

2. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты. – Успехи химии (РАН), 2000, т. 69, №1, с. 60–89.
3. Романовский Б.В. Наносистемы в молекулярных ситах. Труды VII сессии. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. Т. 2. – М.: НИФХИ, 2002, с. 59–77.
4. Минаков В.Т., Солнцев С.С. Керамоматричные композиты – материалы XXI века. Авиационные материалы. Избранные труды 1932–2002. Юбилейный научно-технический сборник. – М.: МИСИС, ВИАМ, 2002, с. 122–131.
5. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. Успехи химии (РАН), 2000, Т. 69, №1, с. 41–59.

УДК 678.026

*С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, Н.А. Миронова,
С.В. Гаврилов, Н.И. Швеи, Г.А. Ямицкова*

ТЕРМОАРМИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТЕПЛОЗВУКОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время стоит задача перехода на новую систему шумоглушения двигателя при рабочих температурах 500–1000°C.

Наиболее эффективным средством снижения шума в двигательных установках являются многослойные композитные звукопоглощающие конструкции с неметаллическими сотовыми микропористыми заполнителями, которые имеют повышенные акустические свойства и эксплуатационную надежность, сохраняющиеся в течение длительного времени. В качестве звукопоглощающих слоев исследуются комбинированные, неорганические микропористые продуваемые материалы. Преимуществом микропористых материалов является однородность их акустических свойств по всей поверхности и малая масса материала [1–3].

Для обеспечения стабильной микропористой структуры теплозвукопоглощающих материалов (ТЗПМ), повышения температуроустойчивости и термочувствительных характеристик материала целесообразно применение тонких подвижных герметизирующих слоев термоармирующих покрытий [4–6].

Термоармирующее покрытие (ТАП) представляет собой защитный керамический слой из керамообразующих полимеров, образующийся в результате перехода «органики в неорганику» элементоорганического полимера на поверхности стекловолкна по всему объему мата.

Синтез термоармирующих покрытий проводился на основе кремнийорганических композиций, модифицированных мелкодисперсными порошками SiO₂, SiC, Si₃N₄. ТАП получали в результате процесса пиролитического разложения элементоорганических полимеров типа полисилазанов, поликарбосиланов (ПКС) и полиборэтоксисилоксанов (ПБЭС) с добавками термодинамически устойчивых тугоплавких кислородных и бескислородных соединений сложного состава.

С целью выбора рецептур керамообразующих полимеров, обеспечивающих работоспособность ТЗПМ с ТАП в интервале температур 750–1500°C, проведены исследования свойств связующего двух типов: на основе ПКС с повышенным содержанием силазановой части, и на основе элементосилоксанов (ПБЭС). По данным термогравиметрического анализа

метрического анализа (ДТГА) и экстракции, увеличение содержания в связующем полисилана приводит к повышению выхода сшитого полимера.

Химический анализ поликарбосилановых связующих, проведенный методом импульсного нагрева до 2000°C в инертном газе с последующим хроматографическим анализом образующихся продуктов, показывает, что состав продукта пиролиза соответствует следующему соотношению: $2\text{SiC}\cdot 0,2\text{SiO}_2\cdot 0,2\text{Si}_3\text{N}_4$.

На основе синтезированного олигомера было получено связующие ПБЭС. Это связующее имеет следующие физико-химические характеристики:

Массовая доля нелетучих веществ, % 55–60
Вязкость по ВЗ-246 (сопло $\varnothing 2$ мм), с 40–60
Содержание, %	
Si 18,5–20
В 1,1–1,15
ОН-групп 1,5–1,6.

Выход нерастворимого полимера при 200°C составил более 80%. Термоокислительная деструкция полимера ПБЭС была исследована при двух режимах: динамическом – до 1000°C (рис. 1) и статическом – при 750°C. При этом потери массы при динамическом режиме не превышают 10%, в то время как в изотермических условиях потери достигают 20%, причем основные потери приходятся на первые 5 ч нагрева.

В работе определены следующие характеристики: качество исходных материалов, методы их подготовки, технологические параметры приготовления, нанесения и формирования ТАП, температуроустойчивость ТЗПМ с ТАП, фазовая стабильность, механические свойства СККМ (стеклокерамические композиционные материалы) с ТАП, коэффициент звукопоглощения α .

