

УДК 666.7:629.7

С.В. Житнюк¹**БЕСКИСЛОРОДНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88

В настоящее время научно-технический прогресс требует от ученых новых материалов, способных сохранять свою работоспособность в условиях высоких силовых и тепловых нагрузок. В связи с этим перспективно использовать ультравысокотемпературную бескислородную керамику в качестве материала для аэрокосмической техники, несущего функциональные нагрузки при сверхвысоких температурах. Показано, что бескислородные керамические материалы могут найти широкое применение в авиастроении и самых различных отраслях промышленности благодаря уникальной комбинации прочностных, термических и химических свойств.

Ключевые слова: керамический композиционный материал, волокна карбида кремния, искровое плазменное спекание, ультравысокотемпературная керамика, аэрокосмическая техника.

S.V. Zhitnyuk¹**OXYGEN-FREE CERAMIC MATERIALS
FOR THE SPACE TECHNICS (review)**

In the present days scientific and technical progress requires from the scientists new materials, capable to keep the working capacity in the conditions of high power and heat loads. In this regard it is perspective to use ultrahigh-temperature oxygen-free ceramics as material for the space equipment, bearing functional loadings at ultrahigh temperatures. It is shown that oxygen-free ceramic materials can find broad application in aircraft industry and the most different industries, thanks to unique combination of strength, thermal and chemical properties.

Keywords: a ceramic composite material, silicon carbide fiber, spark plasma sintering, ultra high temperature ceramics, space technics.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время научно-технический прогресс в авиастроении, а также в других стратегически не менее важных отраслях промышленности требует от ученых новых материалов, способных сохранять свою работоспособность в условиях высоких силовых и тепловых нагрузок. К сожалению, прочностные и термостабильные возможности металлов и их сплавов в большей степени исчерпаны. В связи с этим со второй половины двадцатого столетия бескислородная керамика вызывает все больший интерес в качестве материала, используемого в экстремальных эксплуатационных условиях в соответствии с требованиями ядерной, авиакосмической и военной промышленности. Специфические особенности ковалентной связи бескислородных соединений обеспечивают высокую твердость, жаропрочность, коррозионную стойкость, теплопроводность и износостойкость [1–5]. В настоящее время перечень конструкционных материалов, используемых при высоких температурах, ограничивается карбидом и нитридом кремния, керамикой на основе оксидов и С/С-композитами с теплозащитными

покрытиями. Однако карбидная керамика и C/C-композиты проявляют высокое сопротивление окислению до температуры 1600°C, после которой их термостабильность значительно ухудшается [6].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ультравысокотемпературная керамика

Ультравысокотемпературная керамика на основе карбидов, силицидов, боридов и нитридов переходных металлов перспективна в качестве материала, устойчивого к агрессивному воздействию кислорода при температурах >2000°C, для создания тепловой защиты многоразовых космических аппаратов, передних кромок крыльев и стабилизаторов авиационной техники нового поколения, элементов прямоточных воздушно-реактивных и ракетных двигателей, их сопел и компонентов систем отклонения вектора тяги [7]. Температуры плавления HfB_2 , HfC , HfN , ZrB_2 , ZrC , TiB_2 , TiC , TaB_2 и TaC превышают 3000°C. Однако ключевыми требованиями, предъявляемыми к материалам, способным нести функциональные нагрузки при высоких температурах, также являются низкие плотность и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), высокая теплопроводность, а также устойчивость к силовым нагрузкам при температурах эксплуатации. Последнее перспективно реализовать путем применения для упрочнения матричного материала нанотрубок, ультрадисперсных порошков, различных волокон и других наполнителей [8, 9].

Среди исследуемых материалов наибольшее внимание уделяют следующим композициям: $\text{HfB}_2\text{--SiC}$, HfC--C , HfC--TaC--C , $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$, $\text{ZrB}_2\text{--SiC--C}$, $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2$, $\text{ZrB}_2\text{--ZrC--SiC}$, $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ (волокно), Cf/ZrC--SiC , $\text{Cf/ZrB}_2\text{--SiC}$, $\text{Cf/ZrC--ZrB}_2\text{--SiC}$. Спекание керамических композиционных материалов вышеуказанных составов затруднительно вследствие высоких температур плавления компонентов. Наиболее эффективным методом синтеза плотной бескислородной керамики на данный момент является искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering). При таком методе консолидации материала под воздействием импульса электрического тока низкого напряжения и высокой энергии между частицами спекаемого порошка при значительных локальных температурах (от нескольких до десяти тысяч градусов) возникает искровая плазма, что позволяет достичь максимальной плотности, а вместе с этим и высокого уровня физико-механических свойств [10, 11].

