

цов. Определены фазы: кварц  $\text{SiO}_2$ , две модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (с ромбоэдрической и моноклинной решетками), две модификации оксида  $\text{ZrO}_2$  (с моноклинной и тетрагональной решетками), шпинели типа  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

По результатам проведенных термогравиметрических испытаний и исследований фазовой стабильности бесфриттовых ЗТП выбран оптимальный состав покрытия – система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--RO}+5\% \text{ZrO}_2$ , которому присвоена марка ЭВТ-79.

Применение покрытия при нагреве ( $1200^\circ\text{C}$  с выдержкой до 5 ч) позволит снизить окисляемость стали типа ВКС в 25–30 раз, снизить величину припусков на механическую обработку, повысить качество полуфабрикатов.

Защитное технологическое покрытие марки ЭВТ-79 является универсальным, так как может применяться для разных стадий термообработки сталей типа ВКС: отпуск, старение, отжиг, нормализация, гомогенизация, закалка в широком диапазоне температур ( $950\text{--}1200^\circ\text{C}$ ).

Разработанные низкоэнергоемкие технологии приготовления универсального ЗТП ЭВТ-79 и нанесения его на крупногабаритные детали исключают традиционные для приготовления покрытия энергоемкие технологические операции – варку фритты, грануляцию и дробление, а также применение дорогостоящих установок для нанесения покрытия электростатическим методом, что в комплексе позволит: снизить стоимость полуфабрикатов – на 30%, трудоемкость и энергоемкость процесса – на 30–50%, материалоёмкость – на 30%; повысить выход годного – на 10–20%; улучшить экологическую безопасность производства.

Разработанные бесфриттовые керамические покрытия, предназначенные для защиты от окисления и обезуглероживания высокопрочных сталей типа ВКС, позволят обеспечить получение необходимого уровня качества и надежности новых высокопрочных конструкционных сталей, применяемых для ответственных деталей шасси и силового набора изделий гражданской авиации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. С. 113–139.
2. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В., Швагирева В.В. Применение стеклокерамических материалов и покрытий в авиакосмической технике //Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002 Юбилейный научно-технический сборник. М.: МИСиС–ВИАМ. 2002. С. 137–150.

УДК 621.775.8:66.045.3

*Д.В. Гращенков, Б.В. Щетанов, Е.В. Тинякова, Т.М. Щеглова*

### **О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КВАРЦЕВОГО ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЕГКОВОСНОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН $\text{Al}_2\text{O}_3$**

*Предложен механизм формирования жесткого волокнистого пространственного (3D) каркаса из волокон на основе оксида алюминия с использованием в качестве связующего кварцевых волокон.*

**Ключевые слова:** теплозащитный материал, теплоизоляционный материал, волокно, оксид алюминия, кварц, связующее, диффузия, термообработка.

Постоянный рост рабочих температур современных летательных аппаратов и газотурбинных установок обуславливает развитие передовых теплозащитных (ТЗМ) и теплоизоляционных (ТИМ) материалов, которые, кроме того, находят применение и в другой технике: для высокотемпературной изоляции и теплозащиты (футеровки, по-

крытия, экраны); в литейном производстве; в прессовом оборудовании – для изоляции индукционных нагревателей (контейнеров); в термоэлектрических преобразователях; в испытательных и исследовательских установках.

Разработкой волокнистых керамических материалов, используемых в качестве ТИМ, ТЗМ и упрочняющих наполнителей композиционных материалов, занимаются многие фирмы ведущих стран мира – в первую очередь, специализирующиеся в области автомобилестроения и авиационной техники, такие как ICI PLC (Imperial Chemical Industries, Великобритания) [1], 3М (Minnesota Mining and Manufacturing Company, США) [2], «The Boeing Company» (США) [3], «Zircar Ceramics Inc.» [4], «The Carborundum Company» (Unifrax) (США) [5], «Aerospatiale Societe Nationale Industrielle» (Франция) [6], «Mitsubishi Corporation» (Япония) [7] и др.