В качестве исходных компонентов исследовались коллоидный раствор SiO_2 (тетраэтоксисилан ТЭОС) и элементоорганические полимеры типа ПКС, ПБЭС, которые образуют при пиролитическом разложении как на воздухе, так и в инертной среде термодинамически устойчивые тугоплавкие соединения SiO_2 , SiC , Si_3N_4 . Данные компоненты способны образовывать тонкие, защитные стеклокерамические слои на поверхности стекловолокон. В качестве стекловолокнистых субстратов исследовались материалы типа АТМ (кремнеземные, кварцевые, каолиновые стекловолокна). Данные волокна обладают температуроустойчивостью, инертностью, экологической безопасностью и находят применение для тепловоздухопоглощающих материалов типа ТЗМК.

Для получения тепловоздухопоглощающего материала использовались супертонкие волокна SiO_2 в виде тканей и формованного мата. Образцы обладали малой плотно-

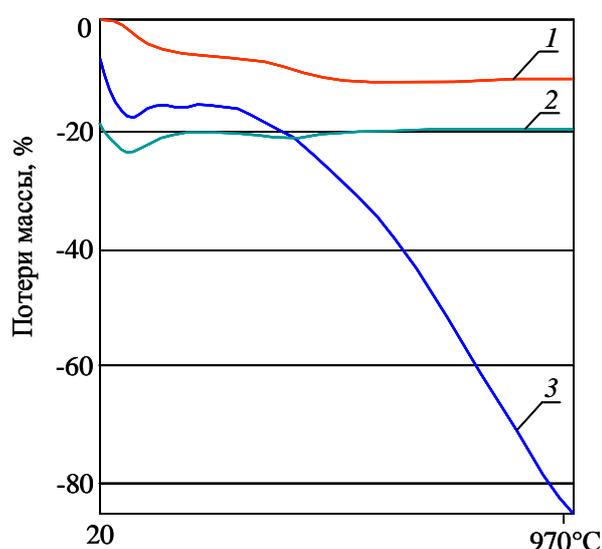


Рис. 1. Данные гравиметрического анализа ПБЭС: 1 – термогравиметрический (ТГА); 2 – дифференциальный ТГА (ДТГА); 3 – дифференциальный термический (ДТА)

стью (0,12–0,8 г/см³), низкой теплопроводностью (0,06 и 0,25 Вт/(м·К) при 20 и 1200°С соответственно), экологической безопасностью, стойкостью к химическому и биологическому воздействию, что весьма важно для авиакосмической техники.

В работе проведено исследование технологических параметров нанесения ТАП на стекловолоконистые субстраты (типа АТМ) с различной плотностью и строением.

С учетом того что низкая плотность материала является одним из факторов, определяющих его звукопоглощение, в работе исследовались рабочие растворы ТАП с низкими вязкостью и концентрацией твердой фазы SiO₂ и SiC. Были рассмотрены следующие варианты нанесения ТАП: свободная и вакуумная пропитка (продолжительность пропитки от 2 до 8 ч). Критерием оценки качества нанесения покрытия являлась плотность полученных образцов. Для получения минимальной плотности образцов – до 160 кг/м³ – продолжительность свободной пропитки составляла 3–5 ч, при вакуумной пропитке время нанесения покрытия уменьшилось на 30–50% и составило 1–3 ч. Получена минимальная плотность образцов с ТАП 140–160 кг/м³ при однократной пропитке рабочими растворами ТАП с концентрацией до 5% (по массе), независимо от метода нанесения покрытия.

Проведено исследование температурно-временных режимов формирования ТАП. Для предотвращения кристаллизации и снижения линейной усадки стекловолоконистых субстратов в процессе формирования покрытий, были исследованы два температурно-временных режима формирования ТАП: для ТАП-16 – при температуре 20–300°С, 5 ч, вакуум, и при 20–700°С, 8 ч, вакуум; для ТАП-11 – при 20°С, 24 ч, воздух, и при 200°С, 5 ч, воздух; для ТАП-8 – при 20°С, 36 ч, воздух, и при 80°С, 5 ч, воздух.

