

# НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕПЛОЗАЩИТА

---

*Д.В. Гращенков, С.С. Солнцев, Н.Е. Уварова, А.С. Наумова*

## СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Изучена возможность получения высокотемпературных стеклокристаллических материалов с использованием золь-гель метода для применения их в качестве матриц композиционных материалов. Были изучены физико-химические и фазовые превращения, происходящие в материале в процессе нагрева.*

**Ключевые слова:** *высокотемпературные стеклокристаллические материалы, золь-гель метод*

В настоящее время прогресс авиастроения во многом определяется возможностями материалов, используемых при создании авиационной техники. Сегодня наиболее перспективными являются композиционные материалы, представляющие собой объемное сочетание матрицы и армирующего наполнителя.

Отличительной особенностью композиционных материалов является их малая плотность, высокие прочностные характеристики, жаропрочность, коррозионная стойкость, а также возможность формирования из них изделий сложной формы.

Большим преимуществом композиционных материалов, обусловившим их широкое применение и большой интерес к ним, является механизм разрушения при воздействии нагрузок, отличный от аналогичных процессов в традиционных материалах. Гетерогенная структура материала, наличие межфазной границы раздела затрудняют процесс роста трещин, приводящих к разрушению.

Использование стекол и стеклокристаллических материалов в качестве матриц композитов открывает возможность варьирования в широких пределах химического и фазового состава и соответственно физико-химических свойств (плотность, термическое расширение, прочность, модуль упругости, температура деформации). Другой положительной особенностью стеклокристаллических матриц для композиционных материалов является их относительно низкая вязкость и достаточная текучесть в области температур стеклования, что должно способствовать хорошей пропитке волокон. При использовании стеклокристаллических матриц можно получать плотный материал в стеклообразном состоянии без повреждения армирующих волокон, который затем, в процессе направленной кристаллизации, благодаря выделению заданных кристаллических фаз, в частности имеющих высокие температуры плавления, приобретает высокие физико-механические характеристики и высокотемпературную стабильность.

Известно сравнительно немного кристаллических фаз, обладающих одновременно высокой температурой плавления и достаточно низкими значениями ТКЛР. К ним относятся стронциевый анортит с температурой плавления 1760°C, цельзиан с температурой плавления 1640°C, ТКЛР в интервале температур 100–1350°C составляет  $(27-80) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

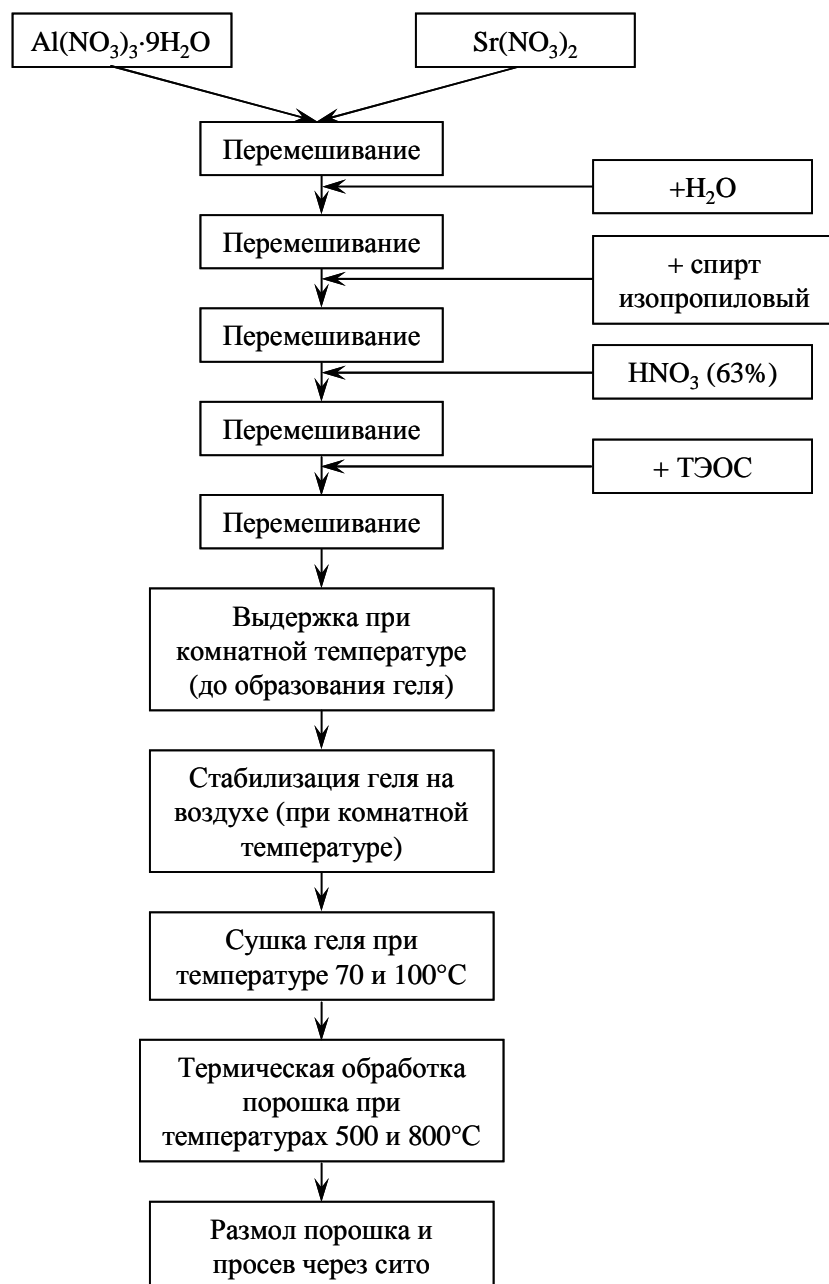
Однако получение высокотемпературных стеклокристаллических материалов традиционным методом варки стекла с последующей его направленной кристаллизацией сопряжено с рядом трудностей, одной из которых является высокая температура варки исходных стекол. При этом имеет место загрязнение воздуха вследствие образования пылевой взвеси, характерной для шихтных материалов.

