

УДК 629.7.023

С.А. Евдокимов¹, С.Ст. Солнцев¹, Г.В. Ермакова¹, Д.И. Давлетчин¹**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ
ДЛЯ С-С КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-82-87

Рассмотрены основные принципы и возможности применения высокотемпературного химического синтеза защитного покрытия на углеродсодержащих композиционных материалах. Показано, что применение высокотемпературного химического синтеза позволяет путем варьирования химического состава покрытия добиться необходимых эксплуатационных свойств.

Приводятся результаты термогравиметрического исследования углеродсодержащего композиционного материала с антиокислительным покрытием. Показана перспективность получения высокотемпературных покрытий методом высокотемпературного химического синтеза на углеродсодержащих композиционных материалах.

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

Ключевые слова: *высокотемпературный химический синтез, углеродсодержащий композиционный материал, антиокислительное покрытие.*

The basic principles and possibilities of high-temperature chemical synthesis of protective coating on carbonaceous composite materials are regarded in the present article. It is shown that the application of high-temperature chemical synthesis allows to reach the necessary functional properties by means of varying the chemical composition of the coating.

The results of thermo-gravimetric research of the carbonaceous composite material with anti-oxidant coating are given. The prospects of obtaining the high-temperature coating by high-temperature synthesis method on carbonaceous composite materials are shown.

The work is executed within implementation of the complex scientific direction 14.1. «Constructional ceramic composite materials (CCM)» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: *high-temperature chemical synthesis, carbonaceous composite material, anti-oxidant coating.*

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

Повышенные требования по рабочим температурам, весовой отдаче и другим характеристикам, предъявляемые к новым изделиям авиационной и авиакосмической техники обуславливают необходимость разработки новых материалов, удовлетворяющих этим требованиям. С ростом рабочих температур в условиях агрессивных сред постоянно возникают проблемы, связанные с условиями работы и сроком службы деталей и узлов и, как следствие, себестоимостью эксплуатации машин [1–5]. В настоящее время актуальна проблема разработки и создания деталей и узлов перспективной техники из легких температуроустойчивых керамических и углеродсодержащих композиционных материалов (УКМ) с применением защитных покрытий [6–10].

Тезис о важности разработки защитных покрытий сформулирован в «Стратегических

направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», в которых перечислены основные направления их создания – антикоррозионная защита, упрочняющие покрытия, износостойкие покрытия, теплозащита. Данное стратегическое направление развития материалов и технологий наряду с созданием адаптивных и аморфных покрытий является одной из важнейших составляющих как для развития авиационной, так и для других отраслей промышленности.

Керамические композиционные материалы имеют тугоплавкую керамическую матрицу, упрочненную фазой керамических непрерывных или рубленых волокон или частиц. Введение второй фазы в недостаточно ударостойкую керамику позволяет увеличить ее ударопрочность и трещиностойкость. Недостаточно высокими остаются высокотемпературная стойкость к окислению и

высокотемпературные механические свойства. Для увеличения жесткости структуры и трещиностойкости на армирующие волокна наносят покрытия, ослабляющие взаимодействие вещества матрицы и волокна. Микроструктуры матрицы и граничных областей зерен фаз влияют на механические свойства материала. Стойкость композита к окислению повышают с помощью покрытий, в том числе образующихся из фаз материала под действием высоких температур.

Углеродсодержащие композиционные материалы (углерод-углеродные типа C/C и углерод-керамические типа C/SiC), отличающиеся низкой плотностью и сохранением высокой прочности при повышенных температурах, рассматриваются в качестве перспективных материалов для наиболее теплонагруженных элементов конструкций разрабатываемой авиационной и ракетно-космической техники [10–15].

Вместе с тем отрицательным свойством углеродсодержащих композиционных материалов является низкая окислительная стойкость при температурах $>400^{\circ}\text{C}$ [6], что приводит к их разрушению в окислительной среде. Для обеспечения работоспособности и эффективного использования углеродсодержащих композитов в окислительной среде при эксплуатации теплонагруженных элементов конструкций необходимо применение защитных покрытий, предотвращающих взаимодействие углерода с кислородом газового потока и окружающей среды, обеспечивающих комплексную систему защиты и выполняющих функции эрозионностойких, терморегулирующих и антиокислительных покрытий [8–16].

Современные тенденции разработки защитных покрытий заключаются в следующем. Прежде всего, это увеличение прочности покрытия при высокотемпературной эксплуатации в окислительных средах. Оно достигается путем создания промежуточного слоя или слоев между оксидным покрытием и основой из бескислородной керамики – для увеличения адгезии оксидного покрытия.

