

ментов со специальными спектральными характеристиками семи цветов (светло-зеленого, темно-зеленого, серо-зеленого, хаки, серого, серо-желтого и серо-коричневого). Определены свойства пигментов: цвет пигментов соответствует цвету эталонных образцов; $S_{уд}$ – не менее $900 \text{ м}^2/\text{кг}$; средний размер частиц составляет $1,3\text{--}1,9 \text{ мкм}$, что обеспечивает остаток на сите не более $0,5\%$ (по массе); укрывистость – не более $100 \text{ г}/\text{м}^2$; пигменты устойчивы к воздействию переменных температур по режиму: $20 \rightleftharpoons 150^\circ\text{C}$, 20 циклов (продолжительность одного цикла – 1 ч); коэффициент отражения находится в пределах допусков согласованных спектральных коэффициентов отражения. Применение синтетических неорганических пигментов позволит повысить ресурс фторполиуретановых эмалей и сократит расход на ремонт; появилась возможность организации серийного производства синтетических неорганических пигментов на базе отечественного сырья со стабильными оптическими характеристиками, температуроустойчивыми до 150°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримбаев Т.Д., Афанасьев Д.В., Даньшин К.А., Николаев М.П., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Исследования квазипластичных высокотемпературных углерод-керамических нанокомпозитов для «горячих» деталей / В сб. трудов: Междунар. науч.-техн. конф. «Авиадвигатели XXI века». М. 2010. С. 371–390.
2. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Высокотемпературные покрытия $\text{SiC-Si}_3\text{Ni}_4\text{-SiO}_2$ для волокнистых металлических уплотнительных материалов // Стекло и керамика. 2011. № 6. С. 27–30.
3. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Бесфриттовые покрытия для термической обработки высокопрочной стали // Стекло и керамика. 2011. № 8. С. 33–38.
4. Солнцев С.С., Розененкова В.А. Современные полифункциональные защитные технологические покрытия / В сб. науч. трудов: «Кузнечно-штамповое производство: перспективы и развития». Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2005. С. 301–307.
5. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Касьяков В.С. Комплексная система защиты бериллия от окисления // Авиационные материалы и технологии. 2010. № 1. С. 12–16.

Д.В. ГРАЩЕНКОВ, С.См. СОЛНЦЕВ,
Н.Е. ЩЕГОЛЕВА, А.С. НАУМОВА, Б.Н. ГАПОНОВ

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

Современное материаловедение занимает ключевое место в области развития авиационной и космической техники. Особая роль уделяется разработке высокотемпературных композиционных материалов, представляющих собой объемное сочетание матрицы и армирующего наполнителя. При этом перспективным классом являются композиты на основе стеклокристаллических, стеклокерамических и керамических матриц.

Композиционные материалы обладают низкой плотностью, относительно высокой температурой эксплуатации, высокими прочностными характеристиками, жаропрочностью, химической инертностью, коррозионной стойкостью, а также возможностью формирования из них изде-

лий сложной формы. Отличительной особенностью композиционных материалов, обусловившей их широкое применение, также является сочетание высокой твердости и механической прочности, отличающийся от традиционных материалов характер разрушения при воздействии нагрузок, поскольку гетерогенная структура материала и наличие межфазной границы раздела фаз 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 материала и, соответственно, физико-химических и термомеханических свойств (плотность, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), 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 и стеклокерамических матриц можно получать плотный материал в стеклообразном состоянии без повреждения армирующих волокон, который в процессе направленной кристаллизации благодаря выделению заданных кристаллических фаз, в частности имеющих высокую температуру 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 $T_{пл} = 1760^{\circ}\text{C}$, цельзиан ($T_{пл} = 1640^{\circ}\text{C}$), кордиерит ($T_{пл} = 1470^{\circ}\text{C}$) [1–4].

Однако получение высокотемпературных стеклокристаллических и стеклокерамических материалов традиционным методом варки стекла с последующей его направленной кристаллизацией сопряжено с рядом трудностей: высокой температурой варки исходных стекол, невозможностью получения материала заданного фазового состава.

