исследований взаимосвязей состава и структуры материала тиглей и их реакционной устойчивостью при контакте с расплавом [3]. Предлагаемые керамические композиционные огнеупорные материалы на основе инертных оксидов РЗМ, предназначены для выплавки высокотемпературных реакционно активных сплавов с высокими значениями упругости паров и химической активностью расплава по отношению к огнеупорной керамике, таких, как сплавов РЗМ-РМ, а так же сплавов на основе хрома, характеризующихся высокой температурой плавления 1950–2000 °С.

### **Методика проведения исследования**

Анализ охранных документов и научно-технической документации позволил выявить тенденции развития объекта исследования: керамического огнеупорного материала, стойкого к воздействию высокотемпературных реакционно активных сплавов в части обеспечения чистоты выплавляемого материала и ресурса огнеупорной оснастки (вставных плавильных тиглей). Так повышение термической стойкости огнеупорной керамики обеспечивается за счет введения в ее состав оксидов РЗМ, применения многослойной структуры материала тигля, а также за счет применения огнеупорной композиции с образованием жидкой фазы в процессе спекания. Повышение чистоты выплавляемого сплава при относительно высокой термической стойкости тигля за счет применения покрытия из оксида иттрия.

### **Экспериментальная часть**

Разработан керамический композиционный материал на основе инертных оксидов РЗМ, обладающий комплексом уникальных свойств, проявляющихся как на этапе формования изделий из него, так и при его использовании в качестве огнеупорного материала (вставного тигля рис. 1),

предназначенного для реакционно активных сплавов с температурой плавления на уровне 1950–2000 °С. Данная технология основана на формировании в процессе высокотемпературного спекания высокоогнеупорного неорганического соединения на основе цирконата РЗМ (рис. 2), который формируется на поверхности крупноразмерных составляющих шихты керамического материала, а также в его порах.

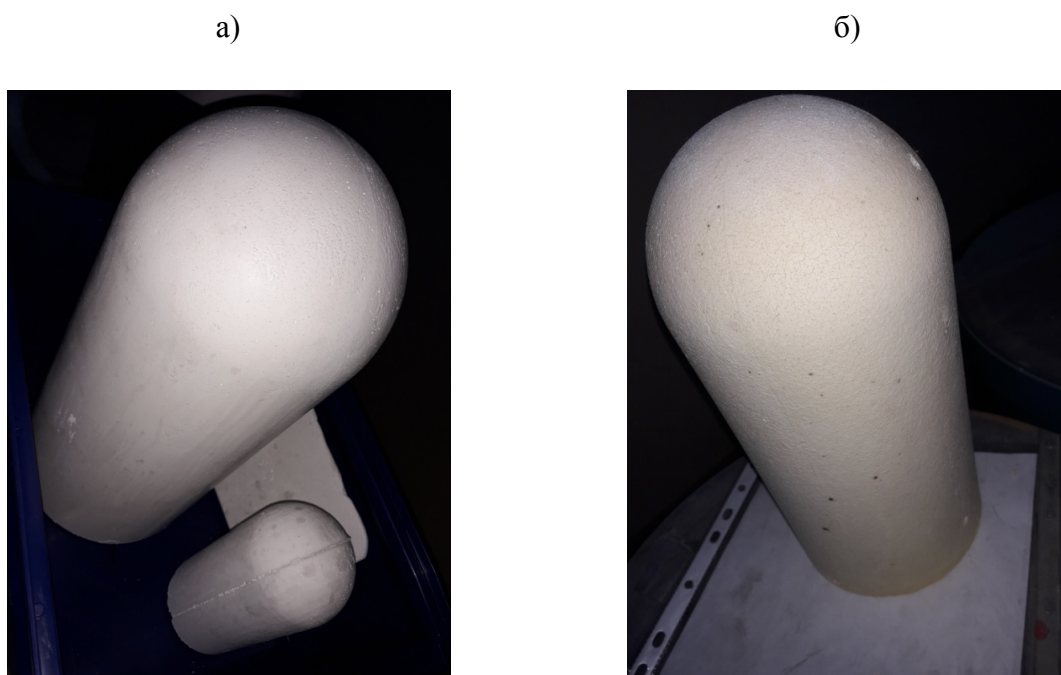
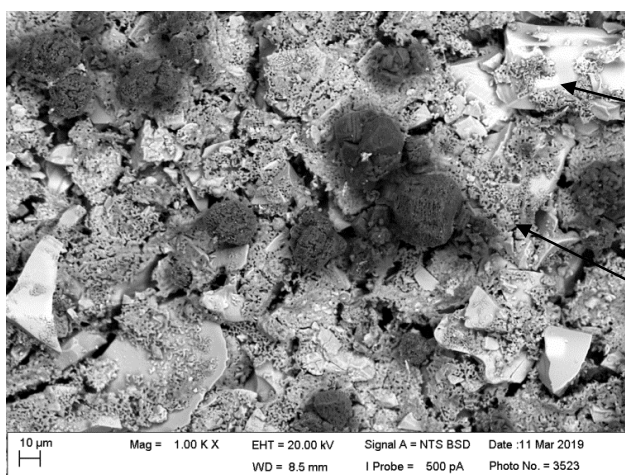


Рис. 1 – Плавильный тигель (а) с конструктивно-подобным образцом-свидетелем после формирования и плавильный тигель (б) после спекания



Крупные фракции оксидов РЗМ

Основная фаза (по данным РФА):  
 $\text{PZM}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (пирохлор) +  $\text{Y}_2\text{O}_3$

Частицы цирконата  $\text{PZM}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (типа пирохлор) между частицами крупных фракций

Рис. 2 – Структура огнеупорного керамического материала-тигля

Далее в соответствии с установленным порядком производили набивку плавильного узла со вставным плавильным тиглем, формировали буферный слой, воротник и носок плавильного тигля. После естественной сушки плавильный узел устанавливали в печь и проводили прокалку тигля с использованием графитового шаблона. После прокалки проводили промывную плавку. На рисунке 3 показан вставной тигель в составе плавильного узла.



Рис. 3 – Вставной тигель в составе плавильного узла (а) и замер рабочей поверхности нутромером (б)

На рисунке 4 показан вставной плавильный тигель после промывной плавки сплавом на основе железа.



Рис. 4 – Вставной плавильный тигель после промывной плавки

После каждой плавки, в том числе промывной, проводили визуальный контроль состояния рабочего слоя плавильного тигля на предмет наличия на нем каких-либо дефектов (трещин, отслоений, размытия и др. дефектов). Также в нескольких местах на различном углублении проводили замер внутренней поверхности плавильного тигля при помощи нутромера (рис. 3, б). При обнаружении того или иного дефекта, проводили его описание и принимали решение о ремонтной процедуре.

Так, в районе сливного носка в зоне перехода от цилиндрической части к сливному носку плавильного тигля после проведения промывной плавки обнаружен дефект – трещины, который был устранен с помощью ремонтного состава. На рисунке 5 показан тигель после проведения ремонтной процедуры.



Рис. 5 – Плавильный тигель после ремонта дефектов (трещин)

После прокалки в тигель загружали шихтовые материалы и проводили плавку сплава системы Cr-Mo-Fe. На рисунке 6 показан вставной плавильный тигель после первой основной плавки. После каждой плавки проводился контроль глубины рабочего слоя. Это одна из самых важных характеристик, позволяющая судить о степени эрозионного повреждения рабочего слоя, поскольку именно в донной части тигля

развивается наиболее интенсивное кавитационное воздействие расплава на рабочую поверхность в процессе плавки.

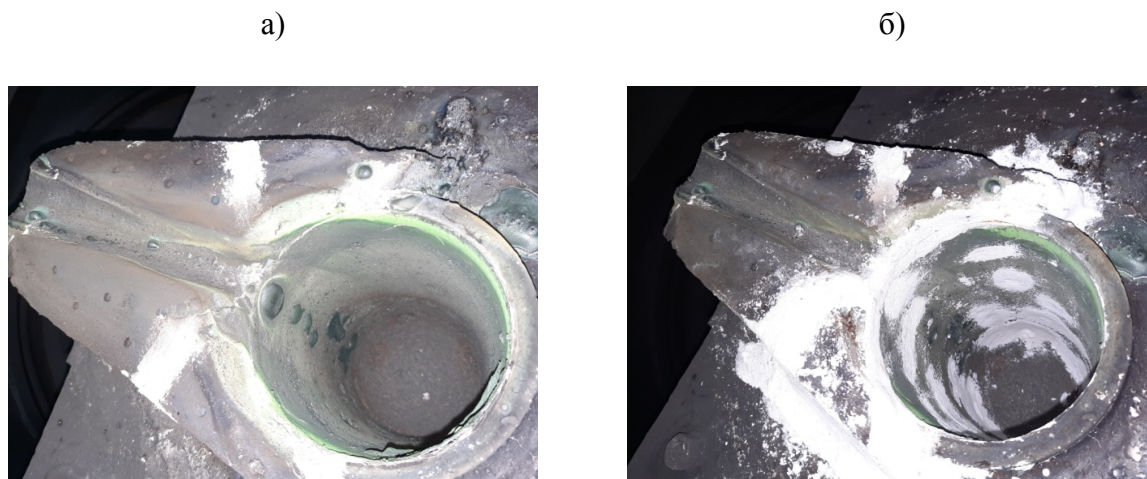


Рис. 6 – а) Плавильный тигель после первой от набивки плавки и  
б) Плавильный тигель после проведения ремонтной процедуры

Соблюдая описанный выше порядок, проводили восстановление целостности рабочей поверхности плавильного тигля, проводили сушку, прокалку плавильного тигля, загружали шихтовые материалы и переходили к дальнейшей выплавке сплавов системы Cr-Mo-Fe.

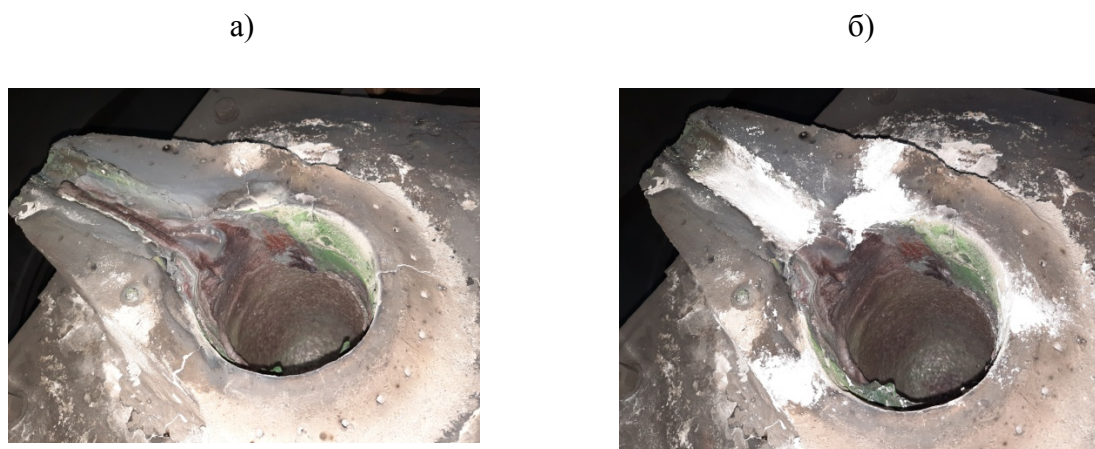


Рис. 7 – Плавильный тигель после плавки № 12 (а)  
и ремонта (б) воротниковой части и сливного носка

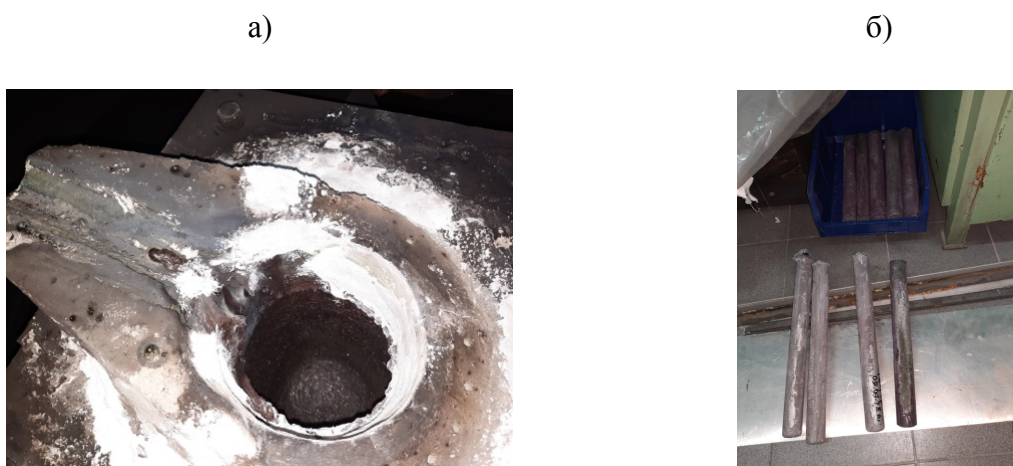


Рис. 8 – Плавильный тигель после 17 от набивки плавки (а) и слитки мерной шихтовой заготовки диаметром 40 и 50 мм и длиной 450 мм опытной партии сплава системы Cr-Mo-Fe



Рис. 9 – Плавильный тигель после проведения 17 плавок: (а) – донная часть тигля, (б) – верхняя часть тигля

Выплавку сплавов системы РЗМ-Zr с содержанием иттрия в пределах 18–20 % проводили в ставном тигле, показанном на рис. 10.



Рис. 10 – Вставной плавильный тигель после набивки в составе плавильного узла (а) и после проведения промывной плавки сплавом на основе железа



Рис. 11 – Плавильный тигель после выплавки сплавов лигатуры системы РЗМ-Zr (плавки № 2 (а) и № 11 (б) от набивки), соответственно

В ходе проведения плавки происходит «заращение» рабочей поверхности тигля шлаком, выделяющимся при выплавке, и который, главным образом, состоит из загрязнений и примесей, содержащихся в легирующих элементах РЗМ.

### **Выводы**

1. Объемно твердеющая дисперсная «структура» формовочной массы на основе инертных оксидов РЗМ обеспечивает возможность формирования тиглей различных типоразмеров.

2. В ходе спекания керамической смеси, состоящей из инертных оксидов РЗМ, на поверхности крупноразмерных составляющих шихты керамического материала, а также в его порах формируется высокоогнеупорное неорганическое соединение на основе цирконата РЗМ, что обеспечивает необходимую термостойкость плавильного тигля.

3. Керамический композиционный материал на основе инертных оксидов РЗМ обладает комплексом физико-химических характеристик, обеспечивающих его применимость для использования в качестве плавильных тиглей высокотемпературных реакционно активных сплавов с температурой плавления на уровне 1950–2000 °С.

4. Тигли, изготовленные из композиционного керамического материала на основе инертных оксидов РЗМ [4], обладают необходимыми характеристиками, позволяющими обеспечить отсутствие загрязнений неметаллическими включениями выплавляемых высокотемпературных реакционно активных сплавов при требуемом их ресурсе, позволяющим проводить 15-20 плавов высокотемпературных сплавов с высокой химической активностью с проведением промежуточных ремонтов плавильного узла и непосредственно самого плавильного тигля.

### **Литература**

1. Огнеупорные материалы. Учебное пособие. /Корнилова Е.Р., Галимов Э.Р., Корнилов А.В. – Казань. Издательство Казанского Государственного университета, 2012. 83 с.

2. Огнеупорные материалы. Структура. Свойства. Испытания. / И.Аленштейн, под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау пер. с нем. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. 393 с.

3. Теплофизические и рабочие свойства огнеупорных и теплоизоляционных материалов. Учебное пособие. Янушкин Ю.М. – Москва. Издательство МИСиС, 2014. 90 с.



4. Керамический огнеупорный материал, тигель и способ изготовления тигля. Каблов Е.Н., Столянков Ю.В., Валеев Р.А., Королев Д.В., Ширякина Ю.М., Шитов Р.О. Патент на изобретение 2760814 С1, 30.11.2021. Заявка №2020141561 от 16.12.2020.

УДК 544.032.65

## РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ СЛОЕВ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА

С.А. Лысенко<sup>1</sup>; Н.Н. Юрышев<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.

Lysenko Sergey Anatolevich, Yuryshchev Nikolay Nikolaevich

[s.lyssenko@mail.ru](mailto:s.lyssenko@mail.ru), [yuryshchev@rambler.ru](mailto:yuryshchev@rambler.ru)

<sup>1</sup>*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

### *Аннотация*

Представлены результаты продолжения исследований применения лазерного излучения для синтеза самосвязанного карбида кремния из компонентов типовой шихты. Производилось последовательное наращивание слоев и соединение двух предварительно изготовленных однослойных образцов путем спекания шихты между ними. Использовались компоненты как с одинаковыми, так и с различными соотношениями и размерами входящих в шихту веществ.

### *Ключевые слова:*

синтез самосвязанного карбида кремния, лазерный нагрев, лазерное воздействие, лазерное наращивание слоев

### *Annotation*

The results of the continuation of studies on the use of laser radiation for the synthesis of self-bonded silicon carbide from the components of a typical charge are presented. In them, layers were sequentially built up and two prefabricated single-layer samples were joined by sintering the mixture between

them. Components were used both with the same and with different ratios and sizes of the substances included in the mixture.

***Keywords:***

synthesis of self-bonded silicon carbide, laser heating, laser action, laser layer growth

***Реферат***

Применение лазерного излучения для спекания самосвязанного карбида кремния (ПКК, SiSiC) благодаря управлению тепловым нагревом в каждой точке воздействия позволяет изменить традиционный процесс формирования подобных изделий и отказаться от использования высокотемпературных печей, что особенно актуально при восстановлении испорченных деталей или герметизации емкостей, заполненных вредными или опасными веществами.

Эффективность процесса спекания определялась результатами рентгеноструктурного анализа, комбинационного рассеяния света и исследованиями на электронном микроскопе.

**Вводная часть**

Для обеспечения стыковки изделий из самосвязанного SiC необходимо придать специальную геометрию формируемому промежуточному слою. Однако эти способы требуют обязательного разогрева заранее сформированной заготовки до высоких температур и участия в процессе специализированных печей различного типа для обеспечения условий необходимых для протекания соответствующих химических реакции синтеза SiC [1]. Возможно использование и тугоплавких связующих [2], но они ухудшают чистоту синтезируемых материалов из SiC, что важно для последующих применений в направлениях, связанных с химической или радиационной стойкостью.

Несколько десятилетий назад были предложены способы стыковки частей самосвязанного SiC как самого распространенного карбид кремниевого материала, заключающиеся в нанесении специальной пасты, состоящей из углеродсодержащих компонентов, в месте соединения деталей для обеспечения более качественной адгезии и последующей пропитки кремнием при высокой температуре в печи [3]. Важным условием подобной процедуры является предварительная механическая обработка [4] стыкующихся поверхностей и наличие пористости у обеих или хотя бы у одной из частей в месте предполагаемого стыка [5]. То есть, либо частичное силицирование детали на этапе первичной пропитки кремнием, что, естественно, требует организации специальных особых условий проникновения кремния, либо последующего удаления свободного кремния из уже готовой детали в месте, где планируется произвести соединение. При этом перечисленные выше способы являются типовыми для SiSiC и требуют использования высокотемпературных печей с достаточно длительным временем нагрева (как минимум десятки минут [6]).

Если же герметизация происходит у изделия, содержащего внутри себя материалы, для которых температуры, при которых плавится кремний и синтезируется его карбид, являются критическими (более 1414 °C), то использование нагревательных печей становится невозможным. Применение лазерного излучения может быть решением этой проблемы, поскольку ограниченная область воздействия приводит лишь к локальному нагреву, а время протекания химической реакции синтеза внутри этой области исчисляется секундами и зависит от ее задаваемых размеров и параметров лазерного излучения. Это значительно уменьшает тепловое воздействие на внутреннее содержимое контейнеров из РКК.

Использование лазерных технологий для стыковки деталей из самосвязанного карбида кремния пока широко вообще не применяется,

поскольку к уже перечисленным общим проблемам добавляются и специфические, вызываемые применения лазерного излучения. Во-первых, меняется поглощательная способность поверхности, на которую падает лазерный луч из-за постепенного изменения ее вещественного состава в процессе химической реакции. Во-вторых, реакция синтеза начинается при температуре, превышающей температуру плавления кремния, и его пары рассеивают лазерное излучение. В-третьих, нагрев и остывание места нагрева происходят за очень короткое время, что может привести к появлению трещин. В-четвертых, при локальном нагреве заметно проявление высокой теплопроводности SiSiC и т. д. [7].

Тем не менее, попытки использования лазерного излучения для обеспечения условий при протекании реакции синтеза карбида кремния уже были ранее, например, при модификации поверхности с образованием слоя из SiC [8]. Это создало предпосылки для продолжения подобных исследований в этом направлении, тем более, что проблема стыковки карбид кремниевых материалов достаточно актуальна и востребована в химической и атомной промышленности при ремонте или герметизации изделий на их основе.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения лазерного излучения для спекания однослойных и многослойных образцов из самосвязанного карбида кремния с размерами сторон в несколько миллиметров, как методом последовательного наращивания слоев, так и методом спекания прослойки из шихты между ранее спеченными образцами. При этом не использовались высокотемпературные нагревательные печи и высокое внешнее давление. Дополнительно определялись оптимальные режимы лазерного излучения для каждого из этапов процесса и соотношение компонентов шихты.

### **Методика проведения экспериментов**

Стандартная процедура получения самосвязанного (реакционноспеченного) карбида кремния достаточно сложная и состоит из нескольких этапов, каждый из которых требует отдельного температурного режима и специальной газовой среды. Промышленный способ обычно осуществляется в высокотемпературных печах в течение нескольких часов. Изделие формируется на начальном этапе и практически не имеет усадки. Если при этом образуются какие-либо дефекты (трещины, сколы, вздутия и т.д.), то деталь бракуется.

С точки зрения технологичности данный метод является весьма непростым из-за своей многостадийности. Суть процесса реакционного спекания состоит в образовании вторичного SiC, который представляет собой связку для частиц исходного (первичного) карбида кремния, являющегося компонентом шихты вместе с углеродом и специальным связующим.