Одним из перспективных подходов к синтезу стеклокристаллических материалов является направленный синтез золь-гель методом. Алкоксиды металлов нашли в настоящее время достаточно широкое применение в качестве исходных веществ для получения оксидных материалов в виде стекол, пленок, порошков. Главными преимуществами этого метода являются возможность получения ультрадисперсных порошков сложного состава, снижение температуры синтеза, контролируемые морфология и фазовый состав материала.

Золь-гель процесс реализует особенности коллоидного состояния твердых материалов, занимающего промежуточное положение между истинными растворами и макроскопическими смесями. Однако осуществление данной технологии, ее воспроизводимость связаны с определенными трудностями, поскольку здесь в общей своей совокупности играют роль природа алкоколята и соотношение реагентов в растворе, pH раствора (природа и концентрация электролита), температура и давление, влажность и атмосфера среды и др.

С целью получения высокотемпературного стеклокристаллического материала с требуемыми значениями термических и физико-механических свойств были синтезированы золи в системе  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : стехиометрический состав стронциевого анорита ( $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) и составы с повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$  сверх 100% (на 10, 20 и 30%).

Основными этапами золь-гель метода являются: приготовление раствора, образование геля и термическая обработка геля с целью получения стеклокристаллического порошка. Работа проводилась по технологической схеме, представленной на рисунке.



Блок-схема технологического процесса синтеза гель-порошков в системе  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (ТЭОС – тетраэтоксисилан)

Природа и температурный интервал физико-химических превращений, сопровождающих процесс перехода высушенных гель-порошков в кристаллический материал, были определены методами ДТА и ТГА. Для стехиометрического состава характерно наличие трех эндотермических эффектов. Первые два при температурах 152,6 и 272,3°C соответствуют разложению и удалению летучих компонентов воды, избытка растворителя, продуктов гидролиза. Третий эффект при температуре 636,4°C обусловлен разложением нитрата стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . При этом наблюдаются большие потери массы в интервалах температур 100–500°C и 600–650°C, которые стабилизируются уже к температуре 800°C и составляют 48,8%.

Помимо эндотермических эффектов наблюдается еще экзотермический эффект при температуре 993,9°C, который соответствует процессу кристаллизации. Кристаллизация начинается при температуре 972,9°C, при этом идет образование дисиликатов стронция.

Дериватографический анализ также показал, что увеличение количества  $\text{SiO}_2$  в составе геля приводит к более раннему удалению летучих компонентов, воды, а разложение нитрата стронция протекает при более высокой температуре.

Эволюционный характер изменения структуры в процессе перехода раствор→гель→кристаллическая фаза изучен посредством ИК спектроскопии. Установлено, что химические связи, характерные для стеклокристаллических материалов, в значительной мере сформированы уже в исходных гелях. Образование связей  $\text{Si—O—Si}$ ,  $\text{Si—O—Me}$  и  $\text{Al—O—Al}$  подтверждается и поведением гелей при термообработке, выражающимся в снижении температур образования в них кристаллических фаз (по сравнению с традиционным синтезом стеклокристаллических материалов).