Одним из перспективных подходов к синтезу такого рода материалов является направленный синтез золь-гель методом. Основное преимущество золь-гель метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов, что достигается благодаря растворению солей и оксидов исходных веществ в растворе. Золь-гель метод по сравнению с традиционной технологией получения материалов обладает упрощенной технологической схемой синтеза и позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты продуктов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат. Становится возможным получение данным методом продуктов, которые характеризуются: монофазной кристаллической структурой с высокой степенью совершенства, строго стехиометрическим составом и отсутствием посторонних фаз. Алкоксиды металлов нашли в настоящее время достаточно широкое применение в качестве исходных компонентов для получения оксидных материалов в виде стекол, стеклокерамики, защитных и пористых пленок, моноразмерных порошков. Преимуществами этого метода также 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, занимающих промежуточное положение между истинными растворами и макроскопическими смесями. Однако осуществление и воспроизводимость данной технологии связаны с определенными трудностями, обусловленными общей совокупностью таких факторов, как природа алкоголята и соотношение реагентов в растворе, pH раствора (природа и концентрация электролита), температура и давление, влажность и атмосфера среды и др. [5–7].



Рис. 1. Технологическая схема золь-гель синтеза

С целью получения высокотемпературного стеклокерамического материала с требуемыми значениями термических и физико-механических свойств были синтезированы золи системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стехиометрического состава кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Технологическая схема синтеза представлена на рис. 1. Основные этапы золь-гель метода: приготовление раствора, образование геля и термическая обработка геля с целью получения стеклокерамического порошка.

Температурный интервал и природа физико-химических превращений, сопровождающих процесс перехода высушенных гель-порошков в кристаллический материал, были определены методами дериватографического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 2).

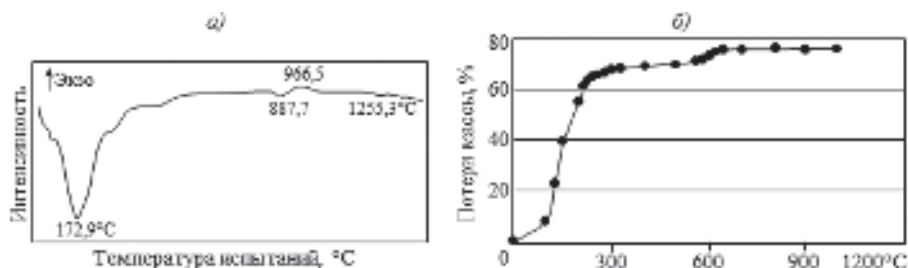


Рис. 2. Дериватографическая кривая (а) и общие потери массы (б) для золь-гель кордиерита

Наличие на дериватографической кривой эндотермических эффектов связано с удалением летучих компонентов воды, избытка растворителя, продуктов гидролиза, а также разложением нитрата щелочноземельного металла. При этом наблюдаются большие потери массы в интервалах температур $100-500^\circ\text{C}$ и $600-650^\circ\text{C}$ (см. рис. 2, б), которые стабилизируются уже к температуре 800°C и составляют $48,8\%$. Экзотермические эффекты свидетельствуют о протекании фазовых превращений в процессе термической обработки порошков высушенных гелей.

Эволюционный характер изменения структуры в процессе перехода раствор → гель → кристаллическая фаза изучен посредством ИК спектроскопии, результаты которой показали, что образование связей Si–O–Si, Si–O–Mg и Al–O–Al начинается уже в процессе гелеобразования и низкотемпературной обработки. Это подтверждается при кристаллизации гелей в процессе термообработки: температуры образования в них кристаллических фаз снижаются по сравнению с традиционными технологиями получения стеклокристаллических и стеклокерамических материалов.

Посредством рентгенофазового анализа определены условия фазообразования и кристаллизации гелей, температурный интервал и последовательность образования основных кристаллических фаз. Согласно данным высокотемпературного термического анализа, процессу кристаллизации порошков, синтезируемых в системе, предшествует предплавление в интервале температур 810–890 °С, после чего наступает процесс кристаллизации. При этом экзотермический пик соответствует температуре 972,3 °С.

Рентгенограммы показывают, что на первой стадии кристаллизуются муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и в меньшей степени кордиерит ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$). После термической обработки при температуре 1250 °С в фазовом составе материала появляется кристобалит, интенсивность кристаллизации которого велика. При дальнейшем увеличении температуры фазовый состав стабилизируется и представлен только кордиеритом. После термообработки порошка системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 1550 °С было получено прозрачное стекло, что свидетельствует об отсутствии в фазовом составе более высокотемпературных кристаллических фаз.