Другое немаловажное направление – создание покрытия с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), предельно близким к ТКЛР основы, или создание промежуточного слоя или слоев с градиентом ТКЛР материала между покрытием и основой с целью увеличения трещиностойкости. Данная задача реализуется благодаря получению систем неорганических компонентов на основе тугоплавких соединений, обеспечивающих формирование регламентированной структуры антиокислительных покрытий для керамических композиционных материалов.

Увеличение окислительной стойкости покрытия обеспечивается, прежде всего, путем использования многослойных покрытий либо тугоплавких бескислородных соединений в сочетании с боридами, силицидами, нитридами металлов.

Эффект защитного действия покрытий, полу-

ченных методом высокотемпературного химического синтеза (ВХС), обусловлен формированием на поверхности подложки плотного газонепроницаемого слоя, образующегося при химическом взаимодействии частиц тугоплавкого наполнителя и стеклофазы путем спекания исходных компонентов при нагревании в присутствии кислорода печной среды при температурах ниже температуры эксплуатации [17–20].

Материалы и методы

Проведенный патентный поиск выявил композиты с матрицей, включающей неоксидные и оксидные керамические компоненты с улучшенной жаростойкостью, такие как SiC, SiB₄, Si, C, SiO₂, HfO₂ (RU2392250 ФГУП «ВИАМ»), а также с улучшенной прочностью матрицы, включающей диспергированную в SiC оксидную фазу ZrSiO₄ и стеклокерамику SrO.

В последнее десятилетие большой интерес вызывает сверхвысокотемпературная (СВТ) керамика в качестве перспективного материала для авиакосмического применения. В состав СВТ керамики входят такие элементы, как бориды, карбиды и нитриды металлов IV и V групп Периодической системы. Снижение температуры спекания СВТ керамики и улучшение ее механических свойств может быть достигнуто при введении в нее второй фазы, но при этом в условиях высоких температур свойства могут быть ухудшены из-за слабых связей между фазами. В качестве спекающих добавок к боридам и силицидам Ta, Hf и Zr используют силициды MoSi₂, TaSi₂ и другие. Кремнийсодержащие добавки при окислении образуют защитный стеклообразный слой SiO₂ на поверхности, например: MoSi₂ – при температуре $>1200^{\circ}\text{C}$; TaSi₂ в HfB₂ – при температуре до 1900°C .

При высокотемпературном окислении HfB₂ и ZrB₂, содержащих 20–25% (объемн.) SiC, образуется поверхностный слой с внешним слоем из боросиликатного стекла, который обуславливает защиту от окисления (препятствует диффузии O₂), и слоем, содержащим кристаллические HfO₂ или ZrO₂, а также слой диборида (US5750450, NASA, США).

При окислении образцы с C-волокнами имели расплавленную фазу оксидов Zr и Hf на поверхности, но оксидный слой композита HfC/C слабее связан с поверхностью, чем на соединении ZrB₂/C (видимо, из-за образования газов при окислении). Лучшие свойства показали образцы с Hf. Свойства композитов улучшаются при использовании специально полученных золь-гель методом субмикронных порошков, смесей промышленных порошков и субмикронных порошков (US5750450, NASA, США).

Термобарьерное покрытие (заявка US2006121293) может включать оксид иттрия, стабилизированный оксидом циркония, вместе

дающих комбинацию $Y_2Zr_3O_{12}$. В качестве стабилизаторов допускаются соединения Hf_2O_3 , Er_2O_3 и Lu_2O_3 . В покрытие можно вводить стабилизированный (например, оксидом циркония) оксид гафния. Покрытие служит для защиты от воздействия окружающей среды деталей камер сгорания, лопаток, обода, других деталей горячего тракта.

Разработаны покрытия, включающие тугоплавкие бориды и силициды: стойкое к окислению керамическое покрытие для углеродных материалов на основе диборида циркония и/или диборида гафния и карбида кремния (разработано US Navy – US6632762); покрытие для авиакосмического применения с рабочей температурой $>1650^\circ\text{C}$, включающее неоксидную матрицу и тугоплавкую фазу – карбид или силикат гафния (запатентовано корпорацией United Technologies US – US8323796), группой авторов подана заявка на способ получения такого покрытия (US20130079214).

Разработано антиокислительное покрытие на основе боридов, карбидов, нитридов Hf, оксидов PЗЭ, оксидов Zr, Ta и Nb, работоспособное при температурах $>2000^\circ\text{C}$, для защиты композитов на основе углеродных волокон, в том числе с углеродсодержащей матрицей.