Основой этих материалов являются высокотермостойкие керамические волокна на основе оксида алюминия. Наиболее термостойкими являются волокна состава  $80\% \text{Al}_2\text{O}_3$ – $20\% \text{SiO}_2$  с рабочей температурой до  $1800^\circ\text{C}$ . Термостойкость указанных волокон обеспечивается созданием двухфазной структуры из мелкокристаллических, равномерно распределенных зерен термодинамически стабильных фаз – муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , препятствующих неограниченному росту друг друга при температуре эксплуатации [8].

Легковесные жесткие теплоизоляционные и теплозащитные волокнистые материалы представляют собой пространственный каркас из высокотермостойких волокон, в котором поры занимают  $\geq 90\%$  объема. Это обстоятельство обеспечивает их преимущественное использование в областях, в которых критичным параметром является масса теплоизоляции.

При создании жесткого волокнистого пространственного каркаса основные проблемы следующие:

- достижение прочного механического соединения в местах контакта волокон;
- равенство или близость значений коэффициентов теплового расширения (КТР) материалов волокон и связующего;
- однородность свойств материала по объему образца и обеспечение низкой величины усадки в области рабочих температур.

Вызывает определенные трудности и способ введения связующего. Традиционный способ введения связующего [9, 10] заключается в пропитке волокнистых заготовок, полученных методом вакуумного формования, жидким прекурсором, конечный продукт которого близок по составу к волокну. Однако этот способ сопряжен с трудностями равномерного распределения связующего по объему материала и его точно рассчитанного количества при введении. Это затрудняет получение материалов с заранее заданными и однородными по объему значениями плотности и прочности.

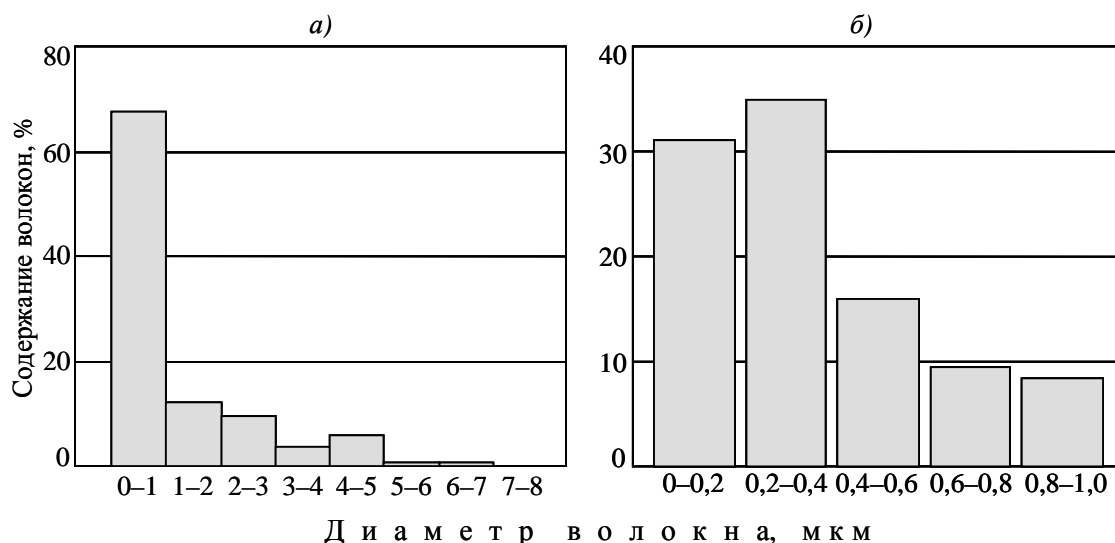
Альтернативный способ – введение в водную пульпу помимо основного высокотермостойкого волокна (например,  $\text{SiO}_2$ ) более легкоплавких волокон (в данном случае – стекловолокна СТВ) [11]. Перемешивание разнородных волокон в водной пульпе в процессе вакуумного формования приводит к их равномерному распределению в материале. Кроме того, соотношение волокон в материале практически полностью определяется их количеством, вводимым в пульпу. При таком способе связь между разнородными волокнами образуется за счет плавления в процессе обжига более легкоплавкого стеклянного волокна (температура дилатометрического размягчения  $500$ – $900^\circ\text{C}$ ) и растекания его по поверхности тугоплавких волокон, что обеспечивает их жесткое соединение в материале. Основной недостаток этого способа – снижение температуры эксплуатации, т. е. термической стабильности (увеличение усадки) из-за формирования легкоплавкого связующего. Кроме того, при использовании волокон  $\text{SiO}_2$  – вследствие наличия щелочных металлов в составе стекловолокон – образуется  $\alpha$ -кристобалит, КТР которого очень велик ( $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), что приводит к деградации кварцевых волокон и, как следствие, к быстрому разрушению материала при эксплуатации [12].