Оптимальными температурно-временными режимами формирования ТАП являются: для ТАП-16 – при 20–700°С, 8 ч, вакуум; для ТАП-11 – при 300°С, 5 ч, воздух; для ТАП-8 – при 80°С, 5 ч, воздух. При формировании ТАП по данным режимам усадка образцов стекловолоконистых субстратов составила менее 0,1%. Разработанные термоармирующие покрытия ТАП-16 (на основе ПКСЗ-21) и ТАП-11 (на основе ПБЭС) могут быть использованы для изделий авиакосмической техники в зависимости от конкретных условий их эксплуатации.

Были проведены рентгеноструктурные исследования образцов ТАП с добавками модификаторов и без них. Съемка дифрактограмм проводилась на дифрактометре D/МАХ-2500 японской фирмы «Rigaku», рабочий режим 40 кВ и 300 мА, диапазон сканирования 2θ=5–90 град. Результаты рентгенофазового анализа покрытий свидетельствуют о наличии аморфных фаз SiO₂, SiC, Si₃N₄, SiOВ и отсутствии кристобалита*. Полученные данные показывают, что в процессе формирования покрытия отсутствуют фазовые превращения, приводящие к разупрочнению покрытия и СККМ. Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования микроструктуры образцов СККМ с ТАП (на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 в режиме вторичных электронов при увеличении от ×200 до ×5000). По результатам электронно-микроскопического анализа установлено, что слой керамики и стеклокерамики представляет собой наноструктурированные градиентные покрытия чешуйчатого строения**.

* РФА проводился Н.А. Колмыковой.

** Исследования проводились И.С. Деевым.

Проведено исследование температуроустойчивости образцов теплозвукопоглощающего материала (ТЗПМ) с ТАП при температуре 750°C, выдержка 500 ч, при 1300°C, 2 ч и 1500°C, 2 ч. Испытания проводились в лабораторной печи при периодическом взвешивании через 5, 10 и 25 ч. Критерием оценки температуроустойчивости образцов являлось изменение линейных размеров и качество поверхности образцов. Результаты испытаний представлены на рис. 2 и 3.

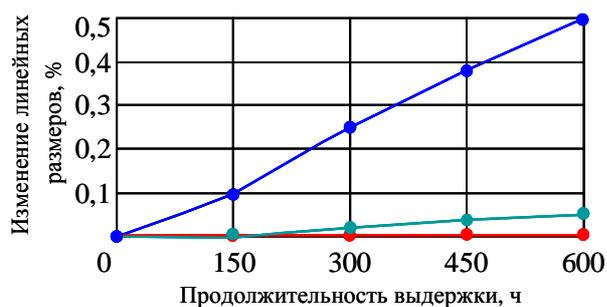


Рис. 2. Температуроустойчивость (усадка образцов) при выдержке при 750°C материала ТЗПМ без покрытия (●) и с покрытием ТАП (● – 1 слой; ● – 3 слоя)

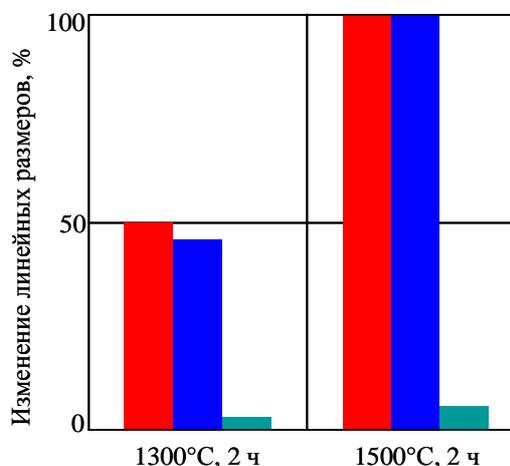


Рис. 3. Температуроустойчивость образцов ТЗПМ марки ТЗМК-10 без покрытия (■) и с термоармирующими покрытиями ТАП-11 (■) и ТАП-16 (■)

Проведенные исследования показали, что материал ТЗПМ с ТАП-16 температуроустойчив при температурах до 750°C в течение 500 ч. Линейные размеры образцов с трехслойным покрытием не меняются, не обнаружено каких-либо дефектов на поверхности образцов.