Для газотурбинных двигателей разработан высокотемпературный керамический композиционный материал с керамической матрицей, армированной керамическими волокнами с покрытием на основе $ZrGeO_4$, $HfGeO_4$, $CeGeO_4$ (Siemens Westinghouse Power – US6528190).

В табл. 1 представлены тенденции развития в области создания защитных антиокислительных покрытий для керамического композиционного материала.

В качестве исходных компонентов защитного покрытия использовали тонкодисперсные порошки HfO_2 , HfB_2 , Si и B, полученные в результате размола на планетарной мельнице РМ-400 в течение 1,5–1,7 ч при скорости вращения размольной гарнитуры 300 об/мин. Приготовление шликера защитного покрытия осуществляли на валковой мельнице в фарфоровых барабанах с загрузкой не более 25% от емкости барабана. Нанесение защитного покрытия на образцы углеродсодержащих композиционных материалов осуществляли методом пульверизации водной суспензии шликера с последующей термообработкой в электропечи с воздушной атмосферой. Преимуществом данной технологии является отсутствие необходимости применения высокотехнологичного энергоемкого оборудования и возможность получать крупногабаритные детали и изделия.

Результаты исследования образцов УКМ с защитным покрытием

Эффективность защитного покрытия определяли по убыли массы образцов УКМ с однослой-

ным и двухслойным покрытием (табл. 2) методом термогравиметрического анализа после испытаний в электропечи марки СНОЛ 12/16 в присутствии кислорода воздуха при температуре 1600°C в течение 5 ч (30 циклов по 10 мин каждый).

Дифрактометрическую съемку осуществляли в монохроматизированном $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении на дифрактометре D/MAX-2500 фирмы Rigaku. Диапазон сканирования в интервале углов $2\theta=10\text{--}90$ град. Рабочий режим дифрактометра: напряжение 30 кВ, ток 100 мА, продолжительность экспозиции 1,5 с. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы Jade5 и базы данных PDF2.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что в процессе синтеза образуются три основные фазы: $HfSiO_4$, HfO_2 и HfB_2 (рис. 1, а). Отмечено также увеличение фазы $HfSiO_4$ при высокотемпературных испытаниях защитного покрытия (рис. 1, б).

В образцах после термогравиметрических испытаний при температуре 1600°C основной фазой является $HfSiO_4$, второй фазой – HfO_2 . Фаза HfB_2 не обнаружена. Отсутствие на дифрактограмме фазы HfB_2 после высокотемпературных испытаний свидетельствует о полноте протекания процессов образования тугоплавких соединений, обеспечивающих защитное действие покрытия.

Отличие в содержании фазы $HfSiO_4$ однослойного и двухслойного покрытия, очевидно, связано с интенсивностью процессов окисления и взаимодействия исходных компонентов составов защиты между собой и с кислородом печной атмосферы. Защитный слой, образовавшийся при формировании первого слоя покрытия, является барьером для кислорода воздуха при формировании второго слоя, также наблюдается замедление процессов окисления и взаимодействия исходных компонентов и полупродуктов с образованием фазы $HfSiO_4$.

Анализ элементного состава защитных слоев проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии и данных рентгенофазового анализа. На рис. 2 приведены микроструктуры защитного покрытия после его формирования и термогравиметрических испытаний при температуре 1600°C в течение 5 ч.

Результаты показали, что на поверхности покрытия образуется тонкий аморфный слой SiO_2 , под которым распределена фаза $HfSiO_4$ и исходные компоненты, а также продукты их окисления и взаимодействия. В приповерхностном слое концентрация оксидов и стеклофазы максимальна. На поверхности углеродсодержащей подложки обнаружены бескислородные соединения типа SiC и HfB_2 .

При циклическом воздействии температуры 1600°C (30 циклов – 1 цикл: 10 мин) выявлено появление твердого раствора внедрения переменного состава типа $HfO_2\text{--}HfSiO_4$, полученного