Отличительным признаком данной работы является то, что в материал на основе волокон оксида алюминия (рабочая температура  $1700$ – $1800^\circ\text{C}$ ) в качестве более легко-

плавких волокон вводят кварцевые (температура дилатометрического размягчения 1250°C), которые в процессе термообработки не переходят в вязкотекучее состояние, при этом связь на границе разнородных волокон должна осуществляться за счет диффузионного механизма [13].

Кварцевое волокно в состоянии поставки обладает аморфной структурой и при отсутствии нежелательных примесей (например, следы щелочных, щелочно-земельных элементов и железа) сохраняет ее до температуры дилатометрического размягчения.

Гистограмма распределения по диаметру использованных в данной работе кварцевых волокон приведена на рис. 1, а, при этом, ввиду того что основная доля волокон имеет диаметр <1 мкм, для интервала значений 0–1 мкм построена отдельная гистограмма (рис. 1, б). Из анализа гистограмм следует, что ~40% волокон имеют диаметр <0,4 мкм. В то же время зафиксирована значимая доля волокон с диаметрами до 5 мкм, поэтому расчетный средний по партии диаметр кварцевых волокон составляет ~1 мкм.



Диаметр волокна, мкм  
 Рис. 1. Гистограмма распределения по диаметру кварцевых волокон:  
 а – во всем диапазоне диаметров; б – в диапазоне 0–1 мкм

На рис. 2 приведена гистограмма распределения по диаметру волокон на основе оксида алюминия, которая значительно уже гистограммы для кварцевых волокон: в исследованной пробе доля волокон с диаметром <0,5 и >2 мкм невелика. При этом средний диаметр волокон на основе оксида алюминия составляет ~1 мкм.

Аморфное состояние волокон на основе оксида алюминия было выбрано из тех соображений, что коэффициент диффузии в аморфном материале выше, чем в кристаллизованном. Использование волокон с аморфной структурой позволяет интенсифицировать взаимную диффузию атомов Al и Si при контакте кварцевых и оксидоалюминиевых волокон с последующим формированием в этих областях муллита [14].

Для проверки эффективности использования легкоплавких кварцевых волокон в качестве связующего при формировании волокнистого материала из смеси аморфных волокон на основе оксида алюминия и кварцевых волокон (весовое соотношение в водной пульпе волокон на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кварцевых составляет 4:1), методом вакуумного формования была изготовлена серия экспериментальных образцов.

Диффузионный обжиг полученных образцов на основе смеси волокон проводился при 1170°C (т. е. ниже температуры дилатометрического размягчения кварца) с выдержкой в течение 2; 4; 6; 8; 10 и 12 ч [13].

Анализ прочностных свойств термообработанных таким образом образцов показал, что при увеличении продолжительности диффузионного обжига прочность при сжатии образцов возрастает (см. таблицу), что свидетельствует об образовании связи на границе разнородных волокон. Этот факт является прямым доказательством протекания диффузионного

процесса в местах контакта волокон на основе оксида алюминия и кварцевых, что подтверждает работоспособность предлагаемого способа введения связующего.

