

Результаты спектрального и микролазерного анализов свидетельствуют о том, что между бериллием, пассивной пленкой и эмалевым покрытием происходят процессы взаимодействия с образованием соединений Cr, Be, Si. Выявлено наличие Cr и Be с внутренней стороны покрытия и Cr – с наружной поверхности.

В результате проведенных экспериментальных исследований был определен: оптимальный состав комплексной системы защиты и температурно-временной режим ее формирования – пассивирующая пленка с дополнительной термообработкой при 600°C и защитное жаростойкое покрытие системы $\text{SiO}_2\text{-Be}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ с модифицирующим наполнителем Cr_2O_3 ; режим формирования защитного покрытия при 560°C.

Повышенные защитные свойства разработанного покрытия с низкой температурой формирования можно объяснить тем, что в процессе обжига бериллий и хром диффундируют в покрытие и образуют соединения, которые частично растворяются в защитном слое покрытия, повышая его тугоплавкость, инертность. Кроме того, на начальном этапе нагрева покрытие пропитывает рыхлую пассивную пленку и заполняет многочисленные трещины, имеющиеся на пассивной пленке, увеличивая таким образом ее плотность. Комплексные защитные покрытия на бериллии резко уменьшают скорость коррозионных процессов, препятствуют диффузии агрессивных компонентов из газовой среды, химическим реакциям, происходящим на границе «окислительная среда–покрытие–пассивная пленка–металл» при действии высоких температур.

Результаты отбора проб воздуха на содержание соединений бериллия на всем протяжении технологического цикла нагрева показали отсутствие токсичных соединений бериллия в воздухе.

На основании выполненных исследований установлено, что разработанное комплексное защитное покрытие обеспечивает высококачественную защиту бериллия от окисления и сублимации его токсичных соединений при высокотемпературных и длительных нагревах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бериллий. Наука и технология. /Пер. с англ. под ред. Г.Ф. Тихинского, И.И. Папирова. М.: Металлургия. 1984. 624 с.
2. Фридляндер И.Н., Яценко К.П. Бериллиевые сплавы – перспективное направление аэрокосмического материаловедения //Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. 2000. С. 3–6.
3. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. С. 12–29.
4. Солнцев С.С., Розененкова В.А. Защитные технологические покрытия //Международный журнал техника и технология силикатов. 2005. №1–2. С. 23–33.

Н.Е. Уварова, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева, Л.А. Орлова, П.Д. Саркисов

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАДИОПРОЗРАЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СЕГОДНЯ И ЗАВТРА

Сделан обзор по радиопрозрачным материалам, получившим широкое применение как в России, так и за рубежом. Описываются перспективные материалы данного класса и работы по их созданию, проводимые в настоящее время. Создан прогноз в области дальнейшего развития радиопрозрачных материалов.

Ключевые слова: радиопрозрачные материалы, стеклокристаллические материалы, ситаллы, керамика.

Для защиты от внешних воздействий приемопередающих антенных устройств, размещенных на борту летательных аппаратов, используются радиопрозрачные материалы. Последние должны иметь устойчивость к тепловому удару, низкие значения теплопроводности, теплоемкости, высокую прочность во всем температурном диапазоне, высокую ударную вязкость, низкую плотность (как фактор снижения массы) и обеспечивать максимальную радиопрозрачность, т. е. не должны препятствовать передаче и приему электромагнитной волны определенной частоты. В авиационной и ракетно-космической технике в качестве такой защиты применяют радиопрозрачные обтекатели. Их форма при размещении на летательных аппаратах определяется конфигурацией антенных устройств и местом их расположения [1].

Классификация существующих радиопрозрачных материалов, применяемых в настоящее время для изготовления антенных обтекателей высокоскоростных летательных аппаратов, и перспективных материалов, разработкой которых занимаются ведущие фирмы мира, приведена на рисунке.



Классификация радиопрозрачных материалов, применяемых в авиационной и ракетно-космической технике

До 1970-х годов наибольшая доля обтекателей радиоантенн изготовлялась из стеклопластиков, имеющих хорошие механические и радиотехнические свойства и позволяющих формовать из них обтекатели различной конфигурации. Однако с развитием скоростей и маневренности летательных аппаратов широко используемые для изготовления обтекателей стеклопластики не смогли удовлетворять поставленным требованиям как из-за недостаточной термостойкости (огнеупорности), так и в связи с большим изменением диэлектрических характеристик материала при их эксплуатации [2].

В наибольшей степени этим требованиям отвечают стекловидные, стеклокристаллические материалы – ситаллы – и керамические материалы.