Традиционный процесс получения готового продукта из SiSiC состоит из нескольких стадий:

- Приготовление шихты (очистка, дозировка, перемешивание компонентов);
- Отверждение или сушка (формование, удаление растворителя и полимеризация связующего);
- Карбонизация (разогрев в инертной среде до разложения органического связующего);
- Силицирующий обжиг или силицирование (пропитка парами и жидким кремнием через имеющиеся в заготовке поры);

Каждая из указанных стадий требует своей температуры и длительности лазерного излучения. Преимущество волоконного лазера состоит в том, что он позволяет изменять параметры излучения (мощность, длительность процесса, ширину пятна, а также применять импульсный или

непрерывный режимы) и тем самым управлять температурой нагрева в области воздействия.

Шихта, из которой получается паста для вторичного слоя, должна готовиться и спекаться, следуя типовой процедуре получения карбида кремния реакционным способом [9]. Как правило, она составлялась из композиции порошка карбида кремния с размером зерен 25–40 мкм или 50–65 мкм и порошка углерода с максимальным линейным размером частиц около 1 мкм в различных соотношениях. После добавления технологической связки в виде спиртового раствора пульвербакелита СФП-012А3, смесь течение нескольких часов перемешивалась на лабораторной мешалке шарового типа.

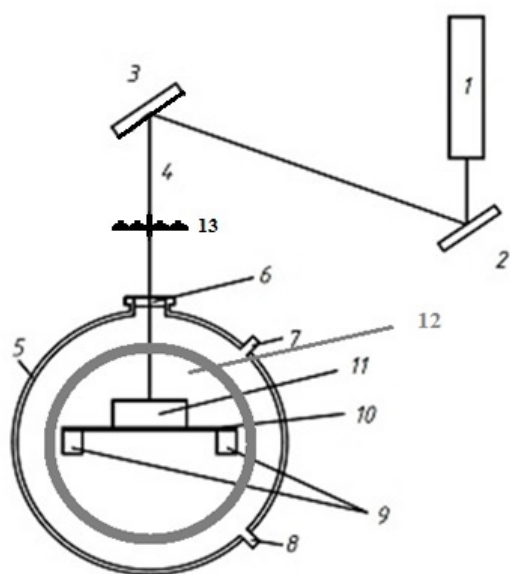
После формования и отверждения проводилась процедура карбонизации в среде аргона при нормальном или немного повышенном давлении при ступенчатом нагреве на нескольких различных значениях температуры от 70 до 900 °С. Затем заготовка обсыпалась порошком кремния и, с помощью воздействия лазерного излучения осуществлялось его плавление и пропитка насыщенной углеродом заготовки, и далее запускался процесс силицирования или химической реакции синтеза вторичного SiC.

После силицирующего обжига спеченные образцы помещались в смесь двух концентрированных кислот ( $\text{HF} + \text{HNO}_3$ , в соотношении 1:1) на время около 12 часов для удаления остатков свободного кремния. Далее образцы раскалывались, а лучшие из них отбирались с помощью лабораторного оптического микроскопа для проведения различных исследований: взвешивание, определение плотности, рентгеноструктурный анализ, сканирование поверхности на растровом электронном микроскопе и рамановском спектрометре и т. д.

## Экспериментальная часть

### Описание установки

Эксперименты проводились на испытательном стенде с необходимым измерительным оборудованием, упрощенная схема которого представлена на рис.1. Луч волоконного лазера YLR-700-MM-CW ( $\lambda=1,07$  мкм) (4) с регулируемой мощностью излучения до 700 Вт, проходит через элементы оптической системы (2, 3, 13) и далее проходит через входное окно (6) герметичной камеры (5) и формируется в пятно с площадью около  $12 \text{ мм}^2$  на поверхности молибденовой кюветы (11).



1. Источник ЛИ
2. Плоское зеркало
3. Плоское зеркало
4. Лазерный луч
5. Рабочая камера
6. Входное прозрачное окно
7. Отверстие для подачи газа
8. Отверстие для обеспечения вакуума
9. Крепление нагревательной пластины
10. Нагревательная пластина
11. Кювета с образцом
12. Смотровое окно
13. Фокусирующий линзовый оптический растр (для выравнивания профиля луча)

Рис. 1 – Схема экспериментальной установки

Мишень, по которой осуществляется воздействие лазерного излучения, представляет собой или заранее сформованную шихту, или уже



спеченные образцы, с нанесенной на них пастообразной массой из шихты и связующего. Отверждение и карбонизация осуществлялись либо с помощью нагрева током пластины, на которой располагалась кювета, либо нагревом лазером. Также с помощью лазерного излучения происходили карбонизация и синтез вторичного SiC. Для контроля процессов нагрева использовались W-Re термopара и фотодатчик, подключенный к осциллографу и позволяющий наблюдать и регистрировать протекание исследуемых процессов через смотровое окошко рабочей камеры (12).

Газовая среда внутри камеры обеспечивается вакуумным насосом и системой подачи газов. Предварительно внутри камеры масляным насосом VALUE создавался вакуум до значений  $10^{-2}$  атм и затем напускался инертный газ аргон через специальные отверстия (7, 8). Обычно давление газа устанавливалось немного выше атмосферного.

*Исследования на лабораторном оборудовании:*

Вначале процесс спекания отрабатывался на однослойных образцах. С некоторыми из них был проведен анализ фазового состава на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert Pro MRD (Нидерланды). Ниже приведены диаграммы состава шихты (рис. 2, а) и фазовый состав синтезированного лазером образца из данной шихты (рис. 2, б).

а)

б)

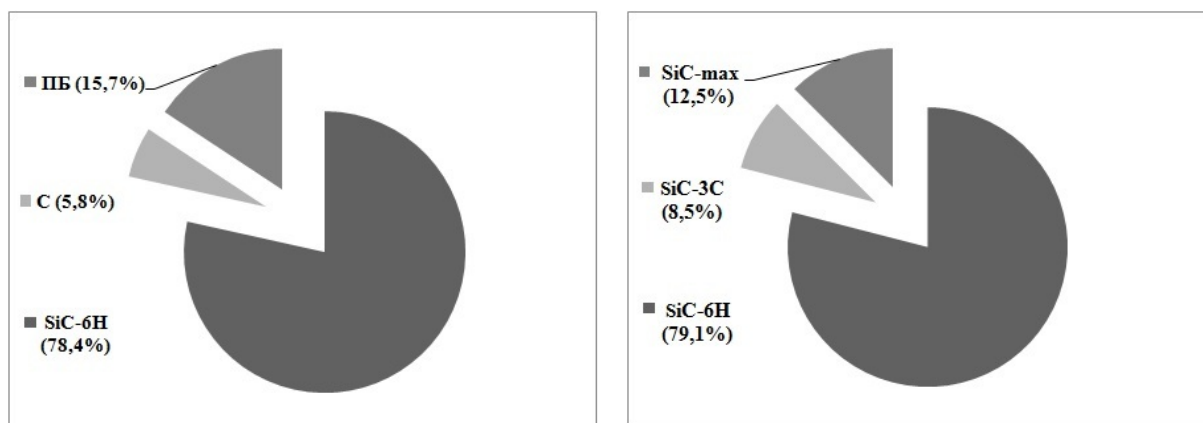


Рис 2 – а) Вещественный состав компонентов шихты до спекания  
 б) Анализ фазового состава образца после травления

Вещества, которые входили в шихту изначально: SiC-6H—это гексагональный политип первичного карбида кремния, C—углерод, ПБ—пудвербакелит. После реакции синтеза появились новые политипы карбида кремния: SiC-3C—кубический политип карбида кремния, SiC-max—политипы с большим периодом кристаллической решетки. Наличие в спеченных образцах новых политипов подтверждает протекание химической реакции синтеза карбида кремния с помощью лазерного излучения. Также на диаграммах видно, что количество первичного гексагонального политипа SiC-6H в ходе спекания практически не изменилось, и отсутствует кремний, т.к. в шихту изначально он не входил, а все полученные образцы перед исследованиями обязательно подвергались травлению смесью кислот для удаления не участвующих в реакции его остатков.

При реакционном спекании вообще, а при лазерном спекании особенно, поскольку сам процесс протекает гораздо быстрее, в конечном продукте могут присутствовать остатки незадействованного в реакции

кремния и углерода, которые ухудшают свойства конечного самосвязанного карбида кремния (SiSiC) по сравнению с кристаллическим или поликристаллическим SiC. Свободный углерод уменьшает механическую прочность, а присутствие свободного кремния понижает тепловые показатели, которые ограничиваются температурой плавления кремния. Однако эти недостатки можно уменьшить за счет получения качественной связки из вторичного карбида кремния между частицами первичного SiC.

Подобные области из вторичного SiC между частицами первичного карбида кремния исследовались на изломах спеченных лазером образцов с помощью метода комбинационного рассеяния света (КРС). На рис. 3а) представлена фотография рассмотренного участка, полученная в оптическом микроскопе. А пара спектров, снятая на нем, представлена на рис. 3, б).

На линии из штрихов обозначен спектр, соответствующий поверхности первичного кристалла (на фото слева – это выделенная область 1), данный спектр соответствует политипу SiC-6H. На сплошной линии выведен спектр, полученный на мостике между двумя первичными кристаллами (на фото слева – это выделенная область 2), соответствующий политипу SiC-3C. По оси абсцисс отложен спектральный диапазон в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ), а по оси ординат – интенсивности полученных пиков в относительных единицах.

а)

б)

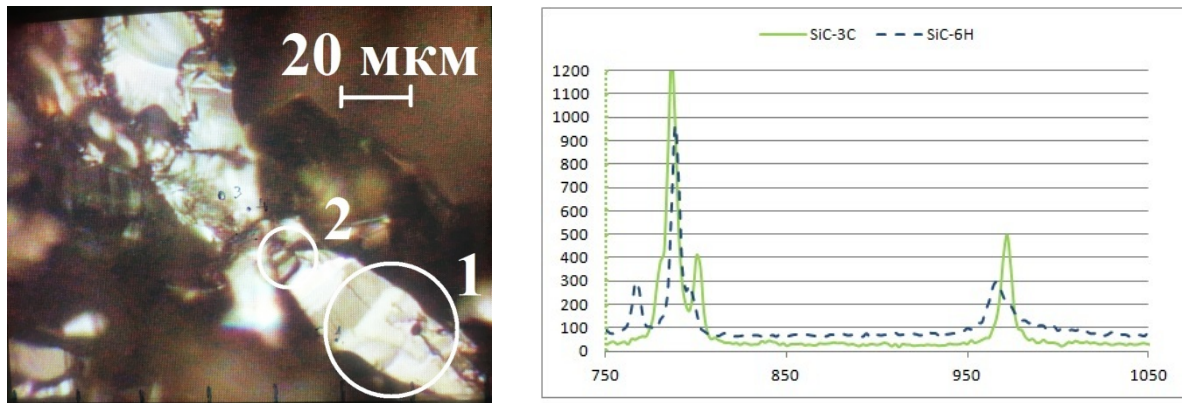


Рис. 3 – а) Вид двух кристаллов и мостика между ними

б) Спектры КРС первичного кристалла и мостика

Полученные результаты КРС также свидетельствует о произошедшей в образце реакции синтеза вторичного SiC при нагреве с помощью лазерного воздействия. Причем, наличие вторичного карбида кремния с аналогичными спектрами КРС было обнаружено не только в виде мостиков между частицами первичного SiC на изломах образцов, но и на их поверхностях. Это позволило нам сделать предположение о возможности наращивания новых слоев на ранее спеченных образцах и аналогичного формирования мостиков из вторичного SiC между первичными частицами из нового и старого слоев.

Новые слои на заранее спеченных образцах наносились после очистки их поверхностей от остатков свободного кремния. Обычно это выполнялось с помощью химического травления смесью кислот с последующей промывкой и сушкой. Все остальные операции (формование, сушка, карбонизация и силицирование) проводились аналогично вышеописанной схеме для однослойных образцов.

Сначала были получены двухслойные образцы, затем трехслойные и четырехслойные, причем слои могли быть как из одинаковой шихты, так и из шихты отличающегося состава. Но в этом случае использовалась специальная прослойка из шихты с гораздо меньшим линейным размером

частиц. Наличие подобной прослойки улучшало адгезию между слоями за счет увеличения поверхности контакта между частицами в слоях.

На рисунках, которые представлены ниже, представлены фотографии микроструктур излома и поверхности многослойных образцов, синтезированных лазером. Снимки получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F, JEOL (Япония).

На рис. 4, а) представлен вид излома четырехслойного образца при последовательном наращивании слоев, т.е. при проведении с каждым из них полного комплекса необходимых операций. Причем, два нижних и два верхних слоя отличаются по размерам исходных частиц SiC (25–40 мкм и 50-65 мкм соответственно). Между тремя верхними слоями есть прослойки, а между самым нижним слоем и вторым слоем снизу ее нет.

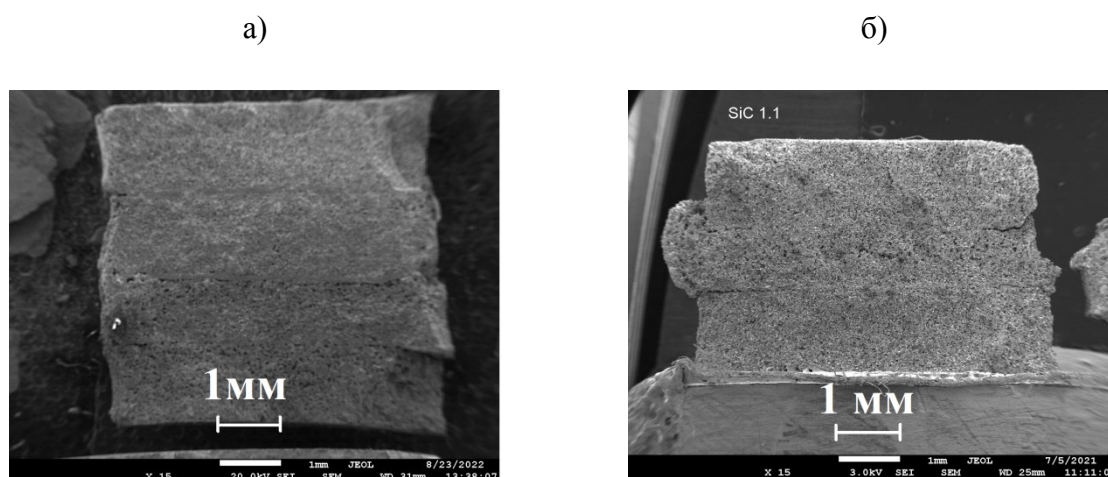


Рис. 4 – а) Вид излома образца из 4-х слоев (последовательное наращивание слоев)

б) Вид излома образца из 3-х слоев (средний слой является стыковочным)

Наконец были проведены эксперименты по имитации процесса сварки 2-х заранее синтезированных слоев путем спекания с помощью лазерного нагрева прослойки из нанесенной шихты между ними.

На рис. 4, б) представлен вид излома трехслойного образца, полученный на электронном микроскопе, при спекании среднего слоя

между двумя заранее спеченными образцами. На обеих фотографии можно увидеть значительные по длине участки, где граница между слоями не различима.

На рисунках 5, а) и 5, б) показаны типичные виды участков на изломах многослойных образцов между двумя слоями в электронном микроскопе при увеличении изображений соответственно в 150 и в 200 раз. Изображения специально подобраны таким образом, что бы граница между слоями отсутствовала не везде. На рис. 5, а) граница между слоями видна только справа, а на рис. 5, б) показана прослойка, сливающаяся с частицами первичного SiC, причем размеры частиц в слоях различны.

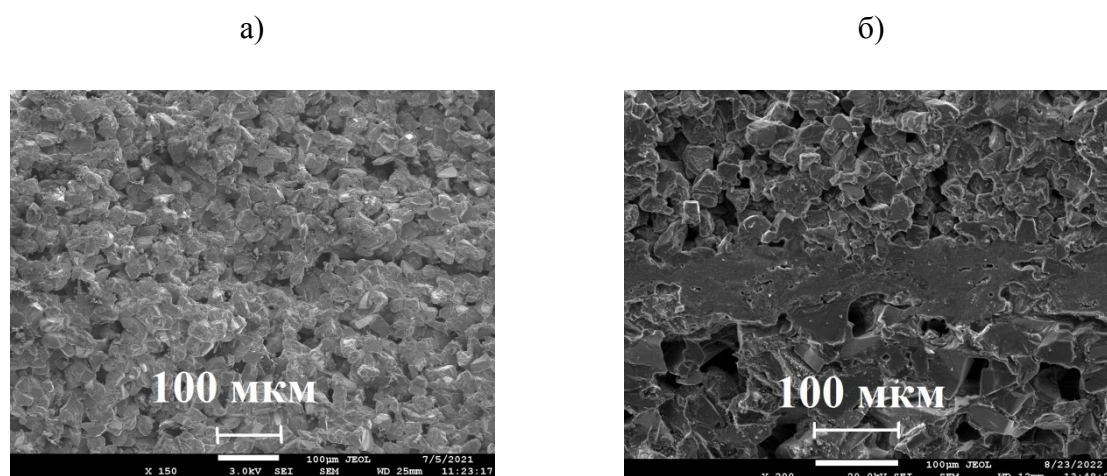


Рис. 5 – а) Типичный вид участка излома между двумя слоями без прослойки

б) Типичный вид участка излома с прослойкой между двумя слоями

### Выводы и рекомендации

Проведенные эксперименты подтвердили возможность спекания не только одного, но и нескольких слоев с помощью типовой процедуры получения самосвязанного карбида кремния, пользуясь только лазерным нагревом, что позволяет отказаться от применения высокотемпературных печей.

Результаты лабораторных исследований показывают образование вторичного карбида кремния, в котором обнаружены политипы, не присутствовавшие в шихте ранее, что подтверждает протекание реакции синтеза вторичного карбида кремния из компонентов шихты и кремния.

В образцах из нескольких слоев обнаружены области, в которых не видна граница между слоями, т.е. между частицами первичного SiC из разных слоев образуются мостики из вторичного карбида кремния. Данные области пока не являются сплошными, но уже являются достаточно протяженными островками, некоторые из которых даже связаны между собой.

Использование прослойки из мелкодисперсной шихты визуально улучшило адгезию, особенно при соединении слоев с различными размерами исходных частиц SiC.

Далее запланирована подготовка образцов для проведения серии механических испытаний.

Полученные результаты позволяют продолжить исследования и надеяться в будущем на осуществление таких работ как ликвидация трещин, заделка отверстий, герметизация емкостей, уменьшение шероховатости, например, при производстве оптических зеркал или защитных покрытий у изделий, спеченных ранее промышленным способом, а также соединение двух поверхностей самосвязанного SiC при изготовлении или ремонте деталей.

Применение лазерного излучения в технологии синтеза самосвязанного карбида кремния позволяет спекать малые объемы SiC локально и достаточно быстро без нагрева всего остального изделия, что может быть чрезвычайно важно при работе с резервуарами, заполненными опасными или вредными веществами. Например, очень актуальной проблемой является герметизация стыков у контейнеров для хранения

ядерного топлива и у ТВЭЛов из карбид кремниевых материалов, разработки которых ведутся в данное время в РФ, где чрезвычайно важным является свойство чистоты SiC из-за его стойкости к радиационному воздействию.

### Литература

1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы М.: Металлургия, 1977. 216 с
2. Житнюк С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава: дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 174 с.
3. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев В.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения М.: ООО «Научтехлитиздат», 2003. 384 с.
4. Патент РФ RU 2023708C1, Способ соединения деталей из карбида кремния, АО «Подольскогнеопор», 1991
5. Patent of Japan JP 5322382B2, Ceramic composite member and manufacturing method thereof, Toshiba Corp, Japan, Patent, 2006
6. Патент РФ RU [2015133402](#), Способ соединения деталей из карбида кремния, ООО "Керамические технологии", 2015
7. Шишковский И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий М.: Физматлит, 2009, 424 с
8. Кузнецов С.И., Петров А.Л. Применение лазерного излучения для модификации поверхности и раскроя углеродных композитных материалов и углеродных тканей Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 5, № 1, 2003.
9. Майстренко А. Л., Кулич В. Г., Ткач В. Н. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния Сверхтвердые материалы, № 1, 2009.



## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА, УПРОЧНЕННОГО SiC, ПОЛУЧЕННОГО СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ**

Ф.Л. Шошев<sup>1</sup>; С.В. Неруш<sup>1</sup>;

И.А. Богачев<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.; А.Н. Няфкин<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

*<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

### ***Аннотация***

В докладе приведены исследования исходных составов металлопорошковых композиций (МПК), подбор параметров механического легирования для получения металломатричных композиционных частиц с однородной структурой и наличием дисперсных упрочняющих частиц карбида кремния в матрице. После проводится исследование сфероидизированного металломатричного композиционного материала (МКМ), с целью установления соответствия материала требованиям к порошкам по гранулометрическому составу, параметру формы для последующего их использования в технологии селективного лазерного сплавления. Проведен подбор оптимальных технологических параметров синтеза, полученный материал исследован на фазовый состав, проведен локальный химический анализ, исследована микроструктура материала после СЛС и последующей термической обработки.

***Ключевые слова:***

металломатричный композиционный материал, селективное лазерное сплавление, механическое легирование, сфероидизация

**Введение**

Металломатричные композиционные материалы (МКМ) имеют ряд важных преимуществ: высокие характеристики прочности, трещиностойкости, износостойкости и расширенный интервал рабочих температур, благодаря чему представляют широкий интерес для использования в авиационно-космической отрасли.

Наиболее перспективным является разработка аддитивных технологий изготовления МКМ с применением метода СЛС, основными преимуществами которого является снижение времени производственного цикла, возможность изготовления сложнопрофильных деталей и элементов конструкций недоступных либо сложных для изготовления традиционными технологиями.

Для повышения эксплуатационных характеристик алюминиевых сплавов до уровня высокопрочных алюминиевых сплавов предлагается их армирование упрочняющими частицами карбида кремния. Однако в настоящее время недостаточно изучено поведение частиц упрочняющей фазы в металлической матрице в процессе печати и последующей термической обработке. Актуальной задачей является изучение состояния границ раздела матрица-частица и связанных с этим состоянием свойств.