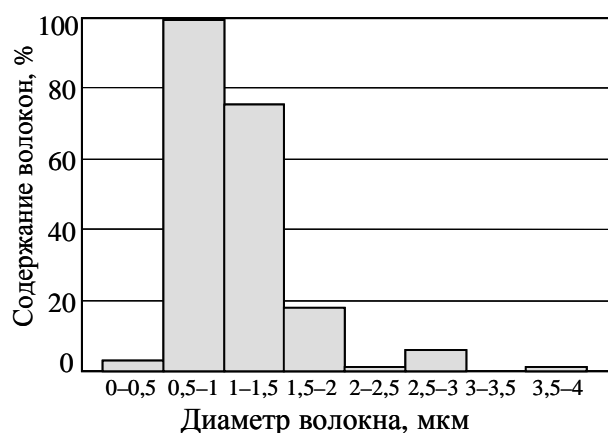


Рис. 2. Гистограмма распределения по диаметру волокон на основе оксида алюминия

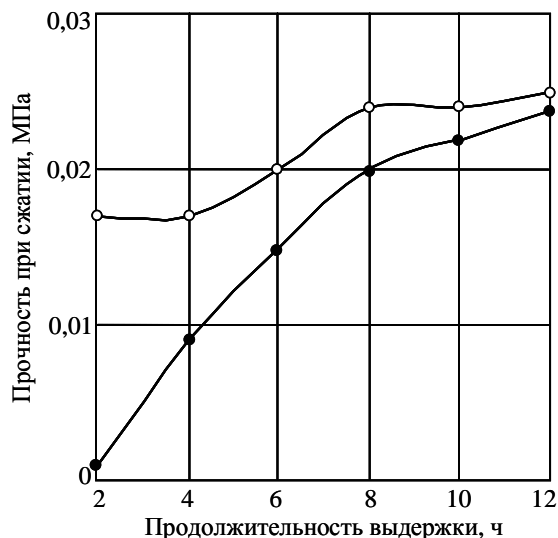


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии от продолжительности диффузионного обжига при 1170 (●) и 1300°C (○) образцов на основе волокон оксида алюминия и кварцевых (соотношение 4:1)

Результаты испытаний образцов, дополнительно обожженных при 1300°C в течение 1 ч, приведены в таблице. Видно, что у образцов, имевших нулевую прочность после 2 ч выдержки при 1170°C, после 1 ч выдержки при 1300°C прочность при сжатии составляет 0,017 МПа, т. е. кварцевые волокна при температуре выше температуры дилатометрического размягчения приобретают свойства связующего. В образцах при более длительном диффузионном обжиге также наблюдается увеличение прочности после проведения дополнительного обжига при 1300°C, причем прирост прочности обратно пропорционален продолжительности диффузионного обжига (рис. 3). Это явление, вероятнее всего, связано со снижением количества свободного SiO<sub>2</sub> в исходных кварцевых волокнах за счет диффузии, имеющей место на границе разнородных волокон. При этом в зонах, где диффузия прошла в достаточной мере, при температуре 1300°C образуется муллит [14].

**Физико-механические свойства образцов на основе волокон оксида алюминия и кварцевых волокон (соотношение 4:1)**

Продолжительность выдержки при 1170°C, ч	$\sigma_{сж}$ , МПа, после диффузионного обжига при 1170°C	после дополнительного обжига при 1300°C, 1 ч		Прирост прочности, МПа
		Линейная усадка, %	$\sigma_{сж}$ , МПа	
2	0	2,5	0,017	0,017
4	0,009	0,5	0,017	0,008
6	0,015	0	0,020	0,005
8	0,020	0	0,024	0,004
10	0,021	0	0,024	0,003
12	0,024	0	0,025	0,001

Рентгенофазовый анализ экспериментальных образцов показал наличие муллита в небольших количествах начиная с выдержки 4 ч при 1170°C. После термообработки в течение 6 ч интенсивность максимального пика муллита возрастает, причем остается практически неизменной при дальнейшем увеличении длительности термообработки до 12 ч (см. рентгенограммы на рис. 4).