Керамические материалы, содержащие дибориды циркония и гафния, обладают достаточно высокой теплопроводностью, сопоставимой с теплопроводностью меди при комнатной температуре, которая постепенно убывает до 2500°C. Таким образом, керамические композиции, содержащие HfB_2 и ZrB_2 , проявляют значительную термостойкость и перспективны для изготовления сопла реактивных двигателей, где температура внутренней стенки способна превысить 2000°C за десятые доли секунды [12]. При такой температуре, согласно термодинамическим расчетам авторов работы [13], с высокой вероятностью протекают реакции взаимодействия диборидов циркония и гафния с кислородом, продуктами которых являются оксиды циркония (гафния) и бора.

Так, авторы работы [14] исследовали изменение структурно-фазового состояния керамики на основе HfB_2 и HfC после воздействия высокоэнтальпийного плазменного потока. Образец в форме полусферы на основе карбида гафния с добавкой 5% (объемн.) MoSi_2 испытывали по двум режимам:

– первый режим – воздействие потока с энтальпией 20 МДж/кг в течение 40 с, повышение энтальпии до 22 МДж/кг и воздействие в течение 60 с;

– второй режим – воздействие потока с энтальпией 22 МДж/кг в течение 90 с, повышение энтальпии до 24 МДж/кг и воздействие в течение 60 с и воздействие потока с энтальпией 26 МДж/кг в течение последних 240 с.

В ходе первого испытания существенного изменения формы и размеров образца не наблюдали, что, вероятно, указывает на низкую степень абляции. Цвет поверхности изменился с темно-серого на беловатый (рис. 1, а), на поверхности наблюдали растрескавшийся слой оксида гафния без стеклообразных включений (рис. 1, б). Анализ фотографий микроструктуры поперечного среза образца после испытаний позволяет сделать вывод о формировании многослойной структуры (рис. 1, в) толщиной ~90 мкм, прочно соединенной с непрореагировавшим объемом образца. Поверхностный слой состоял из пористого оксида гафния и аморфного диоксида кремния, частично заполнившего поры (рис. 1, з). Промежуточный слой содержал мелкие поры и состоял из HfO_2 с включениями MoO_2 (рис. 1, д). Внутренний слой содержал частично окисленные структурные образования HfC и SiC (рис. 1, е), в данном слое пористости не обнаружили.

Схожие особенности микроструктуры характерны и для образцов, испытанных по второму режиму. Различие состояло лишь в том, что окисленный слой (толщиной ~300 мкм) частично отслоился от объема, не подвергшегося окислению.