Основываясь на опыте исследователей и литературных данных было установлено, что механическое легирование является наиболее предпочтительным технологическим процессом производства МКМ, который не только предотвращает взаимодействие на границе раздела

матрица-частица и деградацию армирующего компонента, но и обеспечивает более равномерное распределение керамических частиц в алюминиевой матрице [1].

Наиболее распространенным керамическим наполнителем для алюминиевой матрицы является карбид кремния. Используется широкий диапазон упрочняющих частиц по фракционному составу от 2 до 50 мкм. Карбид кремния обладает такими важными характеристиками, как стойкость к окислению и отсутствие взаимодействия частиц с матрицей. Армирование алюминиевых сплавов частицами карбида кремния приводит к повышению кратковременной и длительной прочности [2].

Для применения МКМ, как сырья для аддитивных технологий, необходимо получить сферичную форму частиц заданного фракционного состава, что в свою очередь может обеспечиваться процессом сфероидизации [3].

В процессе синтеза МКМ может происходить взаимодействие между карбидом кремния и алюминиевой матрицей с образованием различных второстепенных фаз и химических соединений [4].

Целью работы является исследование формирования структуры алюмоматричного композиционного материала, упрочненного частицами карбида кремния, в процессе селективного лазерного сплавления и последующей термической обработки.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Исследование и выбор исходных металлопорошковых композиций.
- Исследование технологических свойств, фракционного состава и микроструктуры гранул после механического легирования и последующей сфероидизации.
- Исследование технологических параметров синтеза для получения плотноспеченного образца.

- Проведение исследования химического и фазового состава, анализа микроструктуры материала в исходном состоянии и после проведения газостатического прессования и последующей термической обработки.

## Результаты исследований

### 1. Выбор исходных МПК

Из алюминиевых свариваемых сплавов системы Al-Si-Mg-(Cu) был выбран матричный сплав ВАС1, который отличается высокими технологическими характеристиками, что позволяет использовать его для изготовления сложнопрофильных и тонкостенных деталей с внутренними каналами по аддитивной технологии.

Алюминиевый сплав марки ВАС1, представляет собой алюминиевый, свариваемый, термически упрочняемый, высокотехнологичный сплав, применяемый в закаленном и искусственно состаренном состоянии, которое обеспечивает изотропные структуру и механические свойства. Он рекомендуется для изготовления корпусных деталей с разветвленной системой криволинейных каналов, силовых и др. деталей, работающих при температурах от минус 70 до плюс 150 °С.

Материал ВАС1-ПС (синтезированный методом СЛС в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ) зарубежный материал-аналог AlSi10Mg (Евросоюз), полученный методом селективного лазерного сплавления, на 25 % по пределу прочности и на 34 % по пределу текучести. Уровень механических свойств приведен в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства синтезированного материала и его аналогов

Сплав	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %
ВАС1	400	335	6

Al9M	335	245	2
AlSi10Mg	320	250	7

Изготовление металлопорошковых композиций сплава ВАС1 проводили при помощи метода атомизации. Для выделения МПК с заданным гранулометрическим составом порошок сплава ВАС1, полученный в процессе атомизации, подвергали комплексу физико-механической обработки, состоящему из следующих операций: отделение крупных металлических включений (скрапа), аэродинамическая сепарация, ситовый рассев. Данные по определению гранулометрического состава МПК сплава ВАС1 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения гранулометрического состава МПК сплава ВАС1

Номер образца	D <sub>50</sub> , мкм	Содержание частиц, %		
		Менее 10 мкм	От 10 до 40 мкм	Более 40 мкм
ВАС1	25,3	12,07	74,46	13,47

## 2. Получение МКМ.

Для получения металлокерамических композиционных гранул исходными компонентами являются:

- порошок матричного алюминиевого сплава, полученный методом газодинамического распыления, основная фракция от 10 до 40 мкм;
- порошок карбида кремния (рис. 1, б), основная фракция 5–7 мкм.

Морфология частиц исходного порошка сплава ВАС-1 представлена гранулами сферической формы размером от 2 до 40 мкм (рис. 1, а). Локально наблюдаются агломераты гранул неправильной формы размером не более 60 мкм, а также частицы неправильной формы размером не более

20 мкм. Морфология исходного порошка карбида кремния представлена частицами пластинчатой формы размером от 1 до 5 мкм.

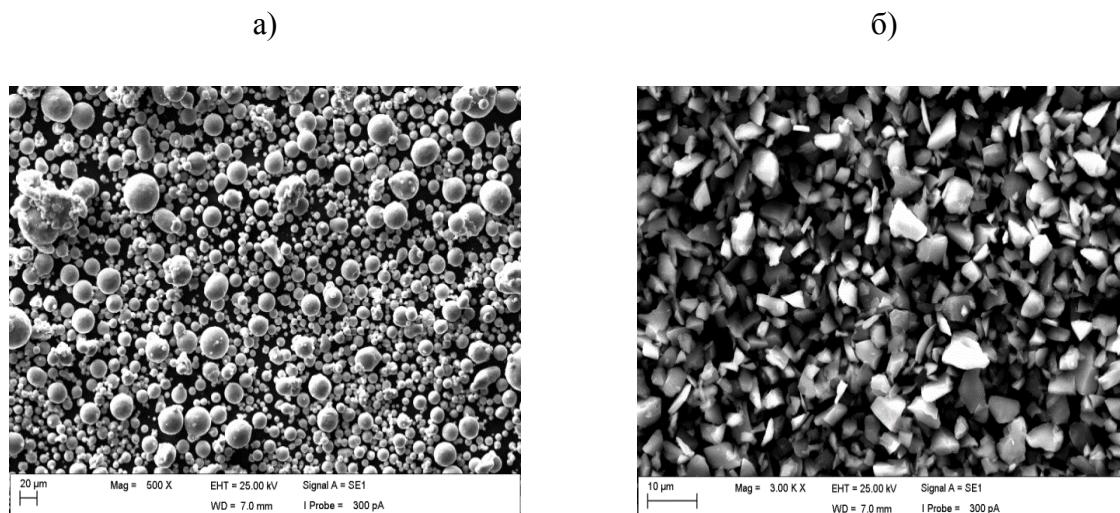


Рис. 1 – Морфология частиц исходного порошка: а)  $\text{SiC} \times 500$  и б)  $\text{SiC} \times 3000$

Исходные компоненты перед началом механического легирования перемешивают в сухую в V-образном смесителе перед загрузкой в шаровую мельницу МШЛ, для получения однородной смеси. Масса исходных компонентов, загружаемая для обработки, выбиралась, исходя из содержания карбида кремния в композиционном материале – 15 % об. Полученную смесь загружают в шаровую мельницу и проводят процесс механического легирования.

Процесс механического легирования представляет собой получение композиционных гранул за счет длительного смешивания исходных порошковых компонентов в шаровой мельнице, наполненной металлическими шариками.

После проведения серии испытаний, установлено, после 40 часов механического легирования микроструктура композиционного материала представлена гранулами неправильной формы, характеризующимися

наличием светлой матрицы сплава на основе алюминия и темных вкраплений – частиц карбида кремния (рис. 2). Локально наблюдаются области, обедненные частицами карбида кремния и сохранившие микроструктуру исходных гранул сплава ВАС1, а также сферические гранулы, не подвергшиеся механическому воздействию.

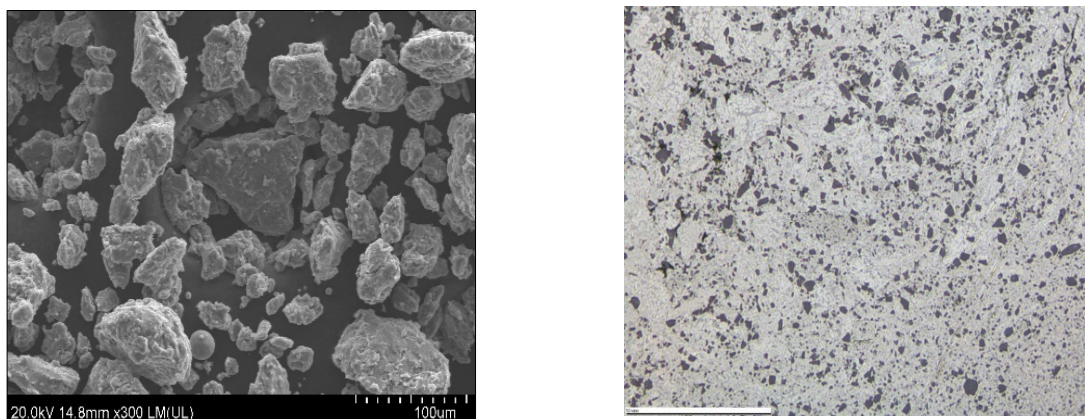


Рис. 2 – Микроструктура гранул состава (ВАС1+15 %SiC).

По результатам анализа рентгеновской дифрактограммы выявлен следующий фазовый состав: твердый раствор на основе алюминия, твердый раствор на основе кремния, карбид кремния в гексагональной модификации 6Н (рис. 3).

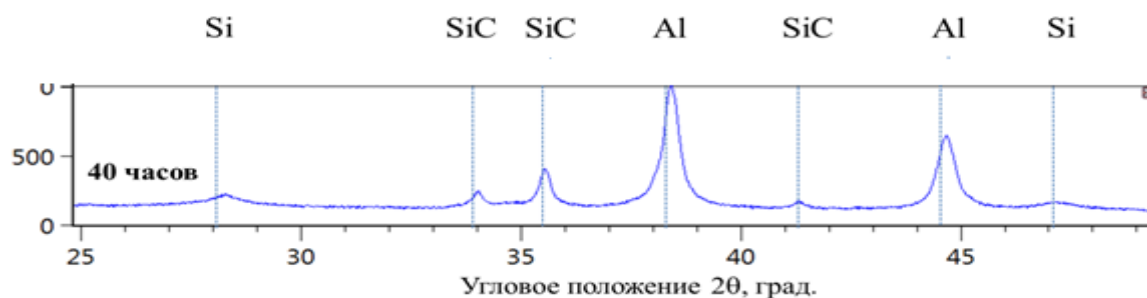


Рис. 3 – Дифрактограмма гранул состава (ВАС1+15%SiC).

Полученные экспериментальные гранулы МКМ были подвергнуты последующей сфероидизации.

### 3. Проведение исследований МКМ после сфероидизации.

Анализ гранулометрического состава МКМ ВАС1 с 15 % карбида кремния в исходном состоянии и после сфероидизации проводили на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц по ГОСТ Р 8.777-2011. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения гранулометрического состава МПК состава ВАС1+15%SiC

Сплав	D <sub>50</sub> , мкм	Содержание частиц, %		
		20–80 мкм	80–200 мкм	> 200 мкм
ВАС1+15%SiC (механически легированный)	75,5	55,44	40,47	-
ВАС1+15%SiC (сфероидизированный)	184	0,34	63,02	36,64

Исследование морфологии и микроструктуры (рис. 4) проводили на растровом электронном микроскопе. Определение локального химического состава образца (табл. 4) проведено методом электронно-зондового микроанализа в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015.

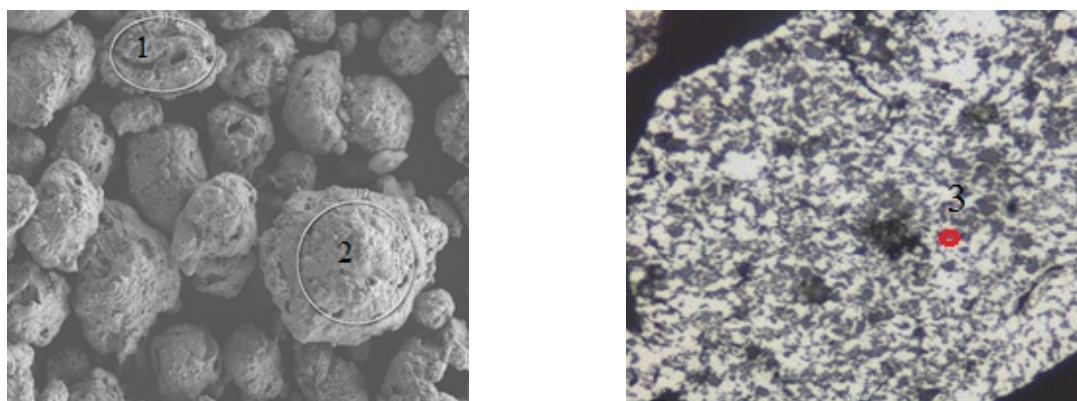


Рис. 4 – Микроструктура гранул состава ВАС1+15%SiC после сфероидизации

Таблица 4



Химический состав МКМ в исходном состоянии и после сфероидизации

Сплав	Содержание элементов, масс. %				
	Al	Si	Mg	C	Cu
ВАС1+15%SiC (мех. легир.)	76,7	21,7	0,7	-	0,85
ВАС1+15%SiC (сфероидизированный ,спектр 1)	73,7	25,2	0,72	-	0,87
ВАС1+15%SiC (сфероидизированный ,спектр 2)	72,1	23,4	0,78	-	0,89
ВАС1+15%SiC (сфероидизированный ,спектр 3)	11	49,6	0,8	36,1	-

По результатам исследования морфологии и гранулометрического состава МКМ состава ВАС1 с 15 % карбида кремния после механического легирования и последующей сфероидизации наблюдается увеличение параметра  $D_{50}$ , часть гранул не подвергается процессу сфероидизации и имеет осколочную форму. Происходит процесс деградации гранул за счет выгорания алюминия, гранулы увеличиваются в объеме, имеют крупные внутренние поры. Металлографический анализ частиц показывает, что часть частиц осколочной формы переходит в округлые и сферичные гранулы (табл. 6), за счет воздействия на поверхность частиц потока плазмы в процессе сфероидизации. Наличие упрочняющих частиц карбида кремния в алюминиевой матрице подтверждено локальным химическим анализом (табл. 5, рис. 4 спектр 3)., однако наблюдается их неравномерное распределение.

Таблица 5

Количественный металлографический анализ состава ВАС1+15%SiC

Материал	Средняя длина частицы, мкм	Средняя ширина частицы, мкм	Вытянутость частиц	Параметр формы, $P/\sqrt{S}$

ВАС1+15%SiC после сфероидизации	168,3±2,8	132,4±2,0	1,3±0,01	4,5±0,02
ВАС1+15%SiC после механического легирования	70,0±1,7	46,9±1,1	1,6±0,02	4,8±0,03

#### 4. Отработка режимов процесса СЛС

Для получения плотноупакованного слоя в процессе печати необходимо в качестве исходного материала использовать сферичные порошки определенного фракционного состава. Для процесса СЛС наиболее подходящим является диапазон фракций от 10 до 63 мкм. При использовании более крупной фракции становится проблематичным получение материала с минимальной пористостью и отсутствием поверхностных трещин. Учитывая то, что технология нанесения материала послойная, то оптимальная толщина слоя не должна превышать 60 мкм, так как более глубокие слои могут не сплавиться под воздействием лазерного излучения. К тому же спецификой алюминиевых сплавов в применении технологии СЛС является высокая отражающая способность поверхности металла и высокий уровень трещинообразования при высоких скоростях печати (от 900 мм/мин). В свою очередь упрочняющие частицы карбида кремния имеет высокую поглощающую способность лазерного излучения (до 80 %), принимают на себя большую часть энергозатрат и могут диссоциировать в ходе процесса синтеза. В связи с такими вводными данными, для отработки технологических параметров синтеза за основу был взят режим на схожий сплав ВАС1-ПС. Подбор режима синтеза происходил по варьированию основных параметров синтеза: мощность

лазерного излучения, скорость сканирования, толщина слоя и межтрековое расстояние.

В каждой из итераций пошагово менялся один из параметров относительно базового режима, на полученных после каждой итерации образцах оценивалась пористость. На одной из итераций были получены образцы (рис. 5) имеющие следующие результаты по оценке пористости (табл. 6): в направлении XY (продольное сечение образца) – 2,99 %; в направлении XZ (поперечное сечение образца) – 5,59 %. Для закрытия внутренних пор на синтезированных образцах был проведен процесс газостатического прессования по режиму, отработанному на матричном сплаве ВАС1, после процесса остаточная пористость не обнаружена (рис. 6), что говорит об отсутствии на синтезированных образцах поверхностных трещин и сквозных пор.

Таблица 6

Лучшие результаты пористости на режимах СЛС состава ВАС1+15%SiC

Сплав	Объемная доля пор, %		
	Тип образцов	Направление сечения образца	
		XY	XZ
ВАС1+ 7,5%SiC	После СЛС	2,99	5,59
	После ГИП	Нет пор	Нет пор

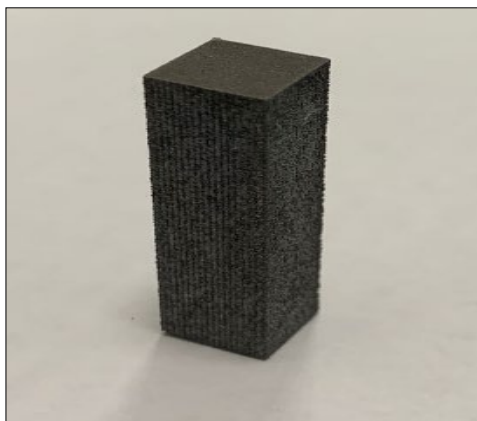


Рис. 5 – Синтезированные образцы из состава ВАС1+15%SiC

а)

б)

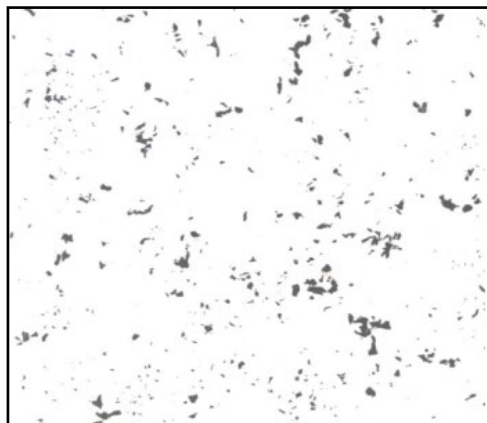


Рис. 6 – Шлифы,  $СМ \times 12,5$ : а) после СЛС; б) после ГИП

## 5. Исследование структуры и фазового состава синтезированного материала.

По результатам проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) на синтезированном материале был выявлен следующий фазовый состав (рис. 7): твердый раствор на основе алюминия, твердый раствор на основе кремния и карбид алюминия. Анализ указывает на то, что в процессе синтеза частицы SiC диссоциировали и кремний с алюминием за счет подходящей валентности электронов вступили в реакцию, и ее продуктом стало образование силикатов.

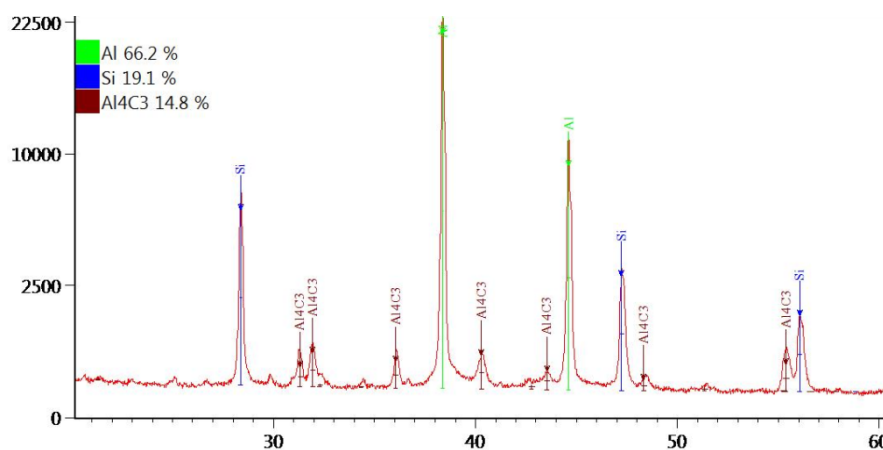


Рис. 7 – Дифрактограмма синтезированного образца состава BAC1+15%SiC

Методом электронно-зондового микроанализа определен и описан в табл. 7 локальный химический состав на характерном участке микроструктуры синтезированного образца, подтверждены значения полученные анализом дифрактограммы (рис. 8).

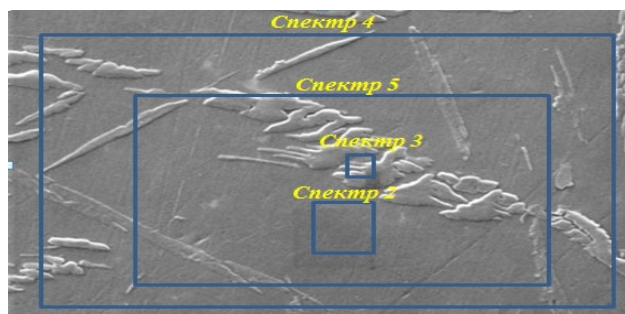


Рис. 8 – Микроструктура синтезированного образца состава BAC1+15 %SiC

Таблица 7

Локальный химический анализ образца состава BAC1+15%SiC

Название спектра	Спектр 5	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
C	23,39	19,18	37,17	21,22
Al	61,15	62,19	46,33	61,9

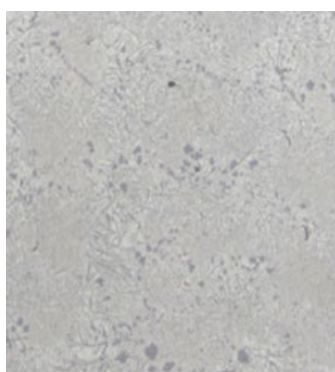
Si	15,17	18,29	16,31	16,56
Cu	0,29	0,35	0,19	0,32
Сумма	100	100	100	100

Структуру синтезированного материала исследовали методом световой микроскопии на шлифах. На полученных изображениях после процесса синтеза наблюдается характерная для него структура, образуются ванны расплава и следы от треков лазера. Анализ структуры ванн расплава показывает, что в процессе синтеза происходит межтрековое перекрытие, белым цветом выделяется алюминиевая матрица равновесные частицы кремния коагулируют вдоль границ треков. В виде пластин выделяются карбиды алюминия, что показано на рис. 9.