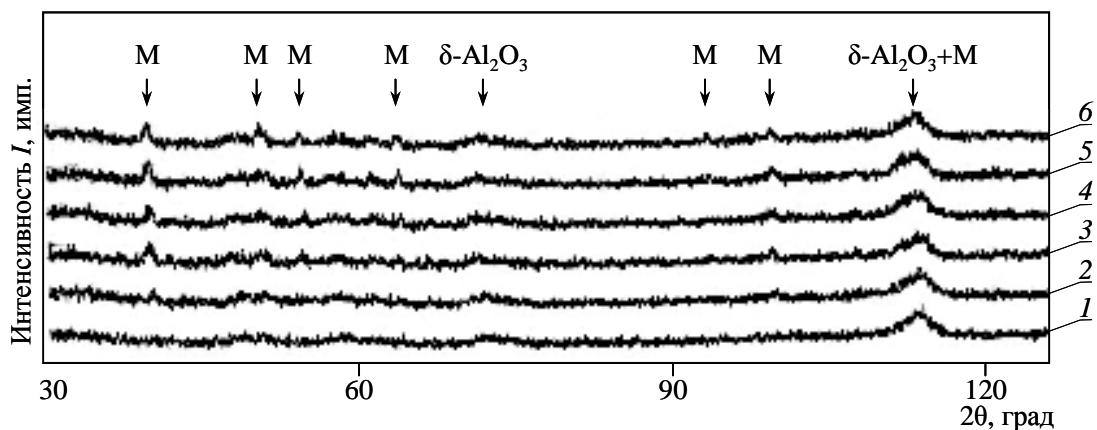


Рис. 4. Рентгенограммы образцов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  после диффузионного обжига при  $1170^\circ\text{C}$  в течение 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 (4), 10 (5) и 12 ч (6). М – муллит

Эти данные коррелируют с результатами прочностных испытаний, где в образцах с термообработкой длительностью  $< 6$  ч прочность практически отсутствует. Отметим, что процесс образования муллита в данных образцах происходит и в самих волокнах состава  $80\% \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\% \text{SiO}_2$ , которые изначально находились в аморфном состоянии, и на границе раздела этих волокон с кварцевыми, причем доля муллита, образующегося на границе раздела разнородных волокон, весьма незначительна.

С целью получения информации о содержании в экспериментальных образцах свободного  $\text{SiO}_2$  проведен обжиг при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, при этом в «диффузионных» областях образуется муллит, а в зонах, где диффузии не было, –  $\text{SiO}_2$  должен перейти в кристаллическую фазу –  $\alpha$ -кristобалит.

На рис. 5 представлены рентгенограммы образцов, термообработанных при  $1170^\circ\text{C}$  в течение 2 и 12 ч (минимальный и максимальный диффузионный обжиг) с дополнительным обжигом при  $1300^\circ\text{C}$ .

Интенсивность максимального пика муллита относительно максимального пика  $\alpha$ -кristобалита составляет 50 (см. рис. 5, 1) и 65–70% (см. рис. 5, 2) соответственно, при этом абсолютная интенсивность пиков муллита в образце после диффузионного обжига в течение 12 ч несколько выше. Это означает, что после выдержки при  $1170^\circ\text{C}$  в течение 12 ч в материале оставалось меньше свободного  $\text{SiO}_2$ , что согласуется с теорией диффузионного обжига и ранее сделанными выводами.