Усадка линейных размеров образцов ТЗМК с ТАП-16 при температурах 1300 и 1500°C с выдержкой до 2 ч составляла 1 и 3% соответственно, в то время как для образца без покрытия усадка 100%. Однако усадка линейных размеров образцов ТЗМК с ТАП-11 при 1300 и 1500°C (выдержка до 2 ч) составляла 48 и 100% соответственно. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что состав ТАП оказывает существенное влияние на температуроустойчивость ТЗПМ. Проведенные исследования показали, что ТАП-16 является оптимальным составом и повышает температуроустойчивость ТЗПМ (ТЗМК-10) на 250–300°C.

Исследовано влияние состава ТАП на механические свойства ($\sigma_{сж}^{20^\circ}$, $\sigma_{изг}^{20^\circ}$) образцов ТЗПМ (ТЗМК-10). Установлено, что механическая прочность образцов как при изгибе, так и при сжатии зависит от состава ТАП. Так, прочность при изгибе образцов ТЗПМ с ТАП-16 ($\sigma_{изг}=40-60$ МПа) выше в 2–3 раза, чем у образцов с покрытием ТАП-11 ($\sigma_{изг}=20-30$ МПа). Прочность при сжатии образцов ТЗПМ с ТАП-16 ($\sigma_{сж}=10-21$ МПа) выше в 5–6 раз по сравнению с прочностью образцов с ТАП-11 ($\sigma_{сж}=2-3,5$ МПа) или образцов без покрытия*. Анализ полученных данных показывает, что покрытия на основе поликарбосиланов повышают механические свойства ТЗМК-10 как в исходном состоянии, так и после испытания на температуроустойчивость в интервале температур 750–1500°C, тогда как ТАП на основе полиборсилоксанов повышают механические свойства ТЗМК-10 в исходном состоянии и после испытания только при температурах до 750°C.

* Исследования механических свойств проводились В.С. Ерасовым.

В работе были исследованы образцы ТЗПМ с ТАП с комбинированной перфорацией, разной по форме и занимаемому объему в материале. Были изготовлены образцы ТЗПМ с диаметром перфорационных отверстий от 1,5 до 3,5 мм, объем перфорации составлял до 15%. В таблице представлены результаты плотности образцов в зависимости от площади их перфорации.

Плотность перфорированных образцов ТЗПМ с ТАП

Диаметр перфорации, мм	Площадь перфорации, %	Плотность образцов, кг/м ³
1,5	5	160
2,0	10	150
2,5	12,5	140
4,0	15	130

Исследования влияния состава ТАП, перфорации образцов ТЗПМ без покрытия и с покрытием на коэффициент звукопоглощения α проводились в филиале ФГУП ЦАГИ на интерферометре высоких уровней (ИВУ)*.

Установлено, что с увеличением площади перфорации образцов ТЗПМ с ТАП-16 до 15% коэффициент звукопоглощения увеличивается до 0,9–1 в диапазоне частот от 1 до 4,5 кГц. Коэффициент звукопоглощения образцов ТЗПМ с ТАП-16 без перфорации находится в интервале 0,7–0,8; образцов с перфорацией 0,8–1. Коэффициент звукопоглощения образцов ТЗПМ с ТАП-11 без перфорации и с перфорацией составляет соответственно 0,7–0,8 и 0,8–0,9 (рис. 4).

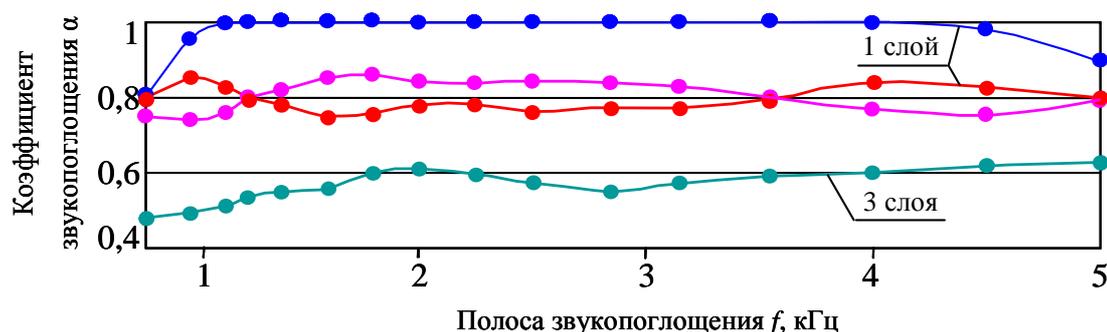


Рис. 4. Коэффициент звукопоглощения ТЗПМ с покрытиями ТАП-16 (●, ●, ●) и ТАП-11 (●) образцов с перфорацией (●, ●, ●) и без перфорации (●)