Среди радиопрозрачных стекол самым высоким уровнем диэлектрических и физико-химических характеристик обладает кварцевое стекло: $\epsilon=3,2-3,5$; $\text{tg}\delta=0,0002$. Оно имеет низкий температурный коэффициент линейного расширения ($5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), что в свою очередь обеспечивает высокую термостойкость материала. Однако применение кварцевого стекла очень ограничено в связи с высокими температурами плавления.

Более перспективными являются стеклокристаллические и керамические материалы. Они имеют достаточно малый тангенс угла потерь ($\text{tg}\delta < 0,001$) и высокую стабильность свойств при изменении температуры. Например, для ситаллов диэлектрическая проницаемость не меняется более чем на $\pm 1\%$, а тангенс угла потерь – более чем на $\pm 20\%$ при изменении температуры от -60 до $+1200^\circ\text{C}$ [3].

При изготовлении антенных обтекателей применяют ситаллы систем $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O}$. Фирма «Corning Glass Inc.» (США) более 40 лет производит обтекатели на основе кордиеритового (Пирокерам 9606) и сподуменового состава (Пирокерам 9608). До распада СССР ситалловые обтекатели производились на Украине на заводе «Автостекло»: кордиеритовые марки АС-370 и сподуменовые марки АС-418. В настоящее время в России производят обтекатели для современных летательных аппаратов на основе литийалюмосиликатной стеклокерамики марки ОТМ-357.

Основные физико-технические свойства промышленных составов радиопрозрачных ситаллов, применяемых при изготовлении обтекателей летательных аппаратов, по данным зарубежных и отечественных источников, приведены в таблице.

Основные свойства стеклокристаллических материалов, используемых для изготовления антенных обтекателей

Свойство	Значение показателей для материалов				
	Пирокерам 9606 (США)	АС-370 (Украина)	Пирокерам 9608 (США)	АС-418 (Украина)	ОТМ-357 (Россия)
Плотность, кг/м^3	2600	2600–2700	2500	2500–2600	2430–2500
Водопоглощение, %	0	0	0	0	0,01–0,1
Прочность при изгибе, МПа	120–260	170–210	110–130	100–145	100–120
Модуль упругости $E \cdot 10^{-4}$, МПа	12,3	13,2	8,8	9,0	5,3
ТКЛР: $\alpha \cdot 10^7$ ($20\text{--}600^\circ\text{C}$), K^{-1}	15–57	20–40	4–20	5–22	5
Коэффициент теплопроводности λ ($20\text{--}600^\circ\text{C}$), $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$	3,0–2,2	3,1–2,1	1,8–2,0	1,8–2,0	1,7
Удельная теплоемкость c ($20\text{--}600^\circ\text{C}$), $\text{кДж/кг}\cdot\text{К}$	0,8–1,3	0,9–1,3	1,75–1,2	0,5–1,1	0,92
Диэлектрическая проницаемость ϵ ($f=10^{10}$ Гц; 20°C)	5,7	6,7	6,9	7,5	6,9–7,3
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ ($f=10^{10}$ Гц; 20°C)	0,0002	0,0012	–	0,015	0,0134
Термостойкость, $^\circ\text{C}$	350	400	550	600	–

Технические ситаллы получают по двум технологиям: классической стекольной и керамической. Стекольная технология включает подготовку шихты заданного химического состава, варку стекла, формование изделий из расплавленной стекломассы центробежным литьем или прессованием, отжиг изделий, их кристаллизацию и механическую и химическую обработку поверхности изделий. Эта технология является основной как у нас в стране, так и за рубежом при изготовлении антенных обтекателей ракет аэродромного и корабельного базирования.

Стекольная технология лежала в основе промышленного производства обтекателей на Украине на заводе «Автостекло» (на основе составов АС-370 и АС-418).

В начале 1980-х годов фирма «Raytheon Company» создала материал, подобный пирокераму и отвечающий составу $2\text{MgO}\text{--}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\text{SiO}_2$, получивший название Rayceram 8. Изделия изготовлялись методом изостатического прессования, при этом

исключалась дорогостоящая стадия механической обработки поверхности изделий. Управляя размером частиц, составом и микроструктурой, получали материал, который по диэлектрическим и термическим свойствам превосходил пирокерам, но промышленного развития Rauseram 8 не получил.

В последнее время более активно развивается керамическая технология стеклокристаллических материалов. Суть данной технологии заключается в гранулировании расплавленной стекломассы водяной струей, измельчении гранул в порошок, отсеивании нужных фракций, последующем формовании заготовок полусухим прессованием или термопластичным литьем под давлением с использованием связок (парафинового пластификатора, поливинилового спирта и кремнийорганических связующих) с дальнейшим спеканием и кристаллизацией материала. В работах показана возможность получения сподуменовой стеклокерамики методом термопластичного литья и последующего спекания заготовок при температурах 1000–1250°C с пористостью от 1 до 40% и прочностью до 90 МПа [4].