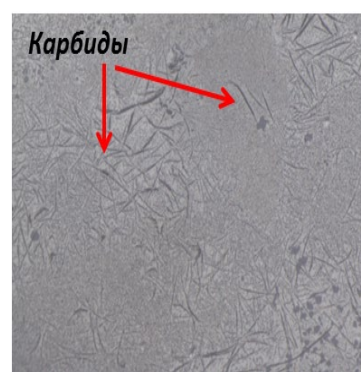
а)



б)



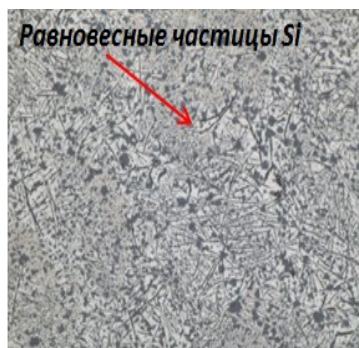
в)



г)



д)



е)



Рис. 9 – Микроструктура синтезированного образца состава  $ВАС1+15\%SiC$  а) характерный вид ванны расплава; б) микроструктура ванны расплавы; в) выделение карбидов; г) после ГИП; д) после ТО; е) после ГИП и ТО

После на синтезированных образцах проводились газостатическое прессование и двухстадийная термическая обработка (отжиг +старение), по режимам аналогичным термической обработки сплава  $ВАС1$ . После данных процессов структура полученного материала стала гомогенной, часть карбидов алюминия растворилась, в большей степени коагулировали равновесные частицы кремния, как показано на рис. 9.

### **Заключение**

- 1) Установлено, что после процесса сфероидизации распределение гранул МКМ смещается в сторону фракции от 80 до 300 мкм из-за увеличения объема гранул. Происходит образование крупных пор, связанное с выгоранием алюминия, что в свою очередь подтверждено химическим анализом.. Наличие дисперсных частиц  $SiC$  в алюминиевой матрице подтверждено анализом локального химического состава.
- 2) Установлено, что при механическом легировании и последующей сфероидизации происходит укрупнение фракционного состава материала, что может сказаться на технологичности его применения в процессе СЛС, но при этом частицы имеют округлую форму и обладают текучестью, в отличии от исходных порошков. В связи с этим, сфероидизированный материал может быть использован в технологии СЛС, но при этом необходимо применение адаптированных технологических параметров синтеза (скорость печати, толщина слоя, мощность лазера и т.д.).
- 3) Отработаны параметры процесса СЛС, при которых остаточная пористость достигается порядка 3 % в направлении  $XY$ , и 5,59 % в направлении  $XZ$ , в свою очередь после процесса ГИП все поры

закрываются, следовательно на исходных синтезированных образцах закрытая пористость.

- 4) Исследована структура синтезированного материала в исходном состоянии. Выявлено, что в ходе процесса СЛС происходит диссоциация карбида кремния, а алюминий в ходе химической реакции активно взаимодействует с кремнием и углеродом, с образованием карбида алюминия и силиката алюминия. Также образуется зональная периодическая неоднородность, с периодичность около 50 мкм, в свою очередь ГИП и последующая ТО принципиально не влияют на структуру материала, происходит коагуляция частиц кремния и выпадение большего количества карбида алюминия, который не растворяется после ТО.

### **Литература**

1. U.R. Kanth, P.S. Rao, M.G. Krishna Mechanical behaviour of fly ash/SiC particles reinforced Al-Zn alloy-based metal matrix composites fabricated by stir casting method // Journal of Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8, №1. Pp. 737–744, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.06.003>.

2. Gang Xue, Linda Ke, Haihong Zhu, Hailong Liao, Junjie Zhu, Xiaoyan Zeng. Influence of processing parameters on selective laser melted SiCp/AlSi10Mg composites: Densification, microstructure and mechanical properties // Materials Science & Engineering A. 2019. Vol. 764. P.1-10. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138155.

3. Стоякина Е.А., Курбаткина Е.И., Симонов В.Н., Косолапов Д.В., Гололобов А.В. Механические свойства алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных частицами SiC, в зависимости от матричного сплава. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. №2



(62) 2018 <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.12.2021) УДК 669.018.95 DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-8-8.

4. Няфкин А.Н., Шавнев А.А., Курбаткина Е.И., Косолапов Д.В. Исследование влияния размера частиц карбида кремния на температурный коэффициент линейного расширения композиционного материала на основе алюминиевого сплава // Труды ВИАМ электрон. науч.-техн. журн. №2, 2020. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.11.2021) УДК 669.018.95 DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-41-49 стр. 41-49.

УДК 544.43

**ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТИЛСИЛАНА  
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

Д.В. Сидоров, к.т.н.; А.А. Шавнев, к.т.н.; А.А. Грунин

**PYROLYTIC DECOMPOSITION OF METHYLSILANE  
IN THE GAS PHASE**

Sidorov D.V., Schavnev A.A., Grunin A.A.

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

**Аннотация**

Работа посвящена теоретическому исследованию пиролитического разложения изолированной молекулы метилсилана в газовой фазе. При сравнении термодинамических данных установлен наиболее вероятный путь протекания разложения метилсилана.

**Ключевые слова:**

метилсилан, химическая реакция, пиролиз, квантово-химический расчет, термодинамические параметры

**Abstract**

The paper describes a theoretical study of pyrolytic decomposition of an isolated methylsilane molecule in the gas phase. The most likely route of methylsilane decomposition has been established by comparison of the thermodynamic parameters.

**Keywords:**

methylsilane, chemical reaction, pyrolysis, quantum-chemical calculation, thermodynamic parameters

**Реферат**

Методами квантовой химии исследованы химические реакции пиролитического разложения изолированной молекулы метилсилана, протекающие по различным механизмам. По

результатам проведенных теоретических исследований пиролизического разложения метилсилана в газовой фазе установлено, что с термодинамической точки зрения предпочтительными реакциями начального шага разложения изолированной молекулы метилсилана будут являться химические реакции, протекающие по механизмам: 1,2-элиминирование молекулярного водорода с образованием силэтилена, 1,1-элиминирование молекулярного водорода с образованием бирадикала.

## **Введение**

Совершенствование методов и технологических приемов для изготовления новых композиционных материалов с высокими техническими характеристиками требует более глубокого понимания свойств веществ, физико-химических процессов на границах разделов фаз, механизмов химических реакций, как в процессе изготовления композиционных материалов, так и при их эксплуатации [1–3].

С увеличением мощности вычислительных устройств стало возможным изучение свойств веществ теоретическими методами, основанными на приближенных решениях уравнения Шредингера. Основные свойства веществ и их реакционная способность определяются составом, электронным строением атомов, пространственным расположением, что в свою очередь определяется движением ядер, электронов и физическими законами. Ранее было выявлено, что поведение и свойства электронов, ядер и других микрочастиц не может быть описано с точки зрения классической механики. Экспериментальные данные по изучению электронов и ядер в атомах показали, что такие частицы во многом проявляют волновые свойства и требуют разработки нового математического подхода. Работами многочисленных ученых было создано новое направление – квантовая теория, которая является основой для современной теории строения атомов молекул, развившаяся до квантово-химических методов расчета.

Для решения разных задач в квантовой химии выбирается наиболее предпочтительный уровень приближения, позволяющий оценить те или иные характеристики. Так, полуэмпирические методы квантовой химии частично основаны на эмпирических данных, позволяют с высокой точностью предсказывать свойства основных и возбужденных электронных состояний молекул при малых затратах машинного времени. Неэмпирические методы расчётов основаны на более полном решении уравнений и не учитывают эмпирических данных. При этом затраты машинного времени для неэмпирических методов расчета значительно выше, в отличие от полуэмпирических и возрастают по мере увеличения выбранного базиса атомных орбиталей [4]. За счёт быстрого прогресса вычислительных возможностей современных компьютеров неэмпирические методы расчета становятся все более доступными для исследователей. Ускорение математических расчетов за счет многократного повышения производительности вычислительных машин в значительной степени ускоряет разработку новых материалов и

внедрение усовершенствованных технологических процессов. Так, за последние 20 лет прирост производительности вычислительных систем составил несколько порядков, за счет чего стало возможным решение сложных математических задач, которые ранее были затруднены из-за нехватки вычислительных ресурсов. Благодаря этому фактору и развитию методов квантовой химии стало возможным проводить разнообразные теоретические исследования: свойств химических соединений; химических реакций; изменения геометрических параметров молекулярных систем; термодинамических характеристик.

Применение теоретических исследований позволяет выявить наиболее вероятные пути протекания химических реакций без проведения экспериментов и выявить тонкости синтеза. Так, исследование путей термического распада изолированной молекулы этана неэмпирическим методом расчета по теории возмущений Меллера–Плессета с базисным набором функций 6-311G(d,p) позволило определить энергетический барьер протекания химической реакции, предпочтительный путь термического разложения и образующиеся соединения переходных состояний [5, 6].

Значительные усилия научных коллективов направлены на исследование реакций пиролитического разложения метилсилана в газовой фазе. Метилсилан является перспективным сырьем для формирования карбидокремниевых покрытий на различных материалах и насыщения каркасных структур в различных отраслях [7]. При формировании таких покрытий пиролитическим способом помимо карбида кремния образуются другие химические соединения, радикалы, заряженные химические структуры. Однако, экспериментальное исследование образования таких соединений затруднено в связи с их нестабильностью и недолгим временем существования. В связи с этим, для изучения возможности образования нестабильных химических соединений, которые являются полупродуктами или побочными продуктами при пиролизе метилсилана до карбида кремния, а также механизмов химических реакций, применяют теоретические методы расчетов. По литературным данным [6–18] известно, что при пиролитическом разложении метилсилана в газовой фазе возможно образование следующих соединений: карбид кремния, атомарный и молекулярный водород, метан, силан, силен, метилен, этилен, силилен и

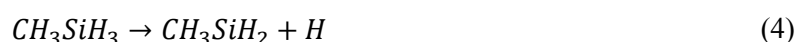
т.п. Несмотря на довольно простую пространственную структуру молекулы метилсилана, в зависимости от механизма протекания реакции в газовой фазе возможно формирование радикалов и других химических соединений полупродуктов по разным механизмам протекания реакций. В связи с неоднозначными выводами, приведенными в литературных данных по исследованию механизма разложения молекулы метилсилана в газовой фазе представляет интерес провести дополнительное исследование химических реакций данного процесса.

### Основная часть

Химическая реакция разложения метилсилана до карбида кремния в общем виде представлена ниже.



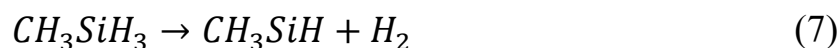
При этом возможно протекание разнообразных химических реакций на начальной стадии пиролитического разложения. По гомолитическому механизму разрыва связи между C-Si, C-H, Si-H возможно протекание реакций (2)-(4) с образованием радикалов: силил, метил, силилметил, метилсилил.

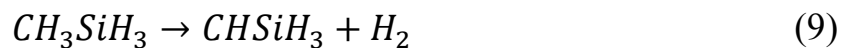
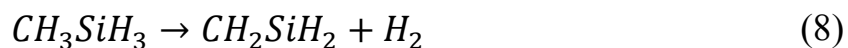


Возможно образование молекул силилена и метана, метилена и силана по реакциям диспропорционирования (5)-(6).



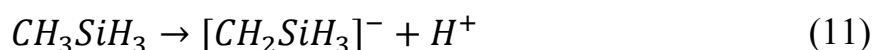
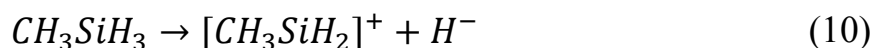
В случае протекания химических реакций по механизмам: 1,1-элиминирования, 2,2-элиминирования, 1,2-элиминирования водорода могут образовываться бирадикалы и силаэтилен по реакциям (7)-(9).



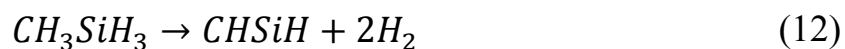


В случае детальной оптимизации геометрических параметров бирадикала силлилметилена и поиска точки локального минимума энергии выбранным методом получить такую структуру не представляется возможным, так как она переходит в энергетически более выгодное состояние с образованием молекулы силаэтилена. В связи с этим, химическая реакция (9) в дальнейшем не будет рассматриваться при оценке термодинамических параметров из-за нестабильности бирадикала.

Теоретически можно предположить, что в случае разложения метилсилана при гетеролитическом разрыве связей с водородом возможно образование заряженных радикал-ионов силлилметила и метилсилила при протекании химических реакций (10)-(11).



С учётом существования тройной связи углерод-кремний в силаацетилене, фрагмент которого был обнаружен и идентифицирован в работе [19], можно предположить образование силаацетилена по механизму 1,2-элиминирования водорода от метилсилана по химической реакции (12).



Далее логично предположить возможность образования карбида кремния из силана по реакции (13).



Для рассмотренных выше химических реакций пиролитического разложения метилсилана в работе [14] проведена оптимизация пространственного строения соединений и определены значения термодинамических параметров (изменение энергии, энтальпии, энергии Гиббса, энтропии) неэмпирическим методом по теории возмущений Меллера–Плессета 2-го порядка и базисным набором атомных орбиталей 6-31G с включением поляризационных функций. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Термодинамические параметры химических реакций пиролитического разложения метилсилана

Продукты реакции	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/моль
$SiH_3 + CH_3$	378,63	381,11	331,81	165,36
$SiH_2 + CH_4$	535,42	537,89	500,44	125,60
$CH_2 + SiH_4$	518,30	520,78	479,38	138,85
$CH_2SiH_3 + H$	422,75	425,23	383,98	138,32
$CH_3SiH_2 + H$	372,98	375,46	337,61	126,96
$CH_3SiH + H_2$	246,45	248,92	208,23	136,48
$CH_2SiH_2 + H_2$	223,78	226,26	188,48	126,72
$CHSiH + 2H_2$	509,47	514,43	442,19	242,32
$[CH_3SiH_2]^+ + H^-$	1 189,01	1 191,49	1 153,66	126,86
$[CH_2SiH_3]^- + H^+$	1 666,75	1 666,75	1 664,99	5,92
$SiC + 3H_2$	878,56	886,00	782,62	346,73
$SiC + 6H$	2 117,07	2 131,94	1 939,90	644,08

Примечание. Здесь и далее:  $\Delta E$ -изменение энергии;  $\Delta H$ -изменение энтальпии;  $\Delta G$  - изменение энергии Гиббса;  $\Delta S$ -изменение энтропии.

По представленным результатам в таблице 1 видно, что для образования заряженных радикал-ионов силилметила и метилсилила по реакциям (10) и (11) требуются значительные затраты энергии свыше 1000 кДж/моль, намного превышающие необходимое количество для протекания других химических реакций, не связанных с образованием заряженных частиц. В связи с этим, можно исключить данные реакции из ряда наиболее вероятных превращений и не рассматривать их в дальнейшем.

При изучении аналогичных реакций пиролитического разложения изолированной молекулы метилсилана теоретическими методами в работе [10] авторы приходят к заключению, что с термодинамической точки зрения наиболее вероятно протекание следующих конкурирующих химических реакций:

- по реакции (5) образование силилена и метана с изменением энергии 220,7 кДж/моль, энтальпии 208,2 кДж/моль;
- по реакции (7) образование бирадикала с изменением энергии 246,2 кДж/моль, энтальпии 221,1 кДж/моль;
- по реакции (8) образование силаэтилена с изменением энергии 237,8 кДж/моль, энтальпии 207,7 кДж/моль.

Авторы [10] отдают предпочтение реакции разложения (5) с образованием силилена и реакции (7) с образованием бирадикала по механизму 1,1-элиминирования водорода из-за наиболее низких относительных энергетических параметров, полученных ими по сравнению с остальными возможными вариантами. При этом отмечают, что вариант с 1,2-элиминированием требует большего количества энергии, чем для разрушения связей C-Si и Si-H.

Полученные нами в работе [14] термодинамические параметры для химической реакции (5) образования силилена и метана свидетельствуют о



том, что изменение энергии в данном случае составляет 535,4 кДж/моль, энтальпии 537,9 кДж/моль, то есть в значительной степени отличаются от полученных ранее значений [10]. Даже если теоретически предположить, что образование конечного продукта - карбида кремния будет проходить по данному варианту, то изменение энергии для последующего образования углерода из метана будет составлять 4020,54 кДж/моль, кремния из силилена: -6,99 кДж/моль, карбида кремния из углерода и кремния 647,36 кДж/моль. Суммируя эти значения видно, что такая цепочка превращений с термодинамической точки зрения менее вероятна по сравнению с другими химическими реакциями. Для остальных химических реакций полученные данные сопоставимы с литературными значениями.

Детальный анализ полученных результатов по изменению термодинамических параметров, представленных в таблице 1 химических реакций, позволяет определить наиболее вероятные с термодинамической точки зрения. На рисунке 2 в графическом виде представлены превращения молекулы метилсилана в карбид кремния путем пиролизного разложения с изменением энергии химических реакций относительно энергии изолированной молекулы метилсилана.

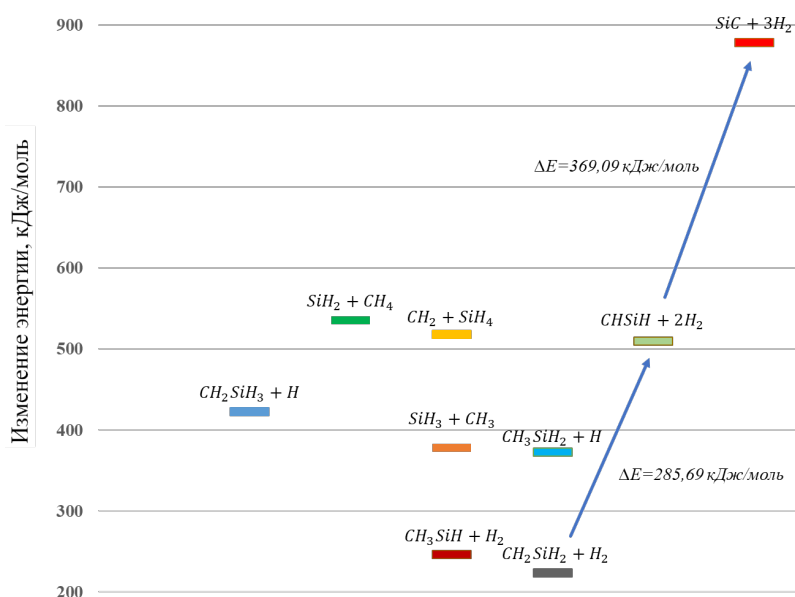


Рис. 1 – Изменение энергии химических реакций пиролитического разложения молекулы метилсилана

Из представленных графических данных на рисунке 1 видно, что наиболее предпочтительными реакциями начального шага пиролитического разложения изолированной молекулы метилсилана будут являться следующие химические реакции:

- 1,2-элиминирование молекулярного водорода с образованием силэтилена по реакции (8) с изменением энергии 223,78 кДж/моль, энтальпии 226,26 кДж/моль.
- 1,1-элиминирование молекулярного водорода с образованием бирадикала по реакции (7) с изменением энергии 246,45 кДж/моль, энтальпии 248,92 кДж/моль.

Для возможного протекания других химических реакций, как видно из рисунка 1, требуется затратить большее количество энергии. Логичным будет предположить, что дальнейшим шагом для образования карбида кремния будет являться 1,2-элиминирование молекулярного водорода от молекулы силена с выделением молекулы силаацетилена по реакции (14), при этом изменение энергии составит 285,69 кДж/моль, энтальпии 288,17 кДж/моль.



Такое изменение энергии по реакции (14) сопоставимо с энергетическими затратами для прохождения выбранных ранее наиболее предпочтительных реакций. В случае непосредственного образования молекулы силаацетилена из метилсилана по химической реакции (12) необходимо будет затратить энергии намного больше, чем при

промежуточном выделении силаэтилена. Изменение энергии в таком случае будет составлять 509,47 кДж/моль, энтальпии 514,43 кДж/моль.

Заключительным шагом цепочки химических превращений может стать образование карбида кремния путем 1,2-элиминирования молекулярного водорода от молекулы силаацетилен по химической реакции (13). При этом, изменение энергии составит 369,09 кДж/моль, энтальпии 371,57 кДж/моль. С учетом таких энергетических затрат становится возможным также протекание других конкурирующих реакций (2), (4) с образованием радикалов: силил, метил, метилсилил.

Учитывая полученные данные, пиролитическое разложение изолированной молекулы метилсилана в газовой фазе с образованием карбида кремния можно представить в общем виде в виде цепочки химических реакций, представленных на рисунке 2.

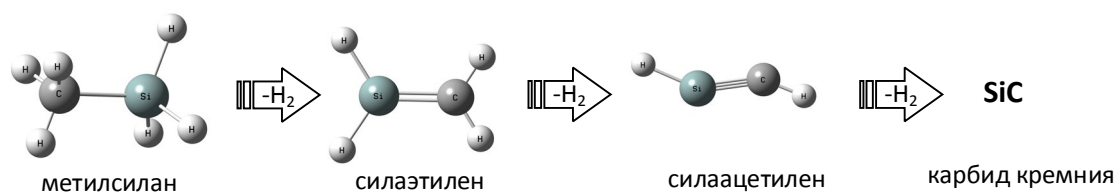


Рис. 2 – Общий вид химических реакций пиролитического разложения молекулы метилсилана

### Заключение

Рассмотрены химические реакции пиролитического разложения изолированной молекулы метилсилана, протекающие по различным механизмам. По результатам проведенных теоретических исследований пиролитического разложения метилсилана в газовой фазе установлено, что с термодинамической точки зрения предпочтительными реакциями начального шага разложения изолированной молекулы метилсилана будут являться химические реакции, протекающие по механизмам: 1,2-элиминирование молекулярного водорода с образованием силаэтилена, 1,1-элиминирование молекулярного водорода с образованием бирадикала.

На основе проведенного анализа полученных данных пиролитического разложения изолированной молекулы метилсилана можно предположить о том, что наиболее вероятным

путем формирования конечного карбида кремния является механизм 1,2-элиминирования молекулярного водорода через промежуточное образование силэтилена и силаацетилен.