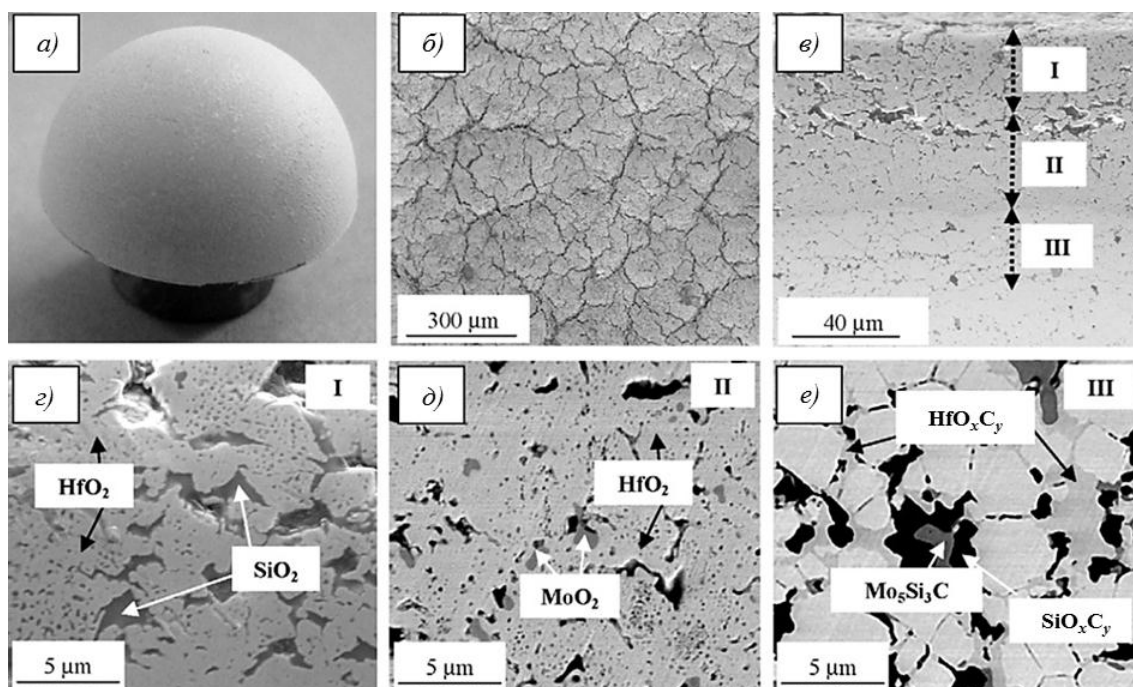


Рис. 1. Внешний вид образца HfC после испытаний (а), морфология поверхности (б), микроструктура поперечного сечения (в). Увеличенный вид слоя I (з), II (д) и III (е) [12]

Несмотря на присутствие силицида молибдена как компонента, образующего фазу SiO_2 , признаки формирования непрерывного стеклоподобного слоя на поверхности HfC не были выявлены (что является существенным отличием от системы, где основным материалом являлся HfB_2). Проведен сравнительный анализ окисления карбида и диборида гафния в печах при отсутствии скоростного потока воздуха, т. е. при отсутствии абляции. Даже в этих более умеренных условиях на поверхности образцов на основе диборида гафния формировался слой оксида кремния, в то время как поверхность HfC покрыта HfO_2 с некоторым количеством SiO_2 . Карбидная матрица препятствует формированию стеклообразного слоя, что объясняют выделением CO и его взаимодействием с MoSi_2 , которое приводит к выделению летучего SiO . Кроме того, взаимодействием с CO объясняют образование SiO_xC_y во внутреннем подслое окисленного слоя (рис. 1, е).

В работе [15] исследовали процесс окисления диборида циркония при низких ($<1000^{\circ}\text{C}$) и высоких температурах ($>1800^{\circ}\text{C}$) (рис. 2). Реакция взаимодействия ZrB_2 с кислородом следующая:

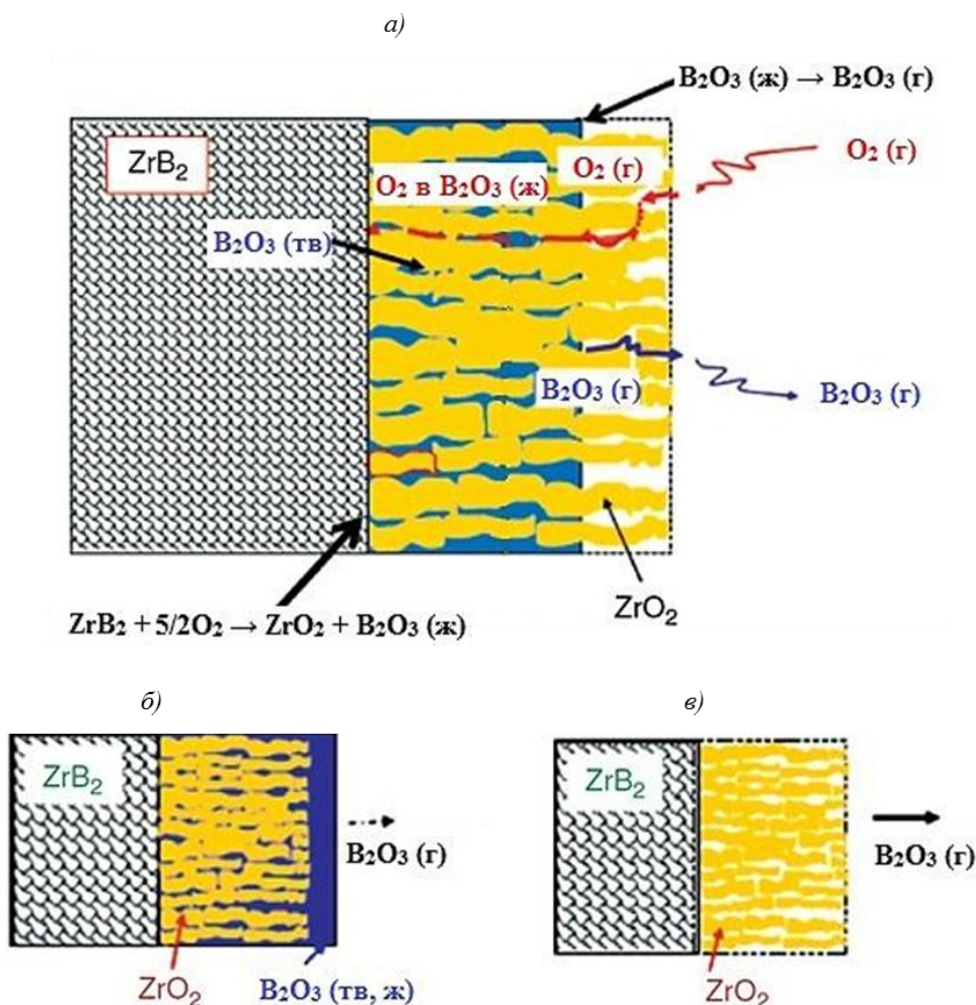
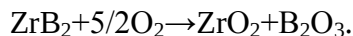
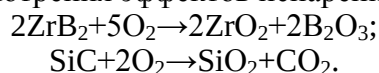