Применение трехслойного покрытия ТАП-16 уменьшает коэффициент звукопоглощения ТЗПМ с 0,8 до 0,5–0,6. Увеличение толщины покрытия приводит к снижению звукопоглощения за счет уменьшения пористости звукопоглощающего материала. Установлено, что на коэффициент звукопоглощения в большей степени влияют структура ТЗПМ, толщина покрытия, перфорация образцов ТЗПМ с ТАП и в меньшей степени – состав ТАП.

Проведен анализ полученных результатов технологических свойств, температуростойчивости, фазовой стабильности (при температурах до 750°C, 500 ч), механических и акустических свойств ТЗПМ с ТАП. На основании полученных данных прове-

* Испытания проведены Р.Д. Филипповой (ФГУП ГОСНИИ ЦАГИ).

дена оптимизация состава ТАП. Оптимальным является состав ТАП-16 на основе керамообразующего полимера ПКСЗ-21 с наполнением мелкодисперсным порошком карбида кремния до 0,5% (по массе). Установлено, что коэффициент звукопоглощения ТЗПМ с ТАП данного состава находится в интервале 0,7–0,8, эти же образцы с перфорацией (площадь перфорации 15%) имеют $\alpha=0,7-1$. Разработка ТАП позволила получить ТЗПМ со свойствами: $\sigma_{сж}=10-21$ МПа, $T_{раб}=750^{\circ}\text{C}$ (в течение 500 ч) и $T_{раб}=1300-1500^{\circ}\text{C}$ (при выдержке до 2 ч); коэффициент звукопоглощения $\alpha=0,6-0,8$ при полосе звукопоглощения 800–5000 Гц.

По результатам акустических, физико-химических, механических и термических испытаний установлено, что ТЗПМ с ТАП может найти применение для создания звукопоглощающих конструкций, используемых в силовых установках авиакосмической техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриев В., Мунин А.Г. Экологические проблемы гражданской авиации //Наука и производство, 2003, № 2, с. 15–17.
2. Кузнецов В.М., Мунин А.Г. Проблемы борьбы с шумом летательных аппаратов //80 лет ЦАГИ, с. 14–18 (ЦАГИ).
3. Соболев А.Ф., Соловьева Н.М., Филиппова Р.Д. Расширение частотной полосы звукопоглощения облицовок силовых установок самолетов //Акустический журнал, 1995, т. 4 №1, с. 146–152.
4. Солнцев С.С., Минаков В.Т., Розененкова В.А., Швец Н.И., Миронова Н.А., Антонова С.В. Комплексные температуроустойчивые защитные покрытия для керамокерамических композиционных материалов: Труды XVIII совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям, ч. 2.– Тула: ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2001, с. 8–10.
5. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали.– М.: Машиностроение, 1984, с. 220–241.
6. Минаков В.Т., Солнцев С.С. Керамоматричные композиты – материалы XXI века /В кн.: Авиационные материалы. Избранные труды 1932–2002. Юбилейный научно-технический сборник.– М.: МИСИС, ВИАМ, 2002, с. 122–131.

УДК 678.84

С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, Н.А. Миронова, С.В. Гаврилов

ТЕПЛОЗАЩИТНЫЙ МАТЕРИАЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДНЫХ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

С применением теплозащиты в современных изделиях авиационно-космической техники 4–5 поколений потребовалось ужесточить требования, предъявляемые к разрабатываемым материалам, по обеспечению рабочей температуры до 1650°C и конструкционной прочности до 100 МПа. Для обеспечения функциональных характеристик современных летательных аппаратов широко применяют теплозащитные стеклокерамические композиционные материалы (СККМ).