Таблица 1

Тенденции развития в области создания защитных антиокислительных покрытий

Выявленные тенденции развития объекта исследований	Источники информации	Технические решения, реализующие тенденции	
		в объектах организаций (фирм)	в исследуемом объекте
Увеличение прочности покрытия при высокотемпературной эксплуатации в окислительных средах	US5560993, 1996 г., фирма Mitsubishi Jukogyo K.K. (Япония); FR2909998, 2009 г., фирма Snecma Propulsion Soledé SA (Франция) US6254935, 2001 г., United Technologies Corp.; US6365288, 2002 г., United Technologies Corp.; US6387456, 2002 г., United Technologies Corp., General Electric Co.; US6410148, 2002 г., United Technologies Corp., General Electric Co.; US6787195, 2004 г., General Electric Co. (США)	Создание промежуточного слоя или слоев между оксидным покрытием и основой из бескислородной керамики для увеличения адгезии оксидного покрытия Создание покрытия с ТКЛР, предельно близким к ТКЛР основы, или создание промежуточного слоя или слоев с градиентом ТКЛР материала между покрытием и основой с целью увеличения трещиностойкости	За счет получения систем неорганических компонентов на основе тугоплавких соединений, обеспечивающих формирование регламентированной структуры антиокислительных покрытий для керамических композиционных материалов
Увеличение окислительной стойкости покрытия	US2010129673, 2010 г., Rolls-Royce Corp.; US8323796, 2012 г., United Technologies Corp.; US8137802, 2012 г., Sandia Corp. (США) US6632762, 2003 г., US NAVY Advanced Ceramics Res Inc.; US20070054103, 2007 г., General Electric Co.; US8137802; US8323796, 2012 г., United Technologies Corp. (США)	Использование многослойных покрытий Использование тугоплавких бескислородных соединений в сочетании с боридами и силицидами, нитридами металлов	—

Таблица 2

Изменение массы защитного покрытия при высокотемпературных испытаниях

Тип образца	Температура испытания, °С	Изменение массы, %	Продолжительность испытаний, ч
Однослойное покрытие	1600	1,2–1,4	5
Двухслойное покрытие		0,7–0,9	

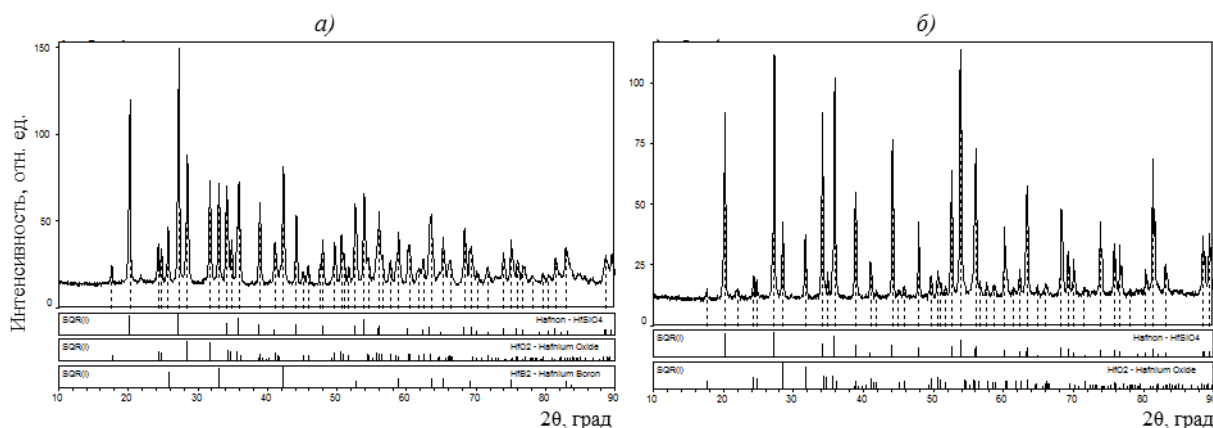


Рис. 1. Дифрактограммы образца высокотемпературного защитного покрытия после формирования в исходном состоянии (а) и после термогравиметрических испытаний при 1600°С (б)

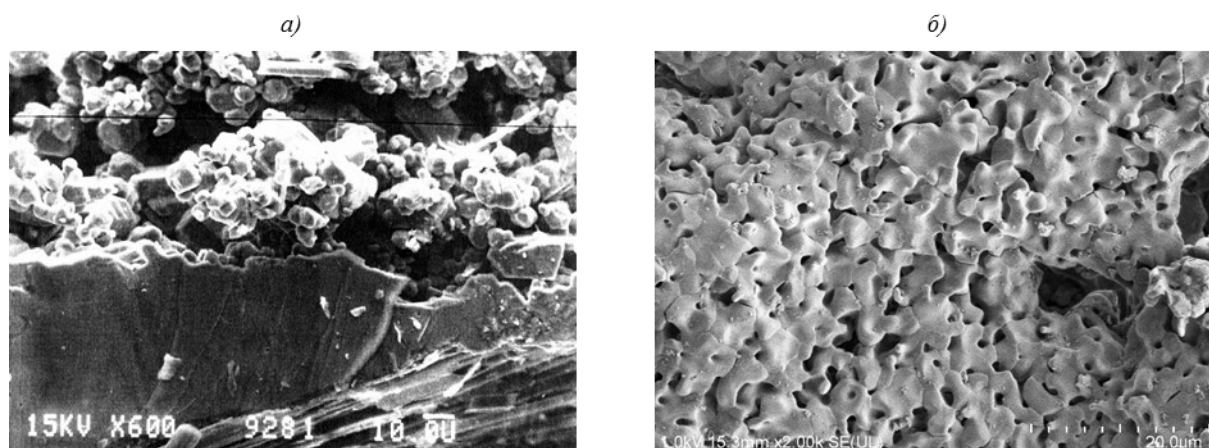


Рис. 2. Микроструктура защитного покрытия после формирования (а) и термогравиметрических испытаний при 1600°C (б)