Рис. 2. Схема процесса окисления ZrB_2 (а) и состояние материала после окисления при температурах ~ 1000 (б) и $>1800^{\circ}\text{C}$ (в) [15]

В результате низкотемпературного воздействия сформировалась столбчатая структура оксида циркония (вследствие диффузии кислорода перпендикулярно плоскости поверхности) с прослойками оксида бора в жидком состоянии. На поверхности, где преобладала жидкая фаза, происходил ее переход в газообразное состояние. С течением времени оголялся каркас оксида циркония. После сверхвысокотемпературного воздействия жидкой фазы не наблюдали вследствие ее испарения. При сверхвысоких температурах бориды переходных металлов обладают недостаточной стойкостью к окислению, что обуславливает необходимость их модифицирования. Основным результатом воздействия высокоэнтальпийных потоков воздуха на бориды металлов является окисление и эрозия окисленной поверхности.

С целью защиты боридов тугоплавких металлов от окисления их модифицируют карбидом кремния и силицидами металлов. Применение в мировой практике композиций $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)/\text{SiC}$ в качестве материала, сохраняющего работоспособность при сверхвысоких температурах, продиктовано тем, что такое покрытие достаточно эффективно

защищает поверхность от агрессивной кислородсодержащей среды. Рассмотрим процесс окисления такого керамического композиционного материала (реакции приведены в упрощенном виде, без рассмотрения эффектов испарения продуктов окисления):



В результате формируется вязкое боросиликатное стекло ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), препятствующее быстрой диффузии кислорода в объем материала, а также тугоплавкие оксиды, обладающие низким давлением пара и достаточной для предполагаемых условий эксплуатации механической прочностью, что должно способствовать максимально возможному сохранению геометрических размеров изделия, влияющих на аэродинамические характеристики.

Керамические армирующие волокна

Бескислородная керамика также активно применяется в виде армирующих волокон металлических композиционных материалов. Такие композиции обладают превосходными прочностными и термохимическими характеристиками. В последнее время технология производства керамических волокон демонстрирует достаточно высокие темпы развития. В таблице приведены сравнительные характеристики наиболее употребляемых волокон [16].

Свойства армирующих волокон

Тип волокна	Температура плавления или размягчения, °С	Плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости, ГПа	Типичная толщина, мкм
Непрерывные стеклянные волокна					
Е-стекло	70	2,55	350	73,5	10
S-стекло	840	2,50	455	88,2	10
4Н-1	900	2,66	511	101,2	—
SiO ₂	1600	2,19	595	33,2	35
Поликристаллические волокна					
Al ₂ O ₃	2040	3,15	210	175	—
ZrO ₂	2650	4,84	210	350	—
Углерод/графит	3650	1,50	245	210	5
BN	2980	1,90	140	91	7
Металлические волокна					
W	3400	19,4	406	413	13
Mo	2620	10,2	224	364	25
Rene 41	1350	8,26	203	168	25
Сталь	1400	7,74	420	203	13
Be	1280	1,83	129	245	127
Керамические «усы»					
Al ₂ O ₃	2040	3,96	2100	434	3–10
BeO	2570	2,85	1330	350	10–30
B ₄ C	2450	2,54	1400	490	—
SiC	2690	3,18	2100	490	1–3
Графит	3650	1,66	1991	425	—
Металлические «усы»					
Cr	1890	7,20	903	245	—
Cu	1083	8,92	299	126	—
Fe	1540	7,83	1330	203	—
Ni	1455	8,98	392	217	—