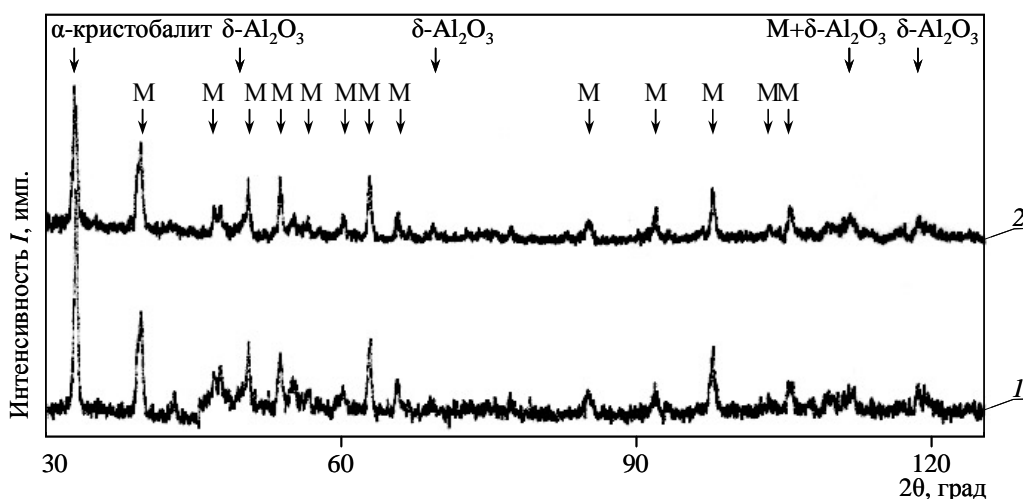


Рис. 5. Рентгенограммы образцов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  после предварительного диффузионного обжига при  $1170^\circ\text{C}$  в течение 2 (1) и 12 ч (2) и дополнительного обжига при  $1300^\circ\text{C}$  (М – муллит)

Проанализировав микроструктуры образцов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  после проведения дополнительного обжига при  $1300^\circ\text{C}$ , можно сделать следующие выводы:

– в образце с непродолжительным диффузионным обжигом ( $1170^\circ\text{C}$ , 2 ч) наблюдается интенсивное растрескивание поверхности, что является признаком наличия  $\alpha$ -кristобалита (большое значение КТР:  $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и служит подтверждением того, что в данном случае в роли связующего выступали расплавленные кварцевые волокна (рис. 6, *a*);

– в образце, подвергнутом предварительному диффузионному обжигу в течение 12 ч, растрескивания не обнаружено (что противоречит значительной интенсивности пика кристобалита в этом материале и пока не находит объяснения), наблюдаются признаки спекания волокон между собой, в том числе видны тонкие волокна, спеченные с более толстым волокном (рис. 6, *б*).

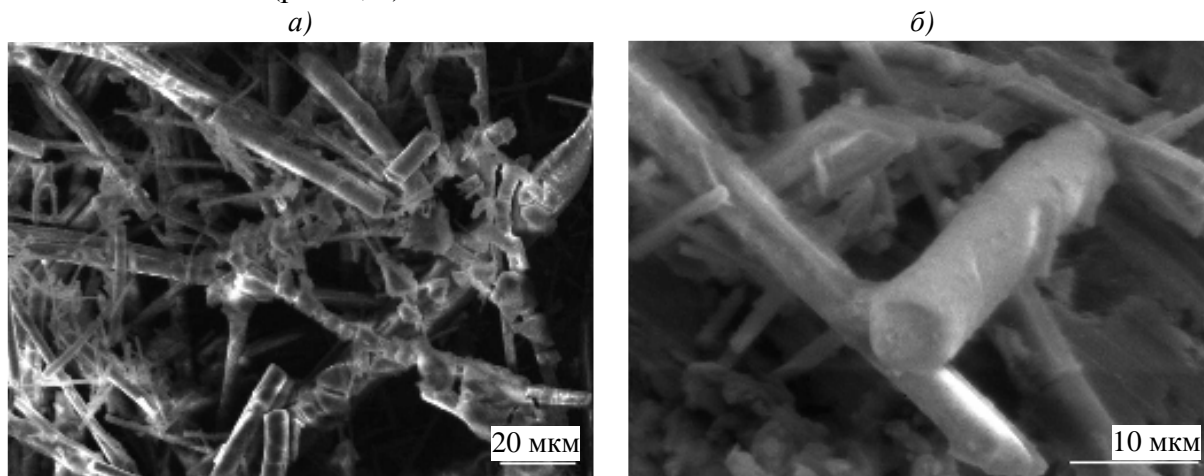


Рис. 6. Микроструктура (СЭМ) образцов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  после предварительного обжига при  $1170^\circ\text{C}$  в течение 2 (*a*) и 12 ч (*б*) и дополнительного обжига при  $1300^\circ\text{C}$

Проверка линейной усадки экспериментальных образцов после выдержки 1 ч при  $1300^\circ\text{C}$  показала, что в образце с предварительным обжигом в течение 2 ч линейная усадка составила 2,5%, в то время как в образцах с длительностью диффузионного обжига  $>6$  ч усадка равна 0, что свидетельствует о большем содержании в них муллита после диффузионного обжига и, возможно, о лучшем спекании.