В процессе работы показана перспективность использования ЭПР спектроскопии (электронный парамагнитный резонанс), основанной на введении в исходные растворы парамагнетиков (парамагнитных ионов марганца), позволяющих регистрировать эволюцию структурных превращений, сопровождающих процесс перехода золь в гель, определять время гелирования, а на стадии термообработки – температуру перехода от аморфного состояния порошков к кристаллическому состоянию. Анализ спектров ЭПР термообработанных образцов гелей показал, что для всех составов наблюдается изменение общей ширины суммарной линии ЭПР ( $H_{\text{max}}$ ). Это свидетельствует о протекании обменных процессов между ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , что может осуществляться при их расположении на достаточно близком расстоянии, – это характерно обычно для твердой кристаллической фазы.

Посредством рентгенофазового анализа определены условия фазообразования и кристаллизации гелей, температурный интервал и последовательность образования основных кристаллических фаз. Рентгенографический анализ показал, что в первую очередь в геле при термообработке кристаллизуется дисиликат стронция. С повышением температуры его количество сначала увеличивается, а затем начинает сокращаться. Этот процесс сопровождается образованием другой кристаллической фазы – стронциевого анортита. В первую очередь идет кристаллизация его гексагональной формы, которая затем переходит в моноклинную модификацию. Выделение требуемой моноклинной фазы в преобладающем количестве регистрируется в области температур 1250–1300°C. Изменение в составе гелей количества  $\text{SiO}_2$  не оказывает влияния на природу фазовых превращений. Однако повышение его содержания приводит к значительному увеличению скорости перехода гексагональной модификации анортита в моноклинную.

На основе синтезированных золь-гель методом аморфных тонкодисперсных порошков путем их прессования и последующей термообработки в области температур 1300–1350°C получены высокотемпературные стеклокристаллические матрицы монофазного состава в виде моноклинного стронциевого анортита с температурой деформации выше 1400°C, обладающего комплексом высоких термических и физико-химических свойств (см. таблицу).

**Свойства матрицы, синтезируемой в системе SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>**

Свойство	Значение свойств
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2300
Температурный коэффициент линейного расширения: $\alpha \cdot 10^7$ , K <sup>-1</sup>	45
Термоциклирование по режиму 20 ↔ 1400°C: N, число циклов (1 цикл: 5 мин)	50
Микротвердость, МПа	8000
Предел прочности при изгибе, МПа	80
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,04

Таким образом, в результате проведенного исследования показана принципиальная возможность синтеза в алюмосиликатных системах высокотемпературных стеклокерамических материалов золь-гель методом для применения в качестве высокотемпературной матрицы композиционных материалов. Отработана технология их получения.

*Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева, С.Ст. Солнцев, Г.В. Ермакова*

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ТИПА SiC–SiC ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕПЛОАГРУЖЕННЫХ ДЕТАЛЯХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК**

*Представлены физико-механические характеристики разработанного высокотемпературного композиционного материала с керамической матрицей на основе SiC, предназначенного для изготовления керамических сегментов стехеометрической камеры сгорания, работающего при температурах до 1500 °C.*

**Ключевые слова:** *высокотемпературный керамический материал.*

На новом этапе разработки перспективных изделий в России и за рубежом стоят задачи создания и применения конструкций из высокотемпературных композиционных материалов, что позволяет решить проблемы снижения массы, стоимости, повышения характеристик рабочих процессов, а также проблемы, связанные с выбросом вредных веществ при создании новых авиационных двигателей, надежности, долговечности и т. д.

Анализ зарубежных источников, а также общие тенденции развития современного двигателестроения показывают, что в настоящее время интенсивно ведутся разработки и исследования элементов камеры сгорания авиационных двигателей из композиционных материалов на керамической матрице с целью обеспечения повышенных температур рабочих процессов и большего ресурса работы. Развитие ГТД основывается на увеличении их коэффициента полезного действия и снижении уровня вредных выбросов, в том числе NO<sub>x</sub>, СО. Одним из возможных способов решения этих задач является увеличение температуры газов на входе в турбину. Повышение температуры газов вызывает необходимость либо применения эффективных способов охлаждения узлов и деталей, формирующих горячую часть, что приводит к усложнению и увеличению мас-