Наиболее перспективным матричным материалом считается титан и его сплавы, обладающие следующими свойствами: высокая удельная прочность, коррозионная стойкость в агрессивных средах, низкий температурный коэффициент линейного расширения, высокая температура плавления и относительно низкая плотность (4500 кг/м^3) [17, 18].

За рубежом технология изготовления композиционных материалов на основе титана развивается значительными темпами. Так, удается синтезировать упрочненные волокнами металлические композиционные материалы с титановой матрицей, показатели прочности которых в поперечном направлении превышают прочность материала основы в 1,5 раза, что особенно важно для титановых металломатричных композиций из-за низкого модуля упругости [16]. Благодаря исключительно высокой прочности и жесткости волокна, композиционные материалы на основе титана перспективны для изготовления деталей, несущих силовые нагрузки в условиях однонаправленного нагружения. Однако для того чтобы избежать повреждения волокон дорогостоящих металломатричных композитов, операции механообработки и сборки необходимо проводить на неупрочненных областях детали. В связи с этим большинство случаев применения армированных волокнами композиционных материалов на основе титана подразумевает их использование для упрочнения отдельных выборочных участков более крупных цельных изделий из титановых сплавов [17, 18].

Композиты с титановой матрицей, упрочненные волокнами карбида кремния, синтезируют с помощью горячего изостатического прессования. Для того чтобы минимизировать химическое взаимодействие между структурными составляющими при высоких значениях температур, применяют защитные углеродные покрытия волокон и метод фазовой сегрегации [16]. На рис. 3 представлена микроструктура металлического композиционного материала на основе титана, армированного волокнами SiC.

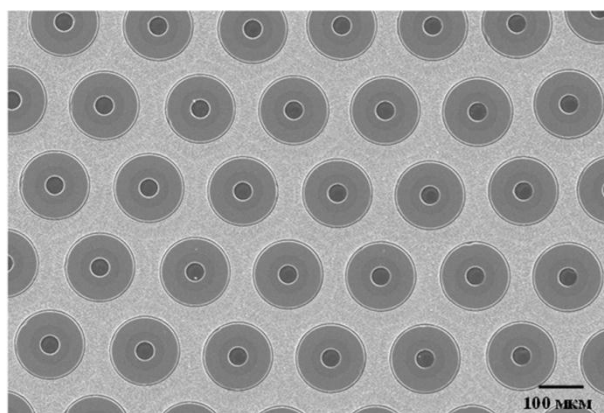


Рис. 3. Микроструктура металлического композиционного материала на основе титана, армированного волокнами SiC

Таким образом, вследствие высокого уровня прочностных и термохимических свойств, титановые композиты, армированные непрерывными волокнами карбида кремния, могут найти применение в новых конструкциях реактивных двигателей в качестве материала, сохраняющего работоспособность при температурах эксплуатации до 800°C , а также при изготовлении деталей компрессоров высокого давления [16].

Кристаллические индикаторы максимальных температур

Не менее перспективным является использование бескислородной керамики в качестве кристаллических индикаторов максимальных температур. Датчики такого типа были применены с целью определения температур на внешней поверхности теплозащитного

слоя экспериментальных беспилотных летательных аппаратов Бор-4 и Бор-5 во время их возврата с околоземной орбиты, а также при конструировании и летных испытаниях орбитального космического корабля многоразового применения «Буран» [19–22].

В качестве таких индикаторов, как правило, применяют кристаллы технического алмаза или кубического карбида кремния (β -SiC), которые предварительно подвергают воздействию нейтронным облучением определенной энергии и интенсивности при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. При этом возникают дефекты кристаллической решетки, проявляющиеся в виде смещения атомов относительно их исходной позиции, а также общее расширение кристаллической решетки (на 3–4%). При высоких температурах ($> 1000^\circ\text{C}$) атомы постепенно возвращаются на места своих устойчивых положений. Этот процесс происходит тем быстрее, чем выше температура и чем больше продолжительность нагрева. Количественный анализ степени восстановления кристаллической решетки индикатора осуществляется методами рентгенодифракционного анализа путем сравнения углов дифракционного отражения рентгеновского излучения на атомах индикаторного вещества до и после нагрева [23].