### Литература

1. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. Каблов Е.Н., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Перспективы применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.
3. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул // Серия «Учебники и учебные пособия», Ростов-на Дону: «Феникс». 1997. 560 с.
5. Truong T., Gordon M., Pople J. Thermal decomposition pathways of ethane// Chemical Physics Letters. 1986. V.130. P.245-249.
6. Jensen J., Morokuma K., Gordon M. Pathways for H<sub>2</sub> elimination from ethylene: a theoretical study // The Journal of Chemical Physics. 1994. V.100. P.1981-1987.
7. Сидоров Д.В., Стороженко П.А., Шутова О.Г., Кожевников Б.Е. Получение алкилсиланов высокой чистоты // Химическая технология. 2006. №7. С. 22–24.
8. Truong T., Gordon M., Pople J. // Thermal decomposition pathways of ethane// Chemical Physics Letters. 1986. V.130. P.245–249.
9. Ohshita Y., Reactants in SiC chemical vapor deposition using CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> as a source gas // Journal of Crystal Growth. 1995. V.147. P. 111–116.
10. Gordon M., Truong T. Potential primary pyrolysis processes of methylsilane // Chemical Physics Letters. 1987. V.142. P.110–114.
11. Сидоров Д.В., Шавнев А.А., Солодкин П. В., Кирилин А.Д. Квантово-химический расчет межмолекулярного взаимодействия метилсилана в процессе пиролиза // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №11 (83). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-44-52.
12. Davidson I., Reed M., Baldwin A. Mechanism of thermolysis of tetramethylsilane and trimethylsilane // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1978. Vol. 74. P.2171–2178.
13. Sawrey B., O'Neil H., Ring M., Coffey D. The gas-phase decomposition of methylsilane. Part 1. Mechanism of decomposition under shock-tube conditions // International journal of chemical kinetics. 1984. Vol.16. P.7-21.

14. Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Петроградский А.В. Исследование механизма пиролитического разложения метилсилана в газовой фазе // *Химическая технология*. 2006. № 7. С. 22–24.
15. Duncan J., Harvie J., Mckean D. The ground state structures of disilane, methyl silane and the silyl halides, and an SiH bond length correlation with stretching frequency // *Journal of Molecular Structure*. 1986. V. 145. P.225–242.
16. Silverstreli P., Sbraccia C., Ancilotto F. Dissociative chemisorption of methylsilane on the Si(100) surface // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. V.116. P.6291–6296.
17. Komornicki T. Ab initio structure, force constants, and vibrational frequencies of methylsilane and silane // *Journal of the American Chemical Society*. 1984. V.106. P.3114–3118.
18. Goddard J., Yoshioka Y., Shaefer H., Methylsilylene, silaethylene, and silylmethylene energies, structures, and unimolecular reactivities // *Journal of the American Chemical Society* 1980. V.102. P.7644–7650.
19. Karni M., Apeloig Y., D. Schroder D., Zummack W., Rabazzana R. HCSiF and HCSiCl: The First Detection of Molecules with Formal C≡Si Triple // *Angewandte Chemie*. 1999. V.38. P. 331–335.

УДК 666.762.36+66.768

## **ШПИНЕЛЬОБРАЗУЮЩИЕ ФОСФАТНЫЕ СВЯЗКИ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Н.В. Филатова, к.х.н.; Н.Ф. Косенко, д.т.н.;

И.И. Зонина; М.С. Малоиван

Filatova Natalia Vladimirovna; Kosenko Nadezhda Fedorovna;

Zonina Irina Igorevna, Maloivan Mariya Sergeevna

[zyanata@mail.ru](mailto:zyanata@mail.ru), [nfkosenko@gmail.com](mailto:nfkosenko@gmail.com), [zoninairina@gmail.com](mailto:zoninairina@gmail.com),  
[maloivan2017@mail.ru](mailto:maloivan2017@mail.ru)

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ИГХТУ)

### ***Аннотация:***

Показано, что при спекании корунда с бруситалюмофосфатной связкой (разновидностью магнийалюмофосфатной связки) происходит образование магнезиальной шпинели  $MgAl_2O_4$ , улучшающей механические и термические свойства спеченного материала.

### ***Ключевые слова:***

фосфаты, шпинели, магнийалюмофосфатная связка, бруситалюмофосфатная связка, корунд

### ***Abstract***

It is shown that when sintering corundum with a brucite alumina-phosphate binder (a type of magnesium alumina-phosphate binder), the

formation of magnesia spinel  $MgAl_2O_4$  occurs, that improves the mechanical and thermal properties of the sintered material.

***Keywords:***

phosphates, spinels, magnesium alumina-phosphate binder, brucite alumina-phosphate binder, corundum

**Введение**

К современным высокотемпературным материалам предъявляют жесткие требования в отношении прочности, химической, термической стабильности, коррозионной стойкости, проявляемым в том числе при высоких температурах. Эти требования только повышаются со временем.

В последние десятилетия важную часть керамических композитов составляют химически связанные материалы, которые приобретают первичную прочность в обычных условиях или при низкотемпературной обработке, а при последующем обжиге значительно упрочняются за счет спекания. В этих целях используют разнообразные связующие вещества: алюминаты кальция (глиноземистый цемент), силикаты натрия (жидкое стекло), магнезиальные композиции, фосфорную кислоту и фосфаты и др.

Начиная с 50-х гг. прошлого века, бурное развитие получили вяжущие фосфатного твердения. Первой значительной работой по фосфатно-связанным огнеупорам стал обзор Кинджери [1], в которой описано взаимодействие силикатов, оксидов металлов с фосфорной кислотой и реакции фосфатов металлов с огнеупорными заполнителями. С тех пор вяжущие фосфатного твердения постоянно притягивали внимание множества исследователей как в Советском Союзе, а затем в России [2–5], так и за рубежом [6–10]. Благодаря высоким температурам плавления фосфатов они представляют особый интерес для огнеупоров и других высокотемпературных материалов [1, 3–12]. В качестве связующих используют собственно фосфорные кислоты и растворы кислых фосфатов.

Широко используемый в последние годы термин "Химически связанная фосфатная керамика", являющийся переводом с английского словосочетания "Chemically bonded phosphate ceramics" (СВРС) [6, 8, 9, 11], представляется нам неточным, поскольку формируемая керамика по существу не является фосфатами; в ней керамические зерна лишь связаны фосфатами. Любое фосфатное связывание является химическим, так как предполагает протекание тех или иных реакций, приводящих к отверждению материала. Нам представляется более точным и лаконичным название "фосфатно-связанная керамика".

Простейшим фосфатным связующим, давно используемым для получения высокотемпературных композиционных материалов (КМ), является ортофосфорная кислота (ОФК)  $H_3PO_4$  [3–5, 13]. Для расширения возможностей фосфатного связывания были разработаны разнообразные фосфатные связки (ФС), которые представляют собой, как правило, гомогенные системы, получаемые нейтрализацией ОФК гидроксидами или оксидами металлов или растворением фосфатов в воде [2–12]. Частично нейтрализованные растворы ОФК дают больше возможностей для регулирования скорости взаимодействия с твердой фазой.

В работе [14] дана классификация фосфатных связок (ФС) по агрегатному состоянию, форме фосфат-аниона, фазовому состоянию. В отличие от [2, 5], в классификацию включены ФС не только в виде истинных или коллоидных растворов, но и суспензий, например глинофосфатное связующее. Следует, правда, отметить, что указанный продукт на основе глины был изучен еще С.Р. Замятиным [15]. ФС могут быть получены на основе химических реагентов, природных материалов, техногенных продуктов, а также применены для связывания материалов различного состава, в том числе и отходов промышленности [15–19]. На базе ФС возможно получение как плотных, так и пористых продуктов.



Подбор вида связки, степени нейтрализации, заполнителя позволяет варьировать свойства конечного композита в широких пределах и достигать желаемого результата. Большой интерес представляют алюмофосфатные связки и их производные (например, алюмохромфосфатная, алюмоборфосфатная), магнийфосфатные, различные смешанные связующие (магнийалюмофосфатное и др.) [19–21]. Для них характерны хорошая связующая способность, высокие адгезионные свойства, низкая температура отверждения, выгодно отличающие их от ОФК. Для синтеза таких ФС требуются доступные компоненты, а сам процесс получения не вызывает затруднений. Смешанные связки перспективны, кроме того, и тем, что при их высокотемпературной обработке могут образоваться шпинели, существенно улучшающие свойства композитов [22–25]. Так, например, шпинель  $MgAl_2O_4$ , распределяясь по границам кристаллов корунда, препятствует их росту [22], что способствует формированию более качественного спеченного корундового продукта. Кроме того,  $MgAl_2O_4$  имеет высокую температуру плавления, высокую механическую прочность при повышенных температурах, хорошую химическую стойкость; изделия имеют повышенную устойчивость к перепадам температуры [23].

Нами ранее были синтезированы бруситфосфатная связка (БФС) на основе природного минерала брусита, в основном содержащего гидроксид магния  $Mg(OH)_2$ , как разновидность магнийфосфатной связки [26], а также бруситалюмофосфатная связка (БАФС) [19].

Целью настоящей работы получение корундового огнеупорного композита с применением БАФС и исследование его свойств.

### **Материалы и методы исследования**

В работе использованы корундовый микропорошок (КП, тонкомолотый электрокорунд), с удельной поверхностью  $150 \text{ м}^2/\text{кг}$ , ТУ 2-

036-00224450-022-90, и синтезированная бруситалюмофосфатная связка с соотношением  $MgO/Al_2O_3=1:1$ . Для сравнения брали алюмоборфосфатное связующее (АБФС), ТУ 113-08-606-87.

Рентгенофазовый анализ (РФА) смеси корунда и БАФС при различных температурах выполняли на дифрактометре ДРОН-6. Для этой цели смеси готовили с избытком связки для лучшего выявления рефлексов образующихся фосфатов и шпинели. При расшифровке пользовались базой PDF, а также данными, приведенными в [24, 27].

Механическую активацию КП осуществляли в планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 мин.

Формование плотных корундовых материалов осуществляли методом полусухого двухстадийного прессования на гидравлическом прессе П-10. На первой ступени давление составляло 15 МПа с выдержкой 20 с, на второй ступени – 50 МПа с выдержкой 30 с. Образцы готовили в виде цилиндров с размерами 29×29 мм. Обжиг образцов проводили в электрической печи ЭКСП 10/1300 с инерционным охлаждением. У полученных изделий определяли объемную плотность, пористость, прочность по стандартным методикам (ГОСТ 2409-2014, ГОСТ Р 53065.1-2008).

Термостойкость полученных материалов испытывали в соответствии с ГОСТ 7875.2-2018 по методике, состоящей в определении числа теплосмен, выдерживаемых испытуемым образцом до разрушения при перепаде температур от 950 °С до температуры проточной воды.

### **Результаты и обсуждение**

Для установления фазового состава корундо-фосфатных смесей при различных температурах был выполнен рентгенофазовый анализ (рис. 1). Отчетливо видны сильные пики корунда, не изменяющегося в процессе термообработки. При комнатной температуре (r.t.) наблюдаются

многочисленные рефлексы гидрофосфатов магния  $Mg(H_2PO_4)_2$  и алюминия  $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ . При нагревании последние переходят в гидрофосфат магния  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ , гидропирофосфат алюминия  $AlHP_2O_7$ , метаполифосфат магния  $MgH(PO_3)_3$ ; кроме того, сразу появляется ортофосфат алюминия  $AlPO_4$ . При высокой температуре фосфатная фаза представлена только ортофосфатами  $Mg_3(PO_4)_2$  и  $AlPO_4$ . Малое количество пиков фосфатов можно, по-видимому, связать с их преимущественно рентгеноаморфным состоянием. Шпинель  $MgAl_2O_4$  появляется при 900 °С.

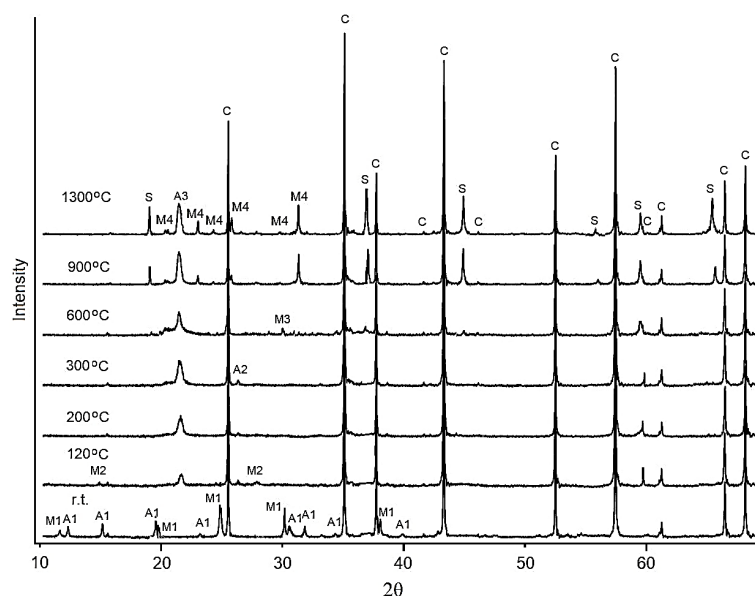


Рис. 1 – Дифрактограммы смесей корунда и БАФС. Обозначения: С – корунд, S – шпинель, А1 –  $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ , А2 –  $AlHP_2O_7$ , А3 –  $AlPO_4$ , М1 –  $Mg(H_2PO_4)_2$ , М2 –  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ , М3 –  $MgH(PO_3)_3$ , М4 –  $Mg_3(PO_4)_2$

На наш взгляд, матрицу, насыщенную новообразованиями шпинели, в корундовом композите можно представить в виде рисунка 2.

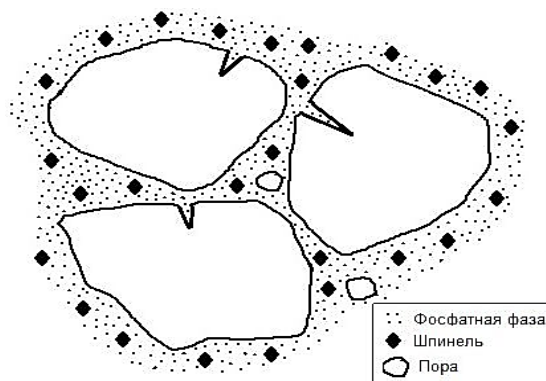


Рис. 2 – Схема формирования матрицы между зернами заполнителя

Было определено оптимальное количество связок для формирования максимально плотных и прочных композитов (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние количества вводимой БАФС и АБФС\* на свойства корундовых материалов. Температура обжига 1300 °С**

Способ приготовления	Содержание связки, мас. %	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
Простое смешение со связкой	7	$31,4 \pm 0,6$ $30,6 \pm 0,5$	$33 \pm 2$ $30 \pm 1$
	8	$28,0 \pm 0,6$ $28,6 \pm 0,3$	$47 \pm 4$ $41 \pm 5$
	10	$26,3 \pm 0,3$ $27,5 \pm 0,2$	$58 \pm 3$ $49 \pm 2$
	12	$28,1 \pm 0,4$ $28,0 \pm 0,4$	$54 \pm 5$ $47 \pm 6$
Механоактивация КП со связкой	7	$29,1 \pm 0,5$ $30,7 \pm 0,5$	$67 \pm 5$ $60 \pm 4$
	8	$27,4 \pm 0,4$ $27,6 \pm 0,3$	$80 \pm 6$ $74 \pm 3$
	10	$24,3 \pm 0,1$ $26,7 \pm 0,6$	$98 \pm 8$ $84 \pm 5$
	12	$26,6 \pm 0,6$ $28,0 \pm 0,5$	$96 \pm 7$ $93 \pm 7$

Механоактивация КП с предварительно обработанной при 180 °С связкой	7	$\frac{26,6 \pm 0,3}{29,5 \pm 0,3}$	$\frac{80 \pm 10}{79 \pm 3}$
	8	$\frac{24,0 \pm 0,4}{27,7 \pm 0,5}$	$\frac{96 \pm 8}{88 \pm 6}$
	10	$\frac{23,1 \pm 0,5}{23,1 \pm 0,3}$	$\frac{122 \pm 10}{115 \pm 5}$
	12	$\frac{23,7 \pm 0,7}{24,2 \pm 0,3}$	$\frac{116 \pm 7}{110 \pm 3}$

\* В числителе приведены данные, полученные для образцов на основе БАФС, а в знаменателе – для АБФС.

Зависимости открытой пористости и прочности материалов от содержания обеих связок содержат совпадающие экстремумы: прочность при сжатии имеет наибольшие значения при содержании связки ~10 %, открытая пористость при этом достигает минимума – 28–23 %. Возрастание прочности при повышении количества связующего связано с тем, что при обжиге образуется фосфатная фаза, которая объединяет частицы корунда в единый конгломерат, обладающий достаточной прочностью. В присутствии БАФС удастся получить более плотные (с открытой пористостью 26,3 вместо 27,5 об. %) и прочные образцы (58 вместо 49 МПа) по сравнению с АБФС. После механоактивации (МА) корунда все характеристики улучшаются, а различия в свойствах образцов расходятся еще в большей степени, что можно связать с положительной ролью образующейся шпинели. Наибольший прирост  $\sigma_{сж}$  соответствовал 30-минутной механической обработке.

Представляет интерес тот факт, что предварительная термообработка связок при 180 °С играет положительную роль, вероятно, из-за появления активных гидрофосфатов, в первую очередь  $Al(H_2PO_4)_3 \cdot 3H_2O$  [5]:



Подтверждением образования этого соединения может служить обнаружением сопутствующего ортофосфата Al на дифрактограмме.

Кислый фосфат взаимодействует с поверхностью корунда и улучшает его адгезионные свойства, тем самым повышая прочность образцов.

Кроме того, МА совокупности твердых фаз происходит более эффективно по сравнению с обработкой смеси твердого и жидкого компонента. Однако, воду, введенную после МА в смесь для обеспечения ее формуемости, трудно равномерно распределить, а значит, и обеспечить стабильное качество материала. Получение и последующее применение термообработанного связующего – трудоемкий процесс, т.к. с повышением температуры оно налипает на стенки сосуда и плохо размалывается. В связи с этим, использование фосфатной связки в таком виде вряд ли целесообразно.

Важными характеристиками огнеупорных изделий является линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) и способность выдерживать без разрушения стандартные резкие перепады температуры (термостойкость) несмотря на то, что ГОСТ 24704–2015 "Изделия огнеупорные корундовые и высокоглиноземистые. Технические условия" не нормирует их. Значения ЛКТР, рассчитанные по дилатометрическим кривым, и термостойкость (перепад 950 °С – вода) для механоактивированных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термическая стойкость и ЛКТР корундовых материалов на АБФС

Образец	Термостойкость, циклы		ЛКТР $\cdot 10^6, K^{-1}$	
	для АБФС	для БАФС	для АБФС	для БАФС
КП + связка (10 %)	18	17	7,95	7,86
КП + связка (12 %) термообработанная	24	21	7,65	7,57

Как показывают полученные данные, существенного изменения термических характеристик корундовых композитов при замене одного

фосфатного связующего на другое не наблюдается. Оба предварительно термообработанные фосфатные компонента способствуют получению лучших свойств: меньшего термического расширения и большей термостойкости. Поскольку в конечном счете синтезируемые в оптимальных условиях огнеупорные композиты имеют достаточно высокую, но допустимую нормативами пористость, при резком перепаде температур возникающие вредные напряжения рассеиваются в порах, тем самым оказывая малое разрушающее воздействие. На практике огнеупоры готовят из смеси корундового зерна разных марок и порошка, заполняющего поры, поэтому подбор соответствующего гранулометрического состава заполнителя позволит дополнительно уменьшить открытую пористость.

### **Выводы и рекомендации**

Установлена целесообразность использования магнийалюмофосфатной связки в виде бруситалюмофосфатного связующего для получения спеченных корундовых композитов. Показано, что образование магнезиальной шпинели  $MgAl_2O_4$  при термообработке способствует повышению прочности образцов на 17–18 % и снижению открытой пористости на 4,4–9 % по сравнению с алюмоборфосфатным связующим. Значения линейного коэффициента термического расширения и термостойкость практически не зависят от вида связки.

### **Литература**

1. Kingery W.D. Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories // J. Am. Cer. Soc. 1950. Vol. 33. N 8. P. 239–246.
2. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1986. 152 с.
3. Копейкин В.А., Климентьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. М.: Metallurgia, 1986. 102 с.

4. Шаяхметов У.Ш. Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. Уфа: Старая Уфа, 2001. 150 с.
5. Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб: РИА "Квинтет", 2008. 260 с.
6. Wagh A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics // Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. 2 ed. Elsevier. 2004. 304 p.
7. Hipedinger N., Scian A., Aglietti E. Refractory concretes of chemical bond with diverse aggregates // Procedia Materials Science. 1 (2012) P. 425–431.
8. Wagh A.S. Recent Progress in Chemically Bonded Phosphate Ceramics // ISRN Ceramics. V. 2013. Art. ID 983731. 20 p.
9. Cardenas-Balaguera C.A., Gómez-Botero M.A. Engineering applications of chemically bonded phosphate ceramics // Ingeniería e Investigación. 2019. V. 39(3). P. 10–19.  
<https://doi.org/10.15446/ing.investig.v39n3.81424>.
10. Hopp V., Alavi A.M., Hahn D., Quirnbach P. Structure–Property Functions of Inorganic Chemical Binders for Refractories // Materials. 2021. V. 14. 4636. <https://doi.org/10.3390/ma14164636>.
11. Correa A.M., de Moura Brito M.A., da Silva S.L.C., de Freitas Cunha Lins V., Domingues R.Z. Mechanical properties of chemically bonded phosphate refractory castables // Revista Matéria. V. 27. N 1. 2022. P. 13133.  
<https://doi.org/10.1590/S1517-707620220001.1333>.
12. Bakunov S.S., Shayakhmetov U.Sh. Deformation of nonfired refractories on phosphate binders. 1. Specifics of nonfired refractories on phosphate binders // Refractories and Industrial Ceramics. V. 47. N. 6. 2006. P. 376–380.
13. Шаяхметов А.У., Хайдаршин Э.А., Халиков Р.М., Латыпова З.Б., Хисматуллин М.Г. Структурообразование при нагреве и свойства



композиции "глинозем–фосфорная кислота" // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21. №1. С. 32–36.