Большие успехи достигнуты при разработке радиопрозрачного стеклокерамического материала марки OTM-357 путем формирования зернистых структур из стекла литийалюмосиликатного состава с использованием высококонцентрированных седиментационно-устойчивых водных шликеров, литья заготовок в пористые формы с последующим их спеканием и кристаллизацией при совмещенном режиме термообработки.

Помимо сподуменовой и кордиеритовой стеклокерамики, на протяжении последних десятилетий являющейся основным материалом для антенных обтекателей летательных аппаратов, создается цельсияновая и стронцийанортитовая стеклокерамика на основе систем $BaO-Al_2O_3-2SiO_2$ (BAS) и $SrO-Al_2O_3-2SiO_2$ (SAS). Данные материалы работоспособны в диапазоне температур выше 1100°C. Для BAS ϵ составляет 6,55–7; $tg\delta=(8-25)\cdot 10^{-4}$, а для SAS: $\epsilon=6,16-6,77$ и $tg\delta=(11-50)\cdot 10^{-4}$.

В современной авиационной и ракетно-космической технике широко применяются керамические материалы на основе оксидных и нитридных соединений.

Кварцевая керамика нашла широкое применение для высокоскоростных ракет различных классов, работающих при скоростях $Ma=5-10$, большим ее преимуществом является технологичность. Кварцевая керамика характеризуется высокой термостойкостью, стабильностью диэлектрических характеристик в широком температурном интервале, хорошими термозащитными свойствами, но имеет недостаточную механическую прочность, требует влагозащиты и герметизации, и верхняя граница интервала рабочих температур для нее составляет 1000°C.

Высокоглиноземистая керамика отличается высокой прочностью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред, но имеет низкую устойчивость к термоудару (не выше 250°C), температурную нестабильность диэлектрической проницаемости.

В последние десятилетия наметилась тенденция разработки радиопрозрачных материалов на основе системы $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2$ с доминирующей фазой $\beta-SiAlON$. В середине 1980-х годов фирма «General Dynamics» разработала радиопрозрачный материал GD-1 с составом, выраженным формулой $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$, где $z=2$. Материал имел диэлектрическую проницаемость $\epsilon=7-7,7$ и тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta=0,003-0,004$ при 1000°C, но не выдерживал механической обработки.

В последнее время важным направлением в области развития керамических радиопрозрачных материалов является разработка нитридной керамики. Работы, проводимые в Калифорнийском университете (США), показали, что по величине диэлектрической проницаемости (равной 9,4) нитрид кремния Si_3N_4 – вполне подходящий материал для антенных обтекателей. Прочность этого материала при температурах до 1480°C зна-

чительно выше, чем у оксидов алюминия или бериллия; нитрид кремния весьма хорошо противостоит окислению и термическим воздействиям.

Фирма «The Boeing Company» (Калифорния, США) получает радиопрозрачные материалы путем спекания нитрида кремния в присутствии стекловидной фазы и спекающих добавок оксида магния и иттрия. Фирма «Lockheed Martin» на основе нитрида кремния разработала материал IRBAS, имеющий высокие термические и механические свойства, но тангенс угла диэлектрических потерь этого материала повышается при температурах выше 1000°C. Этот материал в настоящее время используется в ракетных системах PAC-3.

Для применения при весьма высоких температурах представляет большой интерес нитрид бора. Он обладает лучшими диэлектрическими характеристиками из всех известных в настоящее время материалов в области температур до 2000°C и является пока единственным материалом, $\text{tg}\delta$ которого при температурах до 1500°C остается ниже 0,001. Уникален нитрид бора и по стабильности $\text{tg}\delta$ [5].

В связи с проблемой создания высокопрочных радиопрозрачных материалов с повышенными температурами эксплуатации перспективным направлением является разработка композитов на основе керамики и стеклокерамики.

В настоящее время разработаны материалы, основанные на применении кварцевого наполнителя (пресс-волокнистые, тканые многослойные) или наполнителя из Si_3N_4 , либо различных алюмофосфатных связок (алюмофосфатные наполнители) [6]. Новейший класс радиопрозрачных материалов – армированная керамика, композиционные материалы класса $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2$ (типа «стекло–стекло»). По трещиностойкости материалы последнего поколения превосходят обычную керамику в 10 раз.