вследствие постепенного растворения оксида в HfSiO_4 , а также обнаружена фаза в виде твердого раствора типа $\text{Me}_1\text{Me}_{2-x}\text{O}_2$.

Анализ зависимости интенсивности концентраций основных фаз, проведенный по результатам рентгенофазовых исследований состояния системы защиты в процессе циклических нагревов, выявил постепенное увеличение содержания фазы HfSiO_4 при снижении концентрации остальных соединений – SiC , HfB_2 , HfO_2 .

Обсуждение и заключения

Процесс ВХС позволяет регулировать химический состав покрытия в широком диапазоне в зависимости от требуемой рабочей температуры благодаря направленному получению новых ком-

позиций с необходимыми свойствами, отличающимися от свойств исходных компонентов покрытия (например, с повышенной тугоплавкостью), непосредственно на защищаемой подложке в окислительной среде печной атмосферы.

Получены защитные покрытия на углеродсодержащих композиционных материалах с высокими жаропрочными свойствами: изменение массы однослойного покрытия составило 1,2÷-1,4% (по массе), двухслойного 0,7÷0,9% (по массе) при температуре 1600°C в течение 5 ч. Метод ВХС позволил получить защитное покрытие при температурах на 150–300°C ниже температуры эксплуатации без использования сложного высокотехнологичного оборудования.

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.
2. 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.
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
4. Pierson H.O. Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications. William Andrew. 1993. 419 с.
5. Sheeham J.E., Buesking K.W., Sullivan B.J. Carbon-carbon composites // *Annual Review of Materials Science*. 1994. V. 24 (1). P. 19–44.
6. Kang P.C., Chen G.Q., Zhang B., Wu G.H., Mula S., Koch C.C. Oxidation protection of carbonfibers by a reaction sintered nanostructured SiC coating // *Surface & Coating Technology*. 2011. V. 206. P. 305–311.
7. Солнцев С.С., Шалин Р.Е., Исаева Н.В. Реакционно-спекаемые керамические покрытия // *Сб. тр. 8-й Всемир. конф. по керамике и новым материалам*. 1995. Т. 9. С. 237–242.
8. Солнцев С.С., Исаева Н.В., Швагирева В.В., Максимов В.И. Высокотемпературные покрытия для защиты сплавов и углеродкерамических композиционных материалов от окисления // *Конверсия в машиностроении*. 2004. №4. С. 77–80.
9. Солнцев С.С., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Жаростойкое покрытие для защиты высокопрочных сложнолегированных никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №6. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.09.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-4-4.

10. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Соловьева Г.А. Высокотемпературные покрытия для волокнистых субстратов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №10. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.09.2015).
11. Солнцев С.Ст., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Многоцелевое стеклоэмалевое покрытие для защиты литых фасонных деталей газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №3. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.09.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-4-4.
12. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ, 2007. С. 90–99.
13. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 359–368.
14. 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.
15. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке // Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 3–8.
16. Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Щеголева Н.Е., Наумова А.С., Гапонов Б.Н. Стеклокерамический композиционный материал // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 368–372.
17. Yang X., Huang Q.Z., Su Z.A., Chang X., Chai L.Y., Liu C.X., Xue L., Huang D. Resistance to oxidation and ablation of SiC coating on graphite prepared by chemical vapor reaction // Corros. Sci. 2013. V. 75. P. 16–27.
18. Yao X.Y., Li H.J., Zhang Y.L., Wu H., Qiang X.F. A SiC–Si–ZrB₂ multiphase oxidation protective ceramic coating for SiC-coated carbon/carbon composites // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 2095–2100.
19. Cabet C. Review: Oxidation of SiC/SiC Composites in Low Oxidizing and High Temperature Environment // Materials Issues for Generation IV Systems. 2008. P. 351–366.
20. Saravanan S., Hari Srinivas G., Jayaram V., Paulraj M., Asokan S. Synthesis and characterization of Y₃Al₅O₁₂ and ZrO₂–Y₂O₃ thermal barrier coatings by combustion spray pyrolysis // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. №19. P. 4653–4659.