14. Плышевский, С.В. Синтез фосфатных связующих для холодноотверждаемых жаростойких материалов / С. В. Плышевский, В. В. Мажейко, Е. В. Марчик // Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 3. Химия и технология неорганических веществ. Минск: БГТУ/ 2005. Вып. XIII. С. 115–119.

15. Замятин С.Р. Шамотный бетон на глинофосфатной связке: автореф. ... канд. техн. наук. Свердловск. ВостИО, 1969. 26 с.

16. Лыщик В.С., Логвина К.А., Шалухо Н.М., Кузьменков М.И. Безобжиговая технология переработки вторичного огнеупора на штучные изделия на фосфатной связке // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. № 9. С. 27–30.

17. Подболотов К.Б. Огнеупорные пористые материалы на основе вторичных ресурсов и фосфатных соединений // Новые огнеупоры. 2016. № 9. С. 27–32.

18. Хлыстов А.И., Исаев Д.И. Фосфатное связывание минеральных тонкомолотых отходов промышленности // Градостроительство и архитектура. 2019. Т. 9. № 3. С. 85–91.  
<https://doi.org/10.17673/Vestnik.2019.03.11>.

19. Filatova, N.V., Kosenko, N.F., Glazkov, M.A. Sintering of Periclase with Brucite-Aluminum Phosphate Binder // Glass Ceram. 2021. V. 77. 340–343  
<https://doi.org/10.1007/s10717-021-00303-1>.

20. Kingery W.D. Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories: IV, Mortars Bonded with Monoaluminum and Monomagnesium Phosphate // Journal of the American Ceramic Society. 2006. V. 35. N. 3. P. 61-63. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1952.tb13069.x>.

21. Abyzov V.A. Lightweight Refractory Concrete Based on Aluminum-Magnesium-Phosphate Binder // Procedia Engineering. 2016. V. 150. P. 1440-1445. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.077>.

22. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.

23. Ganesh I. A review on magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel: synthesis, processing and applications // Int. Materials Reviews. 2013. V. 58. N 2. P. 63–112.

24. Hahn D., Alavi A.M., Hopp V., Quirnbach P. Phase development of phosphate-bonded  $Al_2O_3$ -  $MgAl_2O_4$  high-temperature ceramics: XRD and solid-state NMR investigations // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. N. 12. P. 6625-6642. <https://doi.org/10.1111/jace.18022>.

25. Mukhopadhyay S., Sen S., Maiti T., Mukherjee M., Nandy R.N., Sinhamahapatra B.K. In situ spinel bonded refractory castable in relation to co-precipitation and sol-gel derived spinel forming agents // Ceramics International. 2003. V. 29. P. 857–868.

26. Kosenko N.F., Filatova N.V., Glazkov M.A. Brucite-based magnesium phosphate bonding agent, its analysis and application for periclase sintering // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. V. 62. N 12. P. 119–124. DOI: [10.6060/ivkkt.20196212.6056](https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196212.6056).

27. Апанасевич Н.С., Лапко К.Н., Кудлаш А.Н., Сокол А.А., Клявлин Ю.Д., Вишневский К.В. Получение и исследование термостойких композиций на основе твердых магний-фосфатных и кальций-фосфатных связующих // Журнал Белорусского госуд. ун-та. Химия. 2021. N. 2. С. 50–61.

УДК 666.7; 661.685; 666.792.32; 666.9.017; 620.186.14

## **ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ И ДИСИЛИЦИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

А.В. Каледин<sup>1</sup>; С.Л. Шикун<sup>1</sup>, к.т.н.; В.Н. Курлов<sup>1</sup>, д.т.н.

*<sup>1</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия*

### ***Аннотация***

Материалы на основе карбида кремния широко применяются при изготовлении деталей и изделий, воспринимающих механические и тепловые нагрузки. Однако существующие способы получения изделий из таких материалов, а также их свойства непрерывно дорабатываются и совершенствуются.

### ***Реферат***

Разработан способ получения высокотемпературных композиционных материалов на основе карбидокремниевой керамики с включениями из дисилицидов тугоплавких металлов. Продемонстрировано технологическое преимущество представленного метода при изготовлении габаритных изделий сложной геометрической формы. По результатам

проведённых испытаний на трехточечный изгиб зафиксировано повышение прочностных характеристик карбидокремниевой керамики при наличии в составе дисилицидов тугоплавких металлов. Также продемонстрирована возможность нанесения газоплотного покрытия из карбида кремния на поверхность материала для повышения его окислительной стойкости.

***Ключевые слова:***

высокотемпературные керамоматричные композиционные материалы, карбид кремния, дисилицид молибдена

***Keywords:***

refractory ceramic matrix composites, silicon carbide, molybdenum dicilicide

**Введение**

Растущий спрос на материалы, способные долговременно нести нагрузку в условиях повышенных температур и агрессивных сред, ставит перед исследователями-материаловедами актуальные задачи по совершенствованию не только свойств самих материалов, но и способов их получения. Благодаря уникальному сочетанию высоких прочностных, физико-химических и теплофизических свойств, карбидокремниевая керамика широко применяется при изготовлении высокотемпературной оснастки, нагревателей, чехлов термодар, форсунок и т. д. [1–4]. Изделия из карбидокремниевой керамики изготавливаются как из порошков первичного карбида кремния, так и на основе углеродных заготовок. Спекание порошков карбида кремния происходит при температурах более 2000 °С, что обеспечивает получение высокоплотных материалов с

высокими прочностными характеристиками и возможностью эксплуатировать полученных из них изделий при температурах вплоть до 1500 °С в окислительной среде и до 1700 °С в инертной [5–7]. Однако, механическая обработка заготовок, полученных высокотемпературным спеканием, является трудоёмкой операцией и требует применения дорогостоящего алмазного инструмента. Газофазное силицирование пористых заготовок, которые имеют заранее сформированную геометрию будущего изделия, позволяет получить керамический композиционный материал сложной геометрической формы без финишной механической обработки. Однако, сам процесс является дорогостоящим крайне продолжительным по времени и, кроме того, в конечном материале часто присутствует существенная доля закрытых пор [8–10]. Наиболее технологически простым способом получения карбидокремниевой керамики является жидкофазное спекание с применением специальных добавок [11], либо силицирование расплавом кремния пористых заготовок, заранее сформированных из порошков первичного карбида кремния, смеси углеродных порошков или их комбинаций [12, 13]. Несмотря на то, что керамика, изготавливаемая данным способом, может иметь достаточно высокую прочность, в её конечном составе всегда присутствует остаточный кремний, что негативно сказывается как на окислительной стойкости материала, так и на физико-механических характеристиках.

В ИФТТ РАН был разработан способ получения карбидокремниевой керамики путем жидкофазного силицирования пористых углеродных заготовок [14, 15]. При этом, углеродные заготовки обладают достаточной прочностью чтобы проводить их механическую обработку до этапа силицирования без применения специализированного оборудования и дорогостоящего алмазного инструмента. Кроме того, в исходный состав заготовок можно вводить элементы из тугоплавких металлов, которые,

взаимодействуя с расплавом кремния, частично или полностью переходят в силициды, что способствует снижению доли остаточного кремния в материале и, как следствие, повышению его прочности.

### **Методика**

Образцы керамоматричного композиционного материала были изготовлены методом жидкофазного силицирования пористых заготовок, состоящих из смеси порошков углерода и тугоплавкого металла. Смесь мелкодисперсных порошков графита с полимерным связующим подвергают прессованию и термофиксации. В шихту также можно добавлять порошки металлов и других элементов. Полученные заготовки выдерживают при температуре 900 °С, в результате чего формируется пористая углеродная структура, которую затем пропитывают расплавом кремния. Преимуществами данного метода является возможность проводить механическую обработку как углеродных, так и углерод-металлических заготовок до этапа силицирования, придавая им геометрию, близкую к геометрии конечного изделия [15, 16]. Кроме того, фазовый состав конечного материала можно варьировать, применяя порошки различных фракций, а также добавляя порообразователи в начальную шихту. Доля карбида кремния в конечном материале может достигать более 90 %.

На основе вышеописанного способа были изготовлены образцы керамических композиционных материалов с различным фазовым составом, использовались порошки графита фракциями 50–100 мкм., 100–200 мкм, 200–315 мкм в соотношении 1:3:2. В составе исходной шихты получаемых материалов также присутствовал мелкодисперсный порошок

Mo размером  $<50\mu\text{m}$  в различных пропорциях (5, 10, 15, 20, 25 % (по массе)). Стадии изготовления образцов представлены на рис. 1.

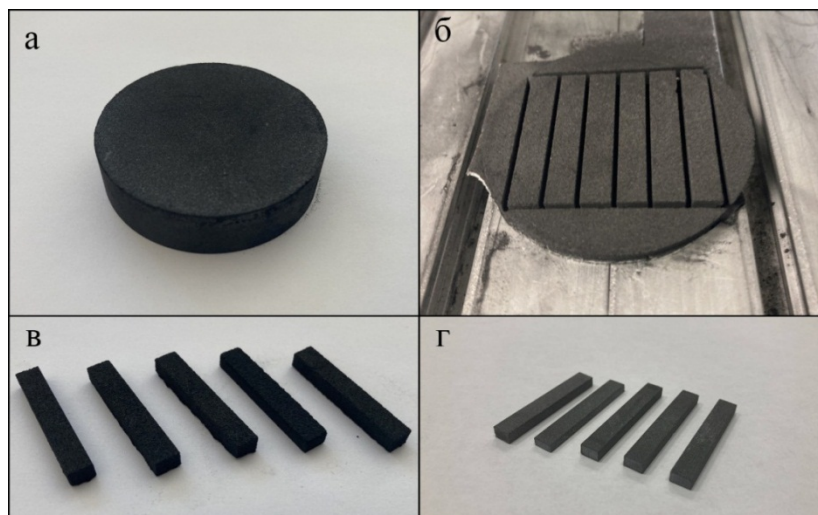


Рис. 1 – Стадии изготовления образцов (а) –углеродная заготовка с порошком Mo, (б) – заготовка, обработанная на фрезерном станке с числовым программного управлением, (в) – вырезанные образцы перед силицированием, (г) – образцы после силицирования и финишной обработки

Дополнительно на поверхность образцов было нанесено газоплотное покрытие карбида кремния методом выдерживания образцов с заранее подготовленной поверхностью в парах кремния [17]. Полученные образцы после финишной механической обработки были испытаны на трехточечный изгиб. Схема испытаний с обозначением размеров образцов представлена на рис. 2.

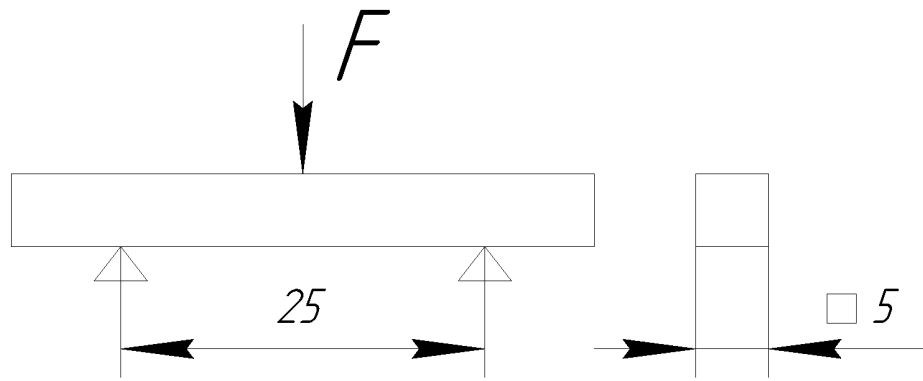


Рис. 2 – Схема нагружения образцов в процессе испытаний на трехточечный изгиб

Изучение микроструктуры полученных материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе.

## Результаты

Анализ микроструктуры показывает, что в материале на этапе силицирования при взаимодействии расплава кремния с частицами металла формируются дисилициды тугоплавких металлов, равномерно распределенными в объеме заготовки рис. 3. При размере частиц более 200 мкм в толще материала присутствует закапсулированный остаточный металл – схема образования слоя силицида показана на рис. 4. Однако для снижения доли остаточного кремния целесообразно применять мелкодисперсные порошки металла размером  $< 50$  мкм.



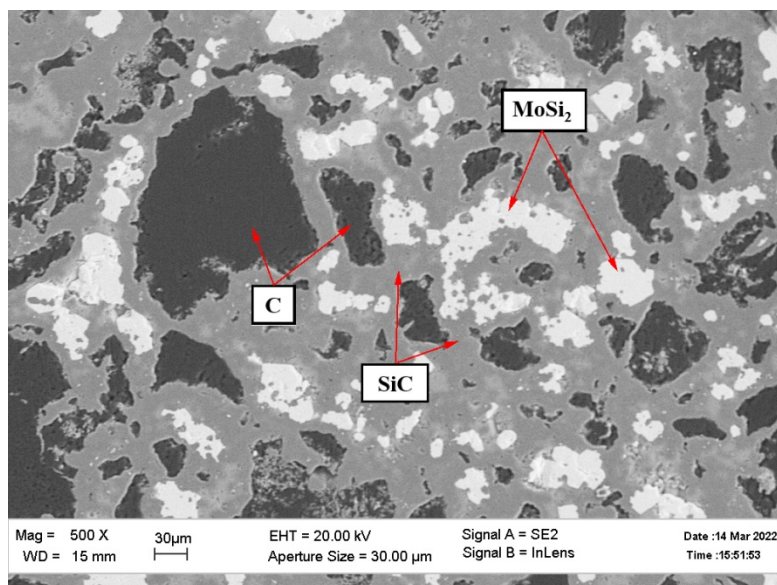


Рис. 3 – Микроструктура композиционного материала SiC/C/MoSi<sub>2</sub>

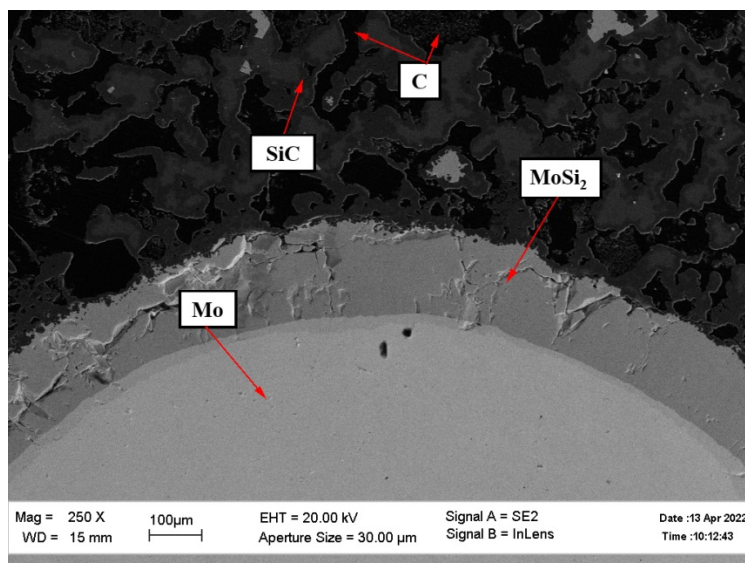


Рис. 4 – Микроструктура композиционного материала частиц молибдена большого размера, на поверхности которой сформирован слой дисилицида молибдена

Также на рис. 5 представлена микроструктура SiC/C/MoSi<sub>2</sub> материала с защитным покрытием из карбида кремния, которое предотвращает не только окисление при высоких температурах частиц углерода в композите,

но и дисилицида молибдена, что необходимо при длительной эксплуатации такого материала в диапазоне температур 600–900 °С ввиду его деструктивного окисления [18, 19].

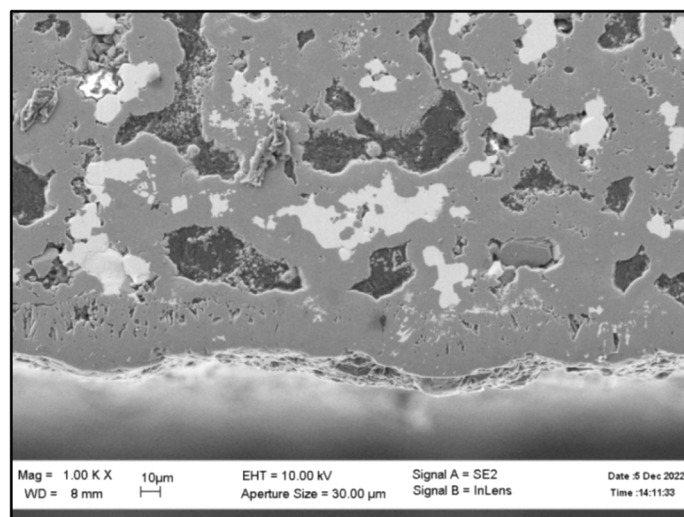


Рис. 5 – Микроструктура образца с газоплотным покрытием из карбида кремния

Значения предельных напряжений, полученных по результатам испытаний на трехточечный изгиб образцов композиционных материалов с различным содержанием Мо в исходной шихте, сопоставлены с изгибной прочностью карбидокремниевой керамики, изготовленной из идентичного фракционного состава углерода. Результаты испытаний представлены в таблице. Увеличение механической прочности на изгиб почти в 2 раза по сравнению с базовой карбидокремниевой керамикой достигается за счет снижения доли остаточного кремния в материале.

Доля Мо в исходной шихте, масс. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности на изгиб, МПа
0	2,51	105,84

5	2,63	144,68
10	2,72	134,31
15	2,62	137,57
20	2,90	162,89
25	3,00	202,88

### **Выводы**

Разработан способ получения керамических композиционных материалов на основе карбида кремния и силицидов тугоплавких металлов, а также изделий и деталей сложной геометрической формы благодаря возможности проведения механической обработки заготовок до этапа жидкофазного силицирования. Добавление мелкодисперсных частиц молибдена или других тугоплавких металлов в исходную шихту позволяет получить керамоматричный композиционный материал, в структуре которого присутствует дисилицид молибдена, что существенно снижает долю свободного остаточного кремния и повышает механические характеристики материала. В частности, введение порошка молибдена в состав шихты дало увеличение изгибной прочности керамики, близкой по составу в силицированному графиту СГ-П-05, до 200МПа. Для повышения окислительной стойкости получаемых материалов на их поверхность наносилось газоплотное покрытие из карбида кремния для предотвращения окисления углерода при высоких температурах и низкотемпературного окисления дисилицида молибдена.

## Литература

1. Somiya S., Inomata Y. Silicon Carbide Ceramic. Berlin: Springer, 1991. P. 305.
2. Гнесин Г.Г., Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
3. Vogt U.F. Macroporous silicon carbide foams for porous burner applications and catalyst supports // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. Vol. 68. Is. 5–6. P. 1234–1238.
4. Safi S., Kazemzadeh A. MCMB-SiC composites; new class high-temperature structural materials for aerospace applications // Ceramics International. 2013. Vol. 39. Is. 1. P. 81–86.
5. Suwanmethanond V., Edward G., Paul K.T.L., George J., Muhammad S., Theodore T.T. Porous silicon carbide sintered substrates for high-temperature membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. Is. 9. P. 3264–3271.
6. Lui G., Dai P., Wang Y., Yang J., Zhang Y. Fabrication of wood-like porous silicon carbide ceramics without templates // Journal of European Ceramic Society. 2011. Vol. 31. Is. 5. P. 847–854.
7. Kim Y., Min K., Shim J., Kim D.J. Formation of porous SiC ceramics via recrystallization // Journal of European Ceramic Society. 2012. Vol. 32. Is. 13. – P. 3611–3615.
8. So M.G., Chun J.S. Growth and structure of chemical vapor deposited silicon carbide from methyltrichlorosilane and hydrogen in the temperature range of 1100 to 1400°C // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1988. Vol. 6 (1). P. 5–8.
9. Suyama S., Kameda T., Itoh Y. Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide // Diamond and related materials. 2003. Vol. 12 (3). P. 1201–1204.

10. Bansal N.P., Lamon J. Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. P. 694.

11. Перевислов С.Н., Томкович М.В., Марков М.А., Кузнецов Ю.А., Кравченко И.Н. Жидкофазноспеченные карбидокремниевые материалы повышенной трещиностойкости // Технология машиностроения. 2020. № 4. С. 5-15.

12. Сорокин О.Ю., Бубнеков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В. Разработка мелкозернистого силицированного графита с улучшенными свойствами // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 6. С. 12–16.

13. Wang Y., Tan S., Jiang D. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC // Carbon. 2004. Vol. 42. Is. 8–9. P. 1833–1839.

14. Шикунов С.Л., Курлов В.Н., Шикунова И.А. Композиция углеродной заготовки для получения SiC/C/Si керамики и способ получения SiC/C/Si изделий: пат. 2573146 Рос. Федерация; 2014. Бюл. № 2.

15. Шикунов С.Л., Курлов В.Н. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц // Журнал технической физики. 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 1871–1878.

16. Шикунов С.Л., Курлов В.Н., Ершов А.Е., Шикунова И.А., Сурмин Н.В., Тихомирова Е.В., Гришихин С.А., Тихонов Е.Г., Белякова Т.Б. Гребенка термопар для измерения поля температур газового потока: пат. 160313 Рос. Федерация; 2016. Бюл. № 7.

17. Курлов В.Н., Шикунов С.Л., Шикунова И.А., Ершов А.Е. Способ нанесения газоплотного покрытия из карбида кремния: пат. 2601049 Рос. Федерация; 2016. Бюл. № 30.

McKamey C.G., Tortorelli P.F., DeVan J.H., Carmichael C.A. A Study of Pest Oxidation in Polycrystalline MoSi<sub>2</sub> // Journal of Materials Research. 2011. Vol. 7. Is. 10. P. 2747–2755.

Meschter P.J. Low Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide // Metallurgical Transactions. 1992. Vol. 23A. P. 1763–1772.

**ФТОРОЛИГОМЕРЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ  
ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ  
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

А.С. Беспалов<sup>1</sup>, Н.И. Нефедов<sup>2</sup>, к.т.н.;

В.Г. Бабашов<sup>1</sup>, к.т.н.; И.Э. Салимов<sup>1</sup>

**FLUOROLIGOMERS – PROMISING HYDROPHOBIC  
COATINGS FOR HIGH-POROUS HEAT-PROTECTIVE  
CERAMIC MATERIALS**

A.S. Bespalov<sup>1</sup>; N.I. Nefedov<sup>2</sup>; V.G. Babashov<sup>1</sup>; I.E. Salimov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

<sup>2</sup>*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9*

***Аннотация***

Проанализированы свойства гидрофобизированных образцов высокопористого керамического материала типа ТЗМК на основе кварцевых волокон, и проведена оценка влияния способа нанесения гидрофобных покрытий на краевой угол смачивания и морфологию их поверхности. Проведены исследования структурных особенностей и

показана равномерность нанесения гидрофобного покрытия на основе низкомолекулярных фторолигомеров марки ППУ-90.

### *Реферат*

Одним из перспективных направлений материаловедения является поиск способов и технологий получения эффективных антиобледенительных и высокогидрофобных покрытий конструкционных и функциональных материалов. Особо остро стоит эта проблема в арктическом материаловедении, направленном на разработку новых и адаптации разработанных ранее материалов для применения их в условиях арктического и субарктического климата, характеризующегося пониженными температурами, высокими значениями относительной влажности воздуха, значительным числом перехода температуры через  $0^{\circ}\text{C}$ , сильными ветрами. Наиболее уязвимыми техногенными объектами в таких условиях являются морские нефтеплатформы и передвижные устройства, например, связанные со спасательными работами при эвакуации людей из зоны возникновения аварии, зачастую сопровождающихся воспламенением нефтепродуктов. Создание таких средств диктует необходимость разработки либо усовершенствования большого количества разнообразных материалов, среди которых важное место занимают покрытия, непосредственно контактирующие с арктической средой. Они должны обладать не только высокогидрофобными свойствами, но и обеспечивать минимальную адгезию снега и льда к поверхности таких устройств.

Проанализированы свойства гидрофобизированных образцов высокопористого керамического материала типа ТЗМК на основе кварцевых волокон и проведена оценка влияния способа нанесения гидрофобных покрытий на краевой угол смачивания и морфологию их

поверхности. Проведены исследования структурных особенностей и показана равномерность нанесения гидрофобного покрытия на основе низкомолекулярных фторолигомеров марки ППУ-90. Доказана высокая эффективность применения фторированных парафинов для защиты высокопористых систем от губительного воздействия повышенной влажности.

***Ключевые слова:***

волокнистый материал, теплозащитный материал, фторолигомер, гидрофобный материал

***Annotation***

The properties of hydrophobized samples of high-porous ceramic material of the type TZMK based on quartz fibers are analyzed, and the influence of the method of applying hydrophobic coatings on the contact angle and their surface morphology is evaluated. Structural features have been studied and the uniformity of hydrophobic coating application based on low molecular weight fluoroligomer brand PPU-90 has been shown.

***Abstract***

One of the promising areas of materials science is the search for methods and technologies for obtaining effective anti-icing and highly hydrophobic coatings of constructional and functional materials. This problem is particularly acute in the Arctic Materials Science, aimed at developing new and adapting previously developed materials for their use in the arctic and subarctic climate, characterized by lower temperatures, high values of relative humidity, a significant amount of temperature transition through 0 °C, strong winds. The most vulnerable man-made objects in such conditions are offshore oil platforms and mobile devices, for example, associated with rescue operations during the evacuation of people from the accident zone, often accompanied by ignition of



petroleum products. The creation of such means dictates the need to develop or improve a large amount of various materials, among which an important place is occupied by the coatings in direct contact with the arctic environment. They should possess not only highly hydrophobic properties, but also ensure minimum adhesion of snow and ice to the surface of such devices.

The properties of hydrophobized samples of high-porous ceramic material of the type TZMK based on quartz fibers are analyzed, and the influence of the method of applying hydrophobic coatings on the contact angle and their surface morphology is evaluated. Structural features have been studied and the uniformity of hydrophobic coating application based on low molecular weight fluoroligomer brand PPU-90 has been shown.

***Keywords:***

fibrous material, heat-proof material, fluoroligomer, hydrophobic material

**Введение**

Развитие фундаментальной и прикладной наук, научно-производственных отраслей сопряжено с материаловедением. Важную часть в данной области занимает получение теплозащитных материалов и разработка способов их предохранения от воздействия негативных факторов окружающей среды, например – защите от влаги и воды. Значительную часть исследований, связанных с разработкой гидрофобных и антиобледенительных покрытий, ранее занимали кремнийорганические соединения. Последние десятилетия для данных целей больше внимания стало уделяться фторполимерам (ФП) [1–4], которые представляют собой отдельный кластер высокомолекулярных соединений и используются в промышленности в качестве протекторных, триботехнических, электроизоляционных и биосовместимых материалов. Имеется опыт получения покрытий на поверхностях различной природы, как металлической, так и неметаллической, их добавляют в лакокрасочные

материалы в качестве модификатора для управления свойствами изделий. Недостатками большинства ФП являются их нерастворимость в промышленно используемых растворителях, высокие значения температур плавления и вязкости расплавов, низкая адгезия к твердым поверхностям, что приводит к ряду технологических проблем при создании из них покрытий.

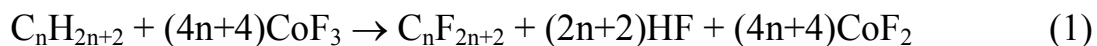
Посему внимание исследователей привлекают фторолигомеры с длинной цепи в несколько десятков звеньев, к ним, например, относятся фторпарафины и теломерные растворы тетрафторэтилена (ТФЭ). Эти материалы пластичны, легко наносятся на твердые шероховатые поверхности, их возможно наносить жидкофазным способом через растворы и расплавы фторпарафинов с низкой вязкостью при относительно низких температурах.

Ранее проводились исследования по модификации лакокрасочных покрытий, в частности фторопластового лака, и поверхности подложки, на который наносился данный гидрофобный лак [5]. Повышение гидрофобности системы происходило за счет введения дополнительного гидрофобного вещества – теломеров ТФЭ, и изменения морфологии поверхности введением ультрадисперсных порошков. Данная гидрофобная система позволила повысить краевой угол смачивания поверхности подложки из алюминиевого сплава марки Д16АТ каплей воды с 92,5 до 100,4°.

В данной статье приводятся результаты исследования по нанесению фторированных парафинов марки ППУ-90 на подложку пористого керамического материала типа ТЗМК с целью придания высокогидрофобных свойств.

## **Материалы и методы**

Фторпарафины – это фторуглероды, полученные замещением водорода на фтор в углеводородных парафинах с применением в качестве фторирующего агента трифторида кобальта, что можно описать реакцией (1).



Реакция проводится при 350 °С. В первой части процесса  $CoF_2$  переходит в  $CoF_3$ , присоединяя фтор, а на второй –  $CoF_3$  фторирует углеводороды. Так в непрерывном цикле замещаются все атомы водорода на фтор. Чередование этих стадий делает процесс по существу непрерывным. Как и фторид кобальта ведут себя и другие соли, в частности –  $CeF_4$ ,  $AgF_2$ ,  $MnF_3$ .

В силу своих особенностей фторпарафины высокоэффективны при создании гидрофобных покрытий, получаемых простым втиранием, например, в качестве основы для лыжных мазей. Фторпарафины относятся к низкомолекулярным фторуглеродным системам, которые способны растворяться в сверхкритических флюидах, в частности – диоксиде углерода ( $СК-CO_2$ ) [6], что позволяет получать фторуглеродные покрытия толщиной от 10 нм. В тоже время, строение фторпарафинов и их свойства недостаточно изучены, можно отметить лишь первоначальные исследования.

Фторпарафины, промышленно выпускаемые в АО «Галополимер», представлены различными марками (ППУ-90, ППУ-110, ППУ-180). Их фотографии в оптическом микроскопе в поляризованном свете представлены на рис. 1.

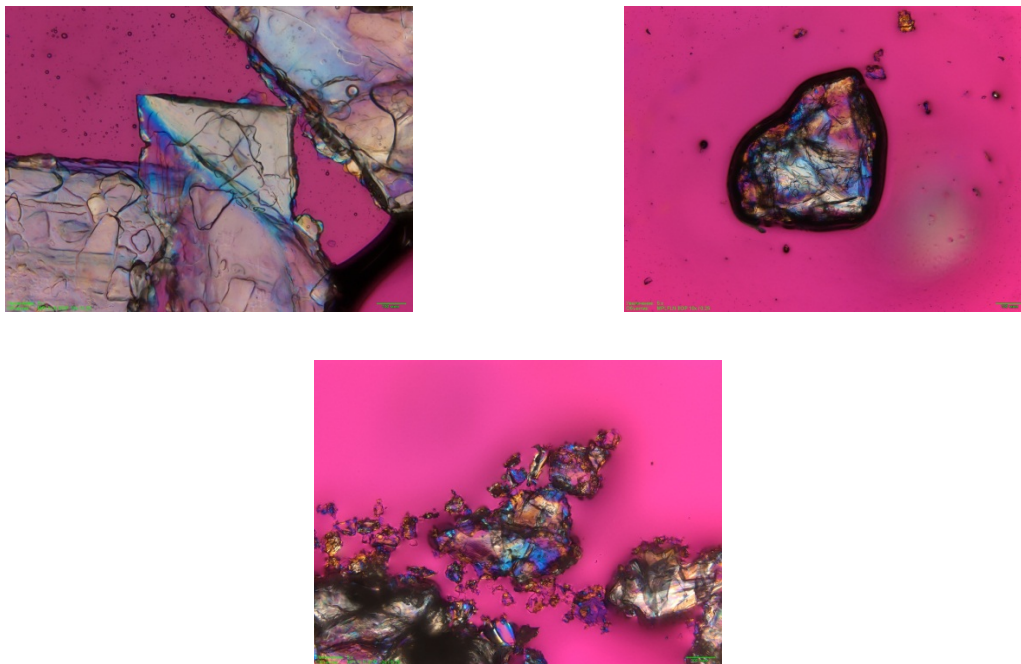


Рис. 1 – Микрофотографии фторпарафинов,

полученные с помощью оптического микроскопа (поляризованный свет)

Исследованиями ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ранее была определена степень фторированности образцов, которая составляла 99,8 %. На основании данных ЯМР возможно оценить длину фторуглеродной цепи макромолекулы образцов. Так для фторпарафина марки ППУ-120 длина составила 12 звеньев, а для ППУ-180 – 23 звена [7]. Однако исследования не проводились на фторпарафинах ППУ-90 и ППУ-110.

Из результатов проведенных ранее методом термогравиметрического анализа (рис. 2) и масспектрометрии фторуглеродов, проводимых на синхронном термоанализаторе и квадрупольном масс-спектрометре, по термическим кривым видно, что заметная потеря массы парафинов марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 начинается после плавления, и они фактически в полной мере переходят в газовую фазу при температурах 190, 230 и 340°C соответственно, что возможно связать с увеличением доли термически более стойких фторполимеров в ряду ППУ-90 → ППУ-

110 → ППУ-180. По виду кривых можно утверждать об одностадийном разложении фторпарафинов при воздействии температур, несмотря на фракционность образцов (наличие олигомерной и полимерной компонент). Судя по всему, полимерная составляющая не значительна и не оказывает очевидного влияния на процесс термического разложения [8].

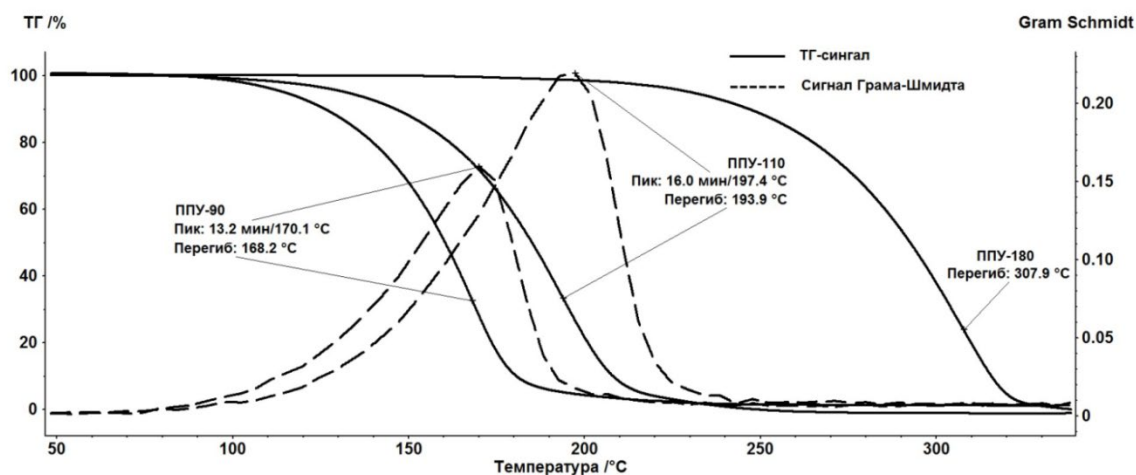


Рис. 2 – ТГА-кривые и кривые Грама-Шмидта фторпарафинов марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180

В рентгенограммах исходных углеводородных парафинов (рис. 3) наблюдался набор узких (кристаллических) рефлексов. Такой вид рентгенограмм свидетельствует о слоистом строении парафинов, образованных из коротких углеводородных цепей. У фторированных парафинов помимо пиков при малых значениях углов, характерных для углеводородных аналогов, появляются специфические особенности [9].

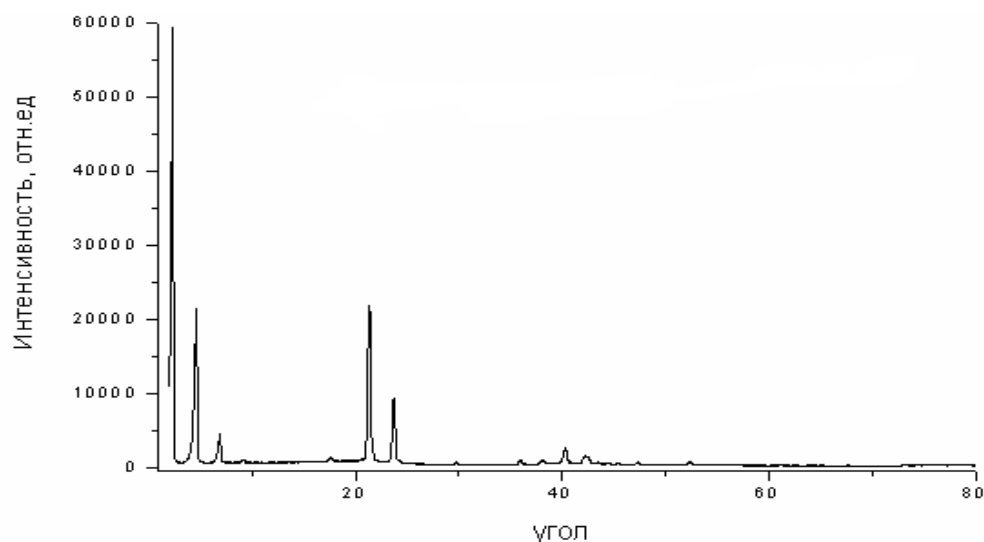


Рис. 3 – Дифрактограмма исходного углеродного парафина П-2

Дифрактометрия образцов фторпарафинов марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 проводилась при комнатной температуре в диапазоне Брэгговских углов 2–80° (2 $\theta$ ) с шагом 0,05 при экспозиции 2 с.

Керамические материалы на основе оксидных волокон [10–15], выполняющие роль теплозащиты, тепло- и звукоизоляции, ввиду химического состава (поверхность оксидов крайне гидрофильна) и высокой пористости (до 95 %) активно сорбируют воду, что приводит к нивелированию их основных характеристик и способствует разрушению материала. Исследования по модификации пористого керамического материала типа ТЗМК на основе кварцевых волокон фторпарафином марки ППУ-90, растворенного в сверхкритическом диоксиде углерода, доказали эффективность применения данного гидрофобного покрытия и технологии его нанесения, когда краевой угол смачивания достигал 155° [6]. Главным недостатком данного способа является ограниченность габаритов модифицируемых образцов объемом автоклава, в котором происходит весь технологический процесс.

Было исследовано влияние нанесенных гидрофобных покрытий на морфологию и краевой угол смачивания поверхности пористого

керамического материала. Для модификации были подготовлены образцы материала типа ТЗМК размером  $20 \times 20 \times 10$  мм.

Профилометрию поверхности образцов проводили на 3D профилометр-конфокальном микроскопе, относительная погрешность измерений линейных размеров которой составляет не более 0,25 %.

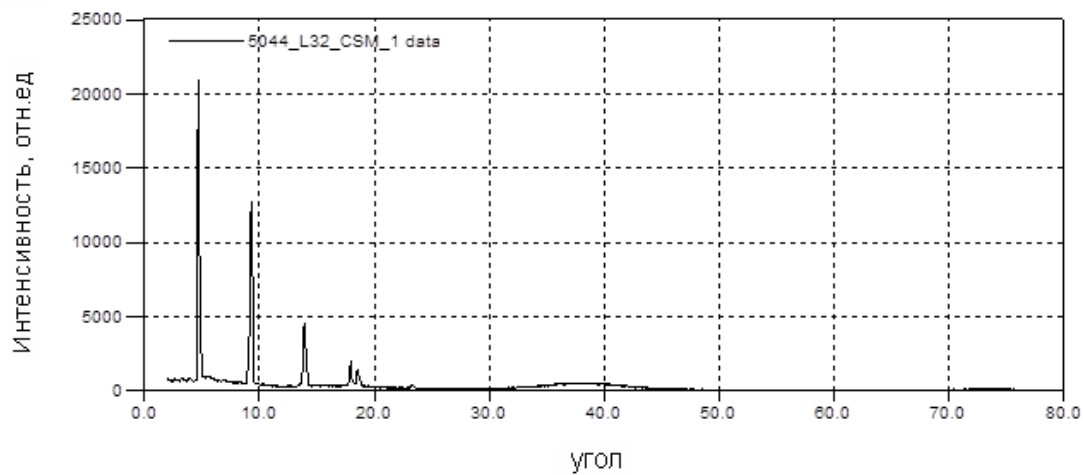
Краевой угол смачивания (КУС) поверхности модифицированных образцов пористого керамического материала типа ТЗМК проводили на автоматизированном оптическом анализаторе. Изучались две стороны массивного образца, в пяти различных точках каждой из сторон, и по ним вычислялось среднее значение КУС. Для каждого положения водной капли средний угол определялся по трем последовательным изображениям спустя 20, 40 и 60 сек после нанесения капли.

Исследование микроструктуры высокопористого материала и энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ проводились на сканирующем электронном микроскопе.

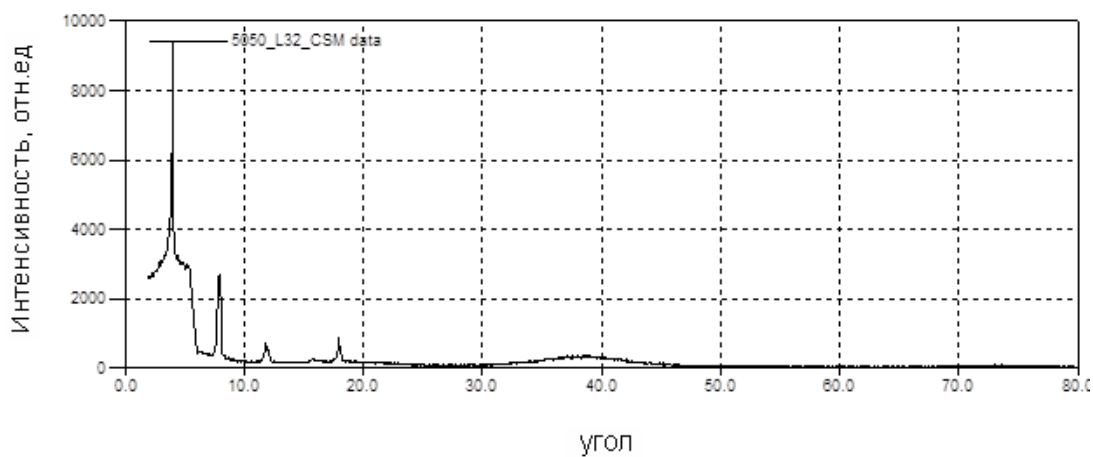
### **Результаты и обсуждение**

В рентгенограмме образцов ППУ-90 и ППУ-110 наблюдается слабый, но достаточно узкий пик при значении угла  $18^\circ$ , в то время как пик образца ППУ-180 имеет значительно большую интенсивность, и два широких гало в области углов  $30\text{--}50^\circ$  и  $70\text{--}80^\circ$ , наблюдаемые у всех образцов (рис. 4).

*a)*



б)



в)

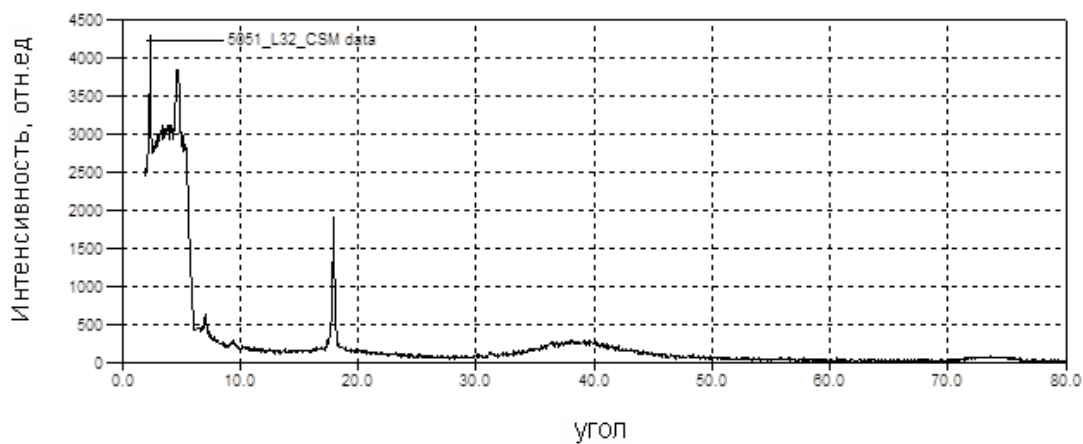


Рис. 4 – Дифрактограммы фторпарафинов ППУ-90 (а), ППУ-110 (б) и ППУ- 180 (в)



Эти рефлексы характерны для дифрактограмм политетрафторэтилена, однако с другим отношением интенсивности данных рефлексов [16]. Появление диффузных рефлексов связывается с наличием частично разупорядоченных мезофазных структур [17]. Что касается кристаллической фазы фторполимеров, то ее доля в образцах ППУ-90 и ППУ-110 мала, в отличие от образца ППУ-180.