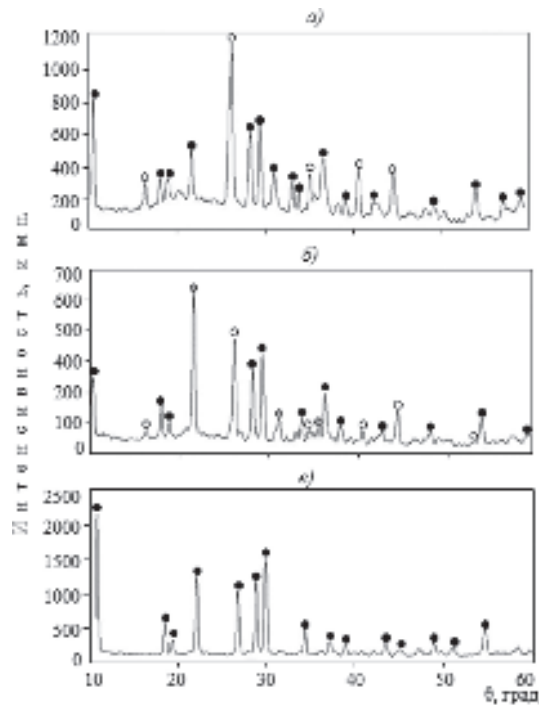


Рис. 3. Рентгенограммы стеклокерамических порошков, термообработанных при температурах 1100 (а), 1250 (б) и 1300 °С (в):

○ – муллит; ● – кордиерит; ◼ – кристобалит

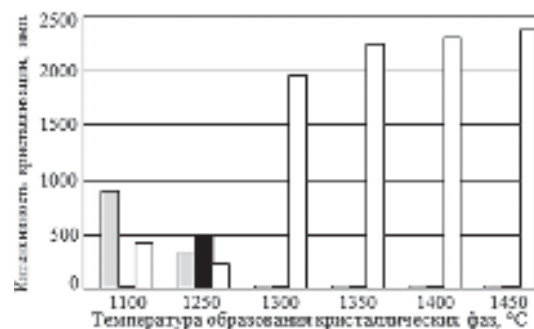


Рис. 4. Интенсивность образования основных кристаллических фаз в процессе повышения температуры:

◼ – муллит; ◼ – кристобалит; ◻ – кордиерит

На рис. 3 представлены рентгенограммы стеклокерамического порошка, термообработанного при температурах 1100, 1250 и 1300°C. В порошке материала протекают фазовые превращения, о чем свидетельствуют данные высокотемпературного термического анализа (наличие эндотермических эффектов при температурах 1283,1 и 1355,6°C).

Интенсивность образования основных кристаллических фаз в порошках представлена на рис. 4.

На основе синтезированных золь-гель методом аморфных тонкодисперсных порошков с последующим прессованием и термообработкой в области температур 1250–1350°C получены высокотемпературные стеклокерамические матрицы заданного фазового состава, температуры начала деформации которых >1400°C, а также композиционный материал с повышенным по сравнению с зарубежными аналогами уровнем свойств (см. таблицу).

Свойства стеклокерамического композиционного материала

Свойства	Значения свойств	
	разработанного СКМ	зарубежного аналога
Потери массы, % (по массе), образцов после испытаний при 1300°C в течение, ч:		
10	<0,1	45
25	3,0–3,2	60
Ударная вязкость, кДж/м ²	66–68	40

На внешней стороне СКМ после испытаний при 1300°C дефекты отсутствуют.

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза золь-гель методом в бесщелочных алюмосиликатных системах высокотемпературных стеклокерамических материалов для применения в качестве высокотемпературной матрицы композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большой энциклопедический словарь. Электронная версия. М.: Propaganda ART. 1998.
2. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. М.: Машиностроение. 1990. 512 с.
3. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наукова думка. 1986. 591 с.
4. Волокнистые композиционные материалы / Под ред. Д. Уитона, Э. Скала. М.: Металлургия. 1978. 240 с.
5. Shepard L.M. Toughening glass with fiber reinforcements // Ceramic Bulletin. 1988. V. 67. № 11. P. 1779–1782.
6. Janas V.F. Thermal Expansion hysteretic in graphite /Glass composites // SAMPE Quarterly. 1988. V. 19. № 4. P. 40–45.
7. Макмиллан П.У. Стеклокерамика / Пер. с англ. М. 1967. 263 с.