Авторы работы [23] показали целесообразность использования кристаллических индикаторов максимальных температур на основе карбида кремния (наряду с традиционными средствами измерений) для обеспечения контроля температур элементов теплозащиты, работающих при высоких температурах. Такие датчики дают возможность определить максимальное значение температуры, достигнутое за время полета, но не требуют использования какой-либо регистрирующей аппаратуры и соответствующих кабельных коммуникаций на борту летательного аппарата. Отработка датчиков, проведенная в ВЧ-плазматроне в условиях воздействия высоких температур, продемонстрировала их работоспособность и достаточно хорошее соответствие результатов эксперимента данным расчетов и измерений термопар.

Заключение

Таким образом, бескислородные керамические материалы и композиты, армированные керамическими волокнами, могут найти широкое применение в авиастроении и самых различных отраслях промышленности благодаря уникальной комбинации прочностных, термических и химических характеристик. В соответствии с мировыми тенденциями развития технологии высокотемпературных материалов необходимо привлечь весь спектр современных методов исследования с целью выявления закономерностей в системе «состав–структура–свойство–технология», а также изучить поведение ультравысокотемпературной керамики и композиций на ее основе в условиях, близких к эксплуатации аэрокосмической техники нового поколения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.
4. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.

5. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
6. Jastin J.F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability // *Aerospace Lab*. 2011. No. 3. P. 1–11.
7. Григорьев О.Н., Фролов Г.А., Евдокименко Ю.И., Кисель В.М. и др. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники // *Авиационно-космическая техника и технология*. 2012. №8. С. 119–127.
8. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
9. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 17–20.
10. Лямин Ю.Б., Пойлов В.З., Прямилова Е.Н., Жакова О.В. Получение ультравысокотемпературных материалов спеканием композиций на основе боридов циркония и гафния // *Вестник ПНИПУ. Сер.: Машиностроение, материаловедение*. 2016. Т. 18. №1. С. 147–158.
11. Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А., Осин И.В. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S6. С. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
12. Келина И.Ю., Шаталин А.С., Чевыкалова Л.А. и др. Состояние и перспективы разработки ультравысокотемпературных керамических материалов для применения в гиперзвуковых авиакосмических объектах // *Авиационная промышленность*. 2011. №1. С. 40–45.
13. Прямилова Е.Н., Пойлов В.З., Лямин Ю.Б. Термохимическая стойкость керамики на основе боридов циркония и гафния // *Вестник ПНИПУ. Сер.: Химическая технология и биотехнология*. 2014. №4. С. 55–67.
14. Savino R., De Stefano Fumoa M., Silvestroni L., Sciti D. Arc-jet testing on HfB₂ and HfC-based ultra-high temperature ceramic materials // *Journal of the European Ceramic Society* 2008. Vol. 28. P. 1899–1907.
15. Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y. Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications. The American Ceramic Society, 2014. P. 441.
16. Изотова А.Ю., Гришина О.И., Шавнев А.А. Композиционные материалы на основе титана, армированные волокнами (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №5. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-5-5.
17. Гришина О.И., Кочетов В.Н., Шавнев А.А., Серпова В.М. Аспекты применения высокопрочных и высокомодульных волокнистых металлических композиционных материалов авиационного назначения (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №10. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-5-5.
18. Ночовная Н.А., Алексеев Е.Б., Изотова А.Ю., Новак А.В. Пожаробезопасные титановые сплавы и особенности их применения // *Титан*. 2012. №4 (38). С. 42–46.
19. Щетанов Б.В. Материал плитки для внешнего высокотемпературного теплозащитного покрытия орбитального корабля «Буран» // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 41–50.
20. Михеев С.В., Строганов Г.Б., Ромашин А.Г. Керамические и композиционные материалы в авиационной технике. М.: Альтекс, 2002. 276 с.
21. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 43–46.
22. Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю., Варрик Н.М. Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе муллита // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №5. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-4-4.
23. Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кусов А.Л. и др. Об измерениях температуры поверхности материалов, нагреваемых потоком плазмы // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2008. №6. С. 203–234.