Поэтому для исследования по гидрофобизации выбраны фторолигомеры с меньшим содержанием ФП составляющей и, соответственно, более низкими значениями температуры плавления.

Исследования по гидрофобизации подложки из неанодированного алюминиевого сплава марки Д16АТ растворами фторпарафинов ППУ-90 и ППУ-110 во фторорганических растворителях и расплавом фторпарафина марки ППУ-180 показали, что данные гидрофобные покрытия позволяют повысить гидрофобность поверхности подложки значительно эффективнее фторопластового лака, модифицированного теломерами ТФЭ. По этому, в качестве гидрофобных составов для модификации образцов материала типа ТЗМК были выбраны раствор фторпарафина марки ППУ-90, теломеры ТФЭ и гидрофобная система на основе фторполимерного лака и теломеров ТФЭ. Результаты по определению значения краевого угла смачивания поверхности модифицированных образцов материала типа ТЗМК представлены в табл. 1.

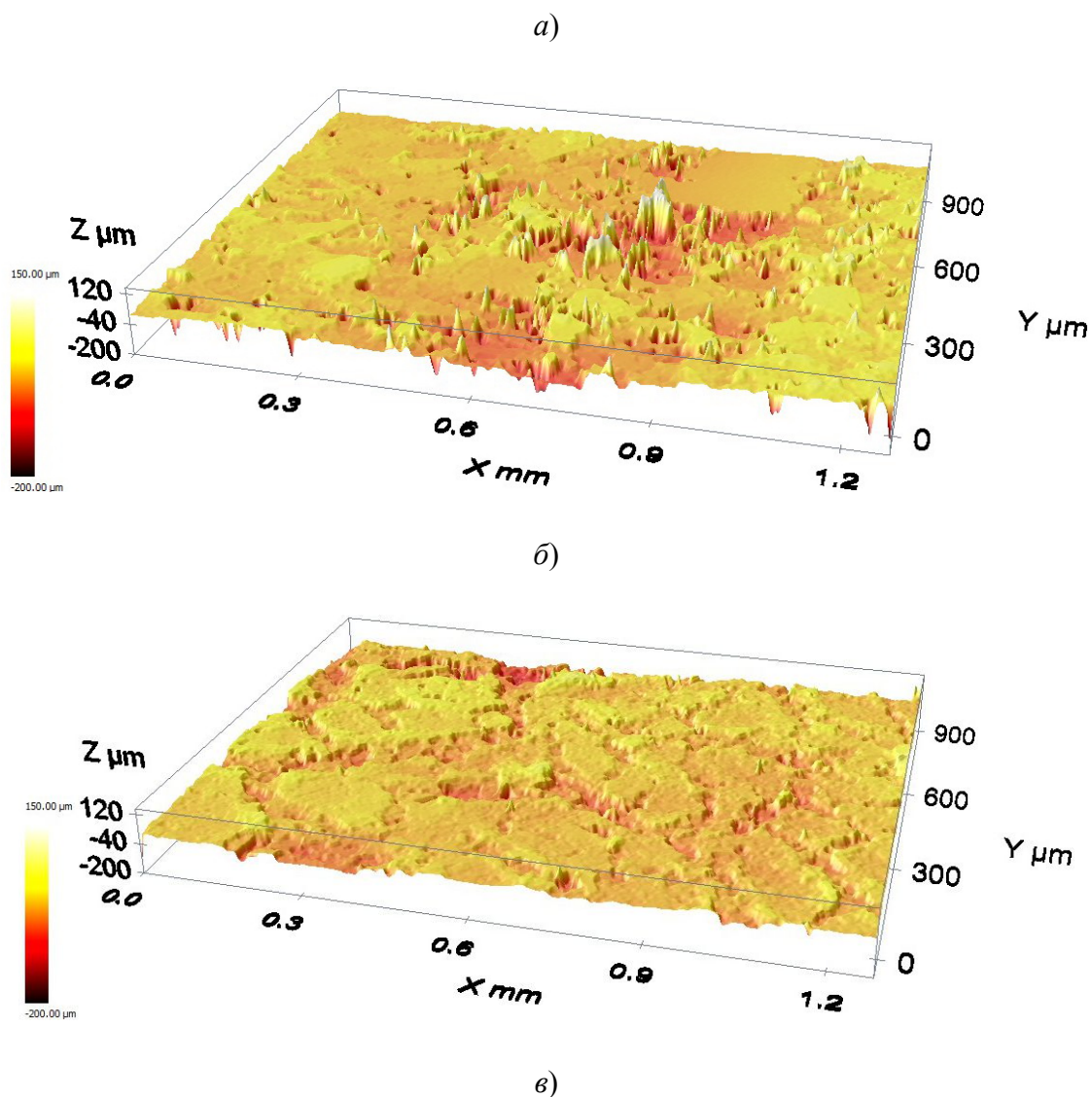
Таблица 1

Краевой угол смачивания поверхности модифицированного материала типа ТЗМК

Гидрофобное покрытие	Краевой угол смачивания, °	Фото капли на поверхности образца
Раствор ППУ-90	$108 \div 138$ 128	
Теломерный раствор ТФЭ	$0 \div 148$ 132	
Фторполимерный лак + теломерный раствор ТФЭ	$126 \div 147$ 135	

Как видно, наиболее эффективным оказалась гидрофобная система на основе фторполимерного лака, модифицированного теломерами ТФЭ, что можно объяснить сплошностью покрытия поверхности пористого керамического материала, что в свою очередь подтверждается из 3D-профилограммы его поверхности (рис. 5, в). Недостатком такого покрытия является малое значение глубины проникновения гидрофобного состава

ввиду его высокой вязкости, что не позволит модифицировать пористый материал во всем его объеме. Значительный разброс значений краевого угла смачивания поверхности модифицированной подложки при помощи растворов фторпарафина ППУ-90 говорит о неравномерности и несплошности (рис. 5, а) покрытия волокон пористого материала. Использование теломеров ТФЭ для придания высокогидрофобных свойств пористому керамическому материалу не привело к желаемому эффекту, что можно связать с «островным» типом гидрофобного покрытия на поверхности материала, как это видно из 3D-профилограммы (рис. 5, б).



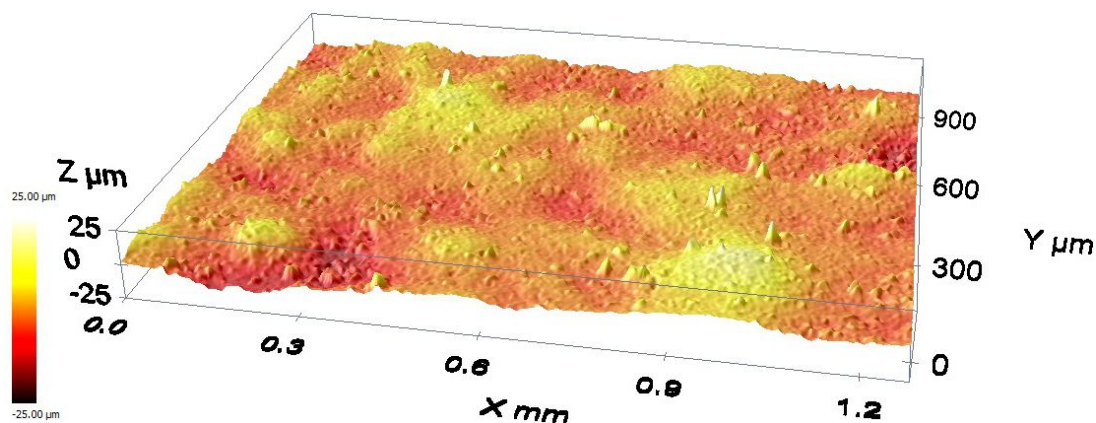


Рис. 5 – Профилометрия поверхности модифицированного материала типа ТЗМК раствором ППУ-90 (а), раствором ТФЭ (б) и системы лака ФП-5182М и теломера ТФЭ (в)

В дальнейшем для повышения эффективности гидрофобизации пористого керамического материала рассматривался способ нанесения покрытия фторпарафинов расплавным методом. На поверхность образцов материала типа ТЗМК размером 20×20×10 мм наносили фторпарафин марки ППУ-90 и, при определенных технологических режимах, осуществляли наплавление на поверхность оксидных волокон фторолигомеров, при этом перешедшие в газовую фазу более легкоплавкие фракции фторпарафинов проникали в объем материала и в дальнейшем, при остывании, конденсировались на поверхности оксидных волокон в объеме пористой подложки. Это подтверждают полученные данные карты распределения по элементам методом энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа торца подложки (рис. 6).

а)

б)

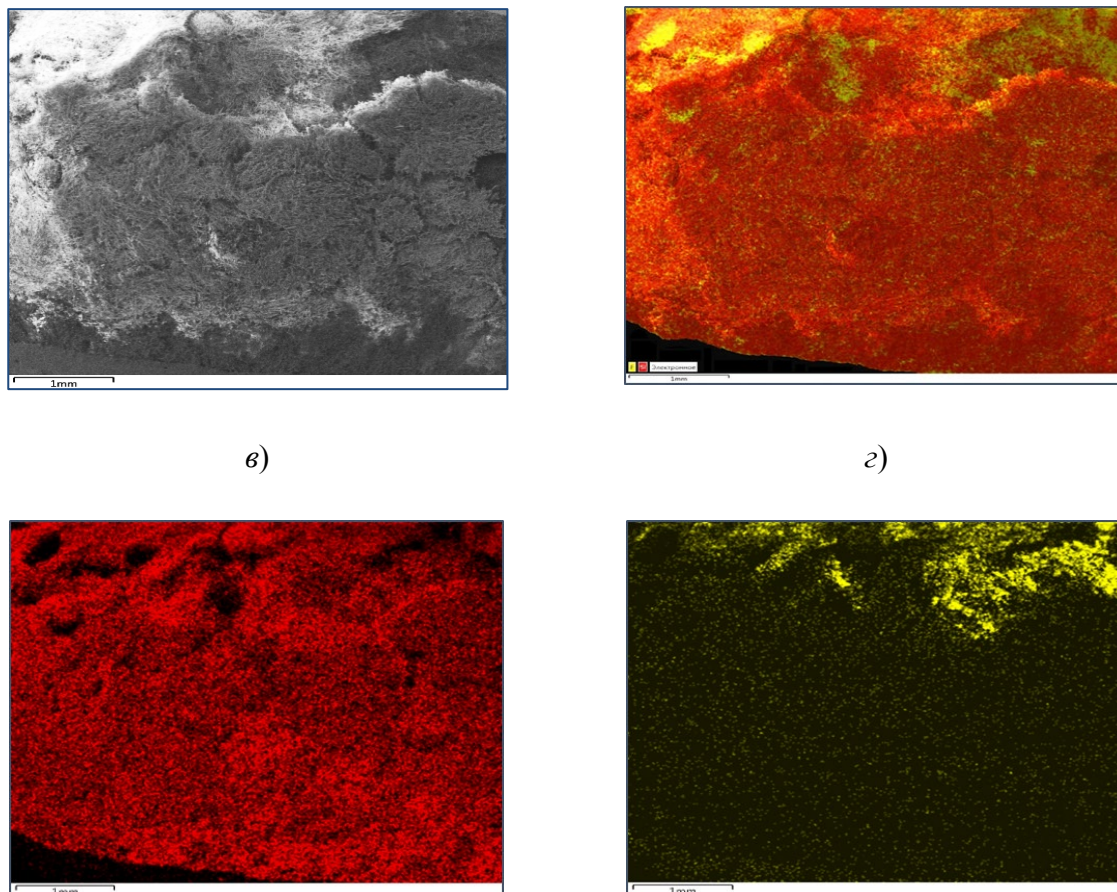


Рис. 6 – Карта рентгеноспектрального микроанализа торца образца типа ТЗМК с фторпарафиновым покрытием: а – исследуемая область; б – многослойная карта распределения элементов по цвету: Si (красный цвет) и F (желтый цвет); в – распределение Si; г – распределение F

Исходя из полученных результатов при исследовании модифицированных образцов, можно установить, что в верхней части подложки высока концентрация фторпарафинов, а глубина проникновения его расплава невелика и в среднем составляет около 2 мм, в то же время наблюдается незначительное содержание фторолигомеров в объеме пористой подложки, причем распределены фторпарафины равномерно по всему объему. Таким образом, можно говорить о модифицировании не только поверхности пористого материала, но и всего его объема. Проведенные исследования по определению КУС гидрофобизированного расплавом фторпарафинов пористого керамического материала типа

ТЗМК, показали, что материал находится в высокогидрофобном состоянии, когда краевой угол смачивания водой его поверхности достигал значений  $145^\circ$ . Исследование характера поверхности подложки фторпарафинами при помощи профилометрии показало, что покрытие носит сплошной характер, без разрывов и трещин (рис. 7), а фотографии образца, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 8) показывают сплошность покрытия элементарного волокна пористого материала.

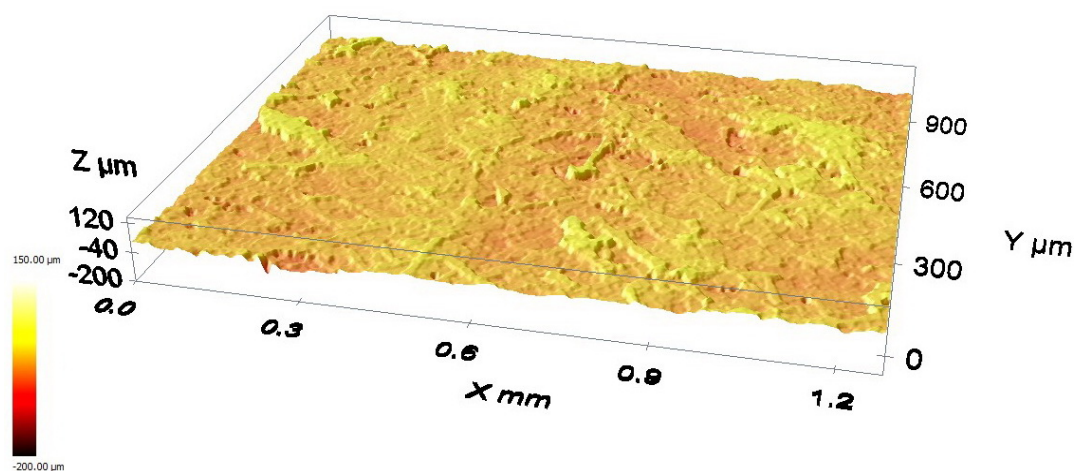


Рис. 7 – Профилометрия модифицированного расплавом фторпарафина ППУ-90 поверхности образца типа ТЗМК

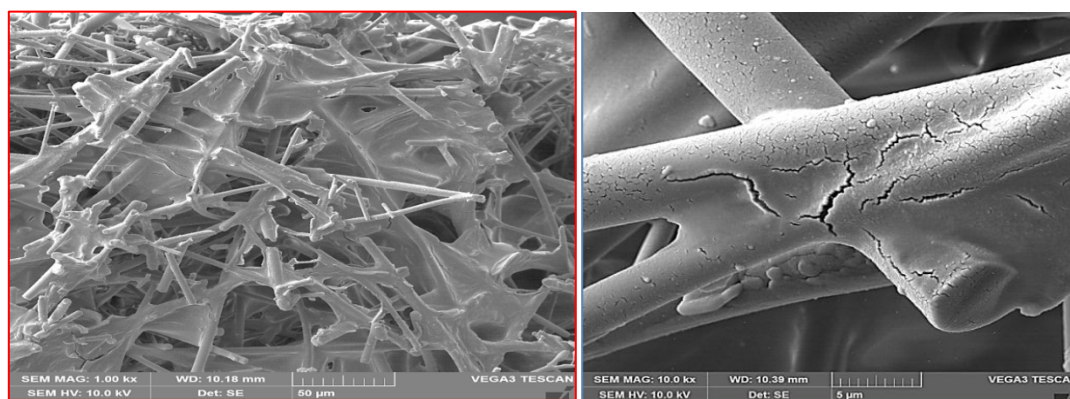


Рис. 8 – Микроструктура поверхности образца типа ТЗМК с фторпарафиновым покрытием

Стоит отметить, что немаловажной характеристикой высокопористых материалов является влагопоглощение – способность материала сорбировать влагу из окружающей среды.

Исследования проводили в эксикаторе над зеркалом воды при относительной влажности 98 % и температуре  $22 \pm 3$  °С в течение 24 ч. Исходные образцы материала типа ТЗМК имели среднее значение влагопоглощения 1,7 %, тогда как модифицированные – 0,7 %. Таким образом, с помощью технологии гидрофобизации образцов материала типа ТЗМК фторпарафином марки ППУ-90, удалось понизить значение влагопоглощения в 2,4 раза.

Данная технология была опробована и на листе алюминиевого сплава марки Д16АТ. Краевой угол смачивания водой его поверхности с гидрофобным покрытием на основе расплава ППУ-180 составил  $124,2^\circ$ , а проведенные на стенде искусственного обледенения испытания [18–19] показали, что адгезия льда к модифицированной расплавом фторпарафина поверхности имела значение практически в два раза меньше по сравнению с поверхностью, покрытой фторопластовым лаком.

### **Заключения**

Таким образом, предложен технологически простой и эффективный способ гидрофобизации высокопористых керамических материалов с применением фторпарафинов, основанный на конденсации низкомолекулярных фторолигомеров на поверхности оксидных волокон в объеме материала, обеспечивающий получение краевого угла смачивания его поверхности водой до  $145^\circ$ , позволяющий понизить более чем в 2 раза значение влагопоглощения, что расширяет возможность применения данного типа материалов, включая зону арктического и субарктического климата, характеризующегося повышенным значением влажности.

Технология наплавления фторпарафинов позволяет повысить антиобледенительные свойства ЛКП на подложках алюминиевых сплавов и повысить значение КУС до  $124,4^\circ$ , т. е. придать им высокогидрофобное состояние.

### **Благодарности**

Авторы благодарят коллег за проведенные исследования: Колышева Сергея Геннадьевича, Лешко Степана Сергеевича, Волкова Илью Александровича.

### **Литература**

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

2. Падгурскас Ю., Рукуйза Р., Цезюлис Х., Амулевичус А., Даугвила А., Давидонис Р., Сипавичус Ч. Триботехнические характеристики системы сталь (железо) – фолеокс // Трение и износ. 2006. Т. 27. № 3. С. 299–303.

3. Шелестова В.А., Жандаров С.Ф., Данченко С.Г., Гракович П.Н. Модифицирование поверхности углеродных волокон фторполимером в низкотемпературной плазме // Физики и химия обработки материалов. 2014. №4. С. 12–19.

4. Кирюхин Д.П., Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенков Д.В., Иванов В.К., Зверева И.А., Кичигина Г.А., Куш П.П. Применение низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации политетрафторэтилена для гидрофобизации пористых керамических материалов на основе оксидных волокон // Перспективные материалы. 2018. № 10. С. 54–62.



5. Kondrashov E.K., Nefedov N.I., Vereninova N.P., Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Buznik V.M. Modification of fluorocopolymer coatings by telomers to improve their hydrophobicity // Polymer Science. Series D. 2016. Vol. 9. No. 2. P. 212–218.

6. Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенко Д.В., Никитин Л.Н., Иванов В.К., Лебедь В.О., Чащин И.С. Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологии сверхкритического диоксида углерода // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 431–437.

7. Смирнов М.А. Исследование порошков политетрафторэтилена и композитов на его основе методом ЯМР твердого тела: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черногловка, 2014. С. 56–71.

8. Нефедов Н.И., Хасков М.А., Петрова А.П., Бузник В.М. Исследование термических свойств фторпарафинов и гидрофобных покрытий на их основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. № 2. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.03.2019) DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-11-11.

9. Китайгородский А.И.. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. С. 424.

10. Бабашов В.Г. Некоторые применения теплоизоляционных материалов в машиностроении // Глобальный научный потенциал. 2015. № 1. С. 67–70.

11. Бабашов В.Г., Басаргин О.В., Луговой А.А., Бутаков В.В. Особенности макроструктуры теплоизоляционных материалов на основе муллитокорундового состава // Стекло и керамика. 2017. № 7. С. 22–28.

12. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 25.

13. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Басаргин О.В., Бутаков В.В. Модель поведения волокнистого материала при изгибе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 12. С. 12–15.

14. Бабашов В.Г., Луговой А.А., Карпов Ю.В. Влияние плотности на теплоизолирующие свойства волокнистых теплоизоляционных высокотемпературных материалов // Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 1. С. 8. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 11.03.2019).

15. Басаргин О.В., Щеглова Т.М., Колышев С.Г., Никитина В.Ю., Максимов В.Г., Бабашов В.Г. Определение высокотемпературных прочностных характеристик материалов из оксидной керамики // Стекло и керамика. 2013. № 2. С. 6–9.

16. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. A crystal structure of ultra-dispersed form of polytetrafluoroethylene based on X-ray powder diffraction data // Powder Diffraction. 2004. Vol. 19. No. 2. P. 135–141.

17. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М., Игнатьева Л.Н., Антипов Е.М. Рентгенографический фазовый анализ политетрафторэтилена // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 651–656.

18. Бойнович Л.Б., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Миллер А.Б., Потапов Ю.Ф., Ходан А.Н. Противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий на алюминии и нержавеющей стали // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. № 2. С. 383–390.

19. Кашеваров А.В., Левченко В.С., Миллеер А.Б., Потапов Ю.Ф., Стасенко А.Л. К гидротермодинамике обледенения профиля в воздушно-кристаллическом потоке // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. № 6. С. 808–814.

**Системные требования:** Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

**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:** 13 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ  
admin@viam.ru