Таким образом, показан способ получения однородной структуры жесткого волокнистого материала без введения традиционного связующего. Связь между волокнами, отличающимися друг от друга по составу, осуществляется путем диффузионного процесса, протекающего в местах их контакта, т. е. вследствие нетрадиционного механизма спекания – механизма диффузионной «сварки».

## ЛИТЕРАТУРА

1. [www.saffil.com](http://www.saffil.com), [www.dyson-group.com](http://www.dyson-group.com).
2. [www.3m.com](http://www.3m.com).
3. [www.boeing.com](http://www.boeing.com).
4. [www.zircarceramics.com](http://www.zircarceramics.com).
5. [www.unifrax.com](http://www.unifrax.com).
6. [www.aerospatiale.com](http://www.aerospatiale.com).
7. [www.yes-mpi.com](http://www.yes-mpi.com).
8. Щетанов Б.В., Каблов Е.Н., Щеглова Т.М. Механизм формирования стабилизированной структуры в высокотермостойких поликристаллических волокнах системы

- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , получаемых по золь-гель технологии: Материалы 24-й ежегодной междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2004. С. 324–326.
9. Refractory fibrous ceramic insulation and process of making same: пат. 6183852 США; опубл. 06.02.2011.
  10. Ceramic insulation: пат. 6417125 США; опубл. 09.07.2002.
  11. Способ получения волокнистой заготовки металлокомпозита: заявка на изобретение RU 94008408 Рос. Федерация; заявл. 09.03.94; опубл. 27.11.95.
  12. Павлушин Н.М. Основы технологии ситаллов. М.: Изд-во лит. по строительству. 1970. С. 36.
  13. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение. 1981. 464 с.
  14. Wen-Cheng W., Halloran J.W. Transformation Kinetics of Diphasе Alumina-Silicate Gels //J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71(7). P. 581–587.

УДК 621.039.546

*А.В. Панарин*

## **ПИРОЛИТИЧЕСКИЕ КАРБИДОХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА**

*Описан способ получения покрытий из паровой фазы методом разложения металлоорганического соединения. Рассмотрены технологические особенности нанесения пиролизного карбидохромового покрытия из хроморганической жидкости на установке ВРПО-16; приведены основные физические, химические и эксплуатационные свойства полученного покрытия.*

**Ключевые слова:** *пиролитическое покрытие, хроморганическая жидкость, металлоорганическое соединение, карбид хрома.*

Метод получения защитных пленок из паровой фазы металлоорганического соединения (МОС) является универсальным вследствие образования с высокой скоростью осаждения прочных слоев на внутренней и/или внешней поверхности (поверхностях) изделий сложной формы, имеющих выступы, изгибы, впадины и др., в том числе на трубах большой длины, независимо от химической природы защищаемой поверхности (металлическая, оксидная или графитовая). Введение модифицирующих добавок в исходное МОС или в паровую фазу позволяет получать покрытия с заранее заданными свойствами (структурой, составом, твердостью и др.). Толщина покрытий, полученных данным методом, может изменяться в широких пределах: от мкм до нескольких мм [1]. Герметичность установок и улавливание органических продуктов распада МОС делают этот способ экологически чистым и безопасным.

Процесс осаждения из паровой фазы можно представить в виде последовательных стадий:

- перевод МОС в парообразное состояние;
- доставка газообразных реагирующих веществ к покрываемой поверхности;
- реакция молекулярного распада с выделением металла (или его соединения) при контакте с подложкой, нагретой до температуры разложения МОС;
- отвод продуктов реакции от покрываемой поверхности и их конденсация в азотной ловушке.