Находят применение композиционные материалы на основе стекла и стеклокерамики типа SAS, BAS, CAS, армированные волокнами, усами, гранулами нитрида кремния или нитрида алюминия. Керамической матрицей может быть литий- или цинкалюмосиликатная стеклокерамика с основной фазой из группы твердых растворов β -кварц/ β -эвкрипит и β -сподуменовых твердых растворов.

Технологический институт штата Джорджия (США) разработал для антенных обтекателей композиционный материал с матрицей из плавленого кварца, упрочненной волокнами из оксида циркония и нитевидными кристаллами карбида кремния. Исследования плавленого кварца, проведенные фирмой «Martin Marietta», показали, что введение соединений бора в плавленый кварц повышает плотность и прочность антенных обтекателей из такого материала.

Композиционный материал из оксида бериллия для антенных окон космических летательных аппаратов, проходящих через плотные слои атмосферы, разработала фирма «Aerospace Corp.». Этот материал представляет собой горячепрессованный оксид бериллия, содержащий 10% (по объему) диспергированных чешуек нитрида бора. Он выдерживает термоудары с большим перепадом температур, сохраняя при этом свои радиотехнические характеристики. Исследователи в США работают также над композиционным материалом системы оксид бериллия–нитрид кремния.

В последнее время появилась информация о создании американской фирмой «Advanced Cerametrics, Inc.» технологии производства непрерывных волокон нитрида кремния, сиалона и цельзианового волокна, получаемого на основе системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$. Это дало им возможность изготавливать композиционные радиопрозрачные материалы с цельзиановой матрицей BAS, армированной непрерывными цельзиановыми волокнами. Полученные материалы имеют высокую термостойкость, эрозионную стойкость, хорошие диэлектрические характеристики и улучшенные показатели механической прочно-

сти и трещиностойкости, что открывает широкие возможности для изготовления обтекателей сверхзвуковых летательных аппаратов.

Таким образом, одним из перспективных путей создания радиопрозрачных материалов нового поколения является разработка композитов с применением высокотемпературной бесщелочной алюмосиликатной стеклокерамики и различных нитридов. К достоинствам стеклокерамики следует отнести высокую их технологичность, стойкость к эрозионным и агрессивным воздействиям, достаточно высокие механические свойства, в то же время нитриды кремния, алюминия и бора обладают лучшими диэлектрическими характеристиками.

Бесщелочная стеклокерамика и композиты, получаемые на ее основе путем армирования нитридами кремния, бора, относятся к наиболее результативным материалам как с точки зрения возможности достижения требуемого уровня свойств, так и с точки зрения их технологичности и экономичности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красюк В.Н. Бортовые антенны гиперзвуковых летательных аппаратов: учеб. пособие. СПб. СПбГААП. 1994. 216 с.
2. Гуртовник И.Г. и др. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир. 2003. 363 с.
3. Thermal Expansion of Some Glasses in the System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ by Hummel and Reid //Journal of the American Ceramic Society. 1951.V. 34. № 10.
4. Gilde G., Patel P., Hubbard C., Pothier B., Hynes T., Croft W., Wells J. SiON low dielectric constant ceramic nanocomposite: Pat. 5677252 US, Int.Cl.6 C 04 B 35/96.US. The United States of America as represented by the Secretary of the Army. 1996.
5. Братухин А.Г. и др. Новые конструкции и функциональные материалы и возможности их более широкого применения. СПб.: Политехника. 1992.
6. Inna G.T., Curtis A.M., Deborah A.H., Anh H.L. Electromagnetic window: Pat. 5573986 US, Int.Cl.6 C 04 B 35/584. US The United States of America as represented by the Secretary of the Navy. 1996.

В.А. Богатов, Т.С. Тригуб, И.В. Мекалина, М.К. Айзатулина

ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НОВЫХ ТЕПЛОСТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ВОС-1 И ВОС-2

Органические стекла применяются для изготовления деталей остекления кабин самолетов. Новые полимерные органические структурированные стекла марок ВОС-1 и ВОС-2, разработанные в ВИАМ совместно с НИИ полимеров, способны работать при кратковременном одностороннем нагреве до температур 160–200°С благодаря их высокой термостойкости.

Новые методики испытаний, разработанные в ВИАМ, применены для исследования работоспособности и основных характеристик новых оргстекол.

Ключевые слова: *органические стекла, авиационные детали остекления, структурированные стекла, термическая устойчивость, стойкость к растрескиванию, работоспособность.*

Органические стекла применяются для изготовления деталей остекления кабин самолетов. Повышение скоростей и высоты полетов потребовало создания герметичных