

УДК 621.763

Д.В. Гращенков<sup>1</sup>, М.Л. Ваганова<sup>1</sup>, Н.Е. Щеголева<sup>1</sup>, А.С. Чайникова<sup>1</sup>,  
Ю.Е. Лебедева<sup>1</sup>

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ БАРИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА, ПОЛУЧЕННЫЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА, И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-290-305

*Повышенные рабочие температуры, воздействие агрессивных сред и динамических нагрузок — это одни из самых жестких условий эксплуатации современных материалов, применяемых в двигателе- и машиностроении, авиационной и космической технике, энергетике. Стеклокристаллические, стеклокерамические и керамические материалы термодинамически стабильны, обладают высокой коррозионной устойчивостью, низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения и являются перспективными для применения в широких областях промышленности. Однако из-за высокой хрупкости данные материалы плохо работают при воздействии механических нагрузок. Одним из решений данной проблемы является создание композиционных материалов, армированных разными типами волокон, определяющими уровень механических свойств готового материала.*

*Стеклокристаллические материалы алюмосиликатных систем  $SiO_2-Al_2O_3-RO$  ( $RO: MgO, SrO, BaO$  и их комбинации) являются перспективными при создании высокотемпературных композиционных материалов, поскольку доминирующие кристаллические фазы, выделяющиеся при термообработке, имеют высокие температуры плавления. Но получение данного класса материала по традиционным стекольной или керамической технологиям связано с применением высоких температур ( $>1600^\circ C$ ). Этому недостатка лишены низкотемпературные методы получения материалов, например, получивший широкое применение золь-гель синтез, главными преимуществами которого являются снижение температуры синтеза и возможность получения материала заданного фазового состава.*

*В данной статье рассматриваются вопросы получения стеклокристаллического материала барийалюмосиликатного состава с применением золь-гель синтеза, показаны результаты исследования процессов гелеобразования, структурных превращений на всех этапах перехода «золь→гель→*

<sup>1</sup> Федеральное 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

кристаллическая фаза». Показана перспективность применения стеклокристаллического материала барийалюмосиликатного состава в качестве матрицы высокотемпературных композиционных материалов, армированных оксидными и неоксидными непрерывными волокнами.

**Ключевые слова:** золь-гель метод, стеклокристаллические материалы, барийалюмосиликатная система (BAS), композиционные материалы, горячее прессование.

*D.V. Grashchenkov, M.L. Vaganova, N.E. Shchyogoleva, A.S. Chainikova, Yu.E. Lebedeva*

### **High-temperature glass crystal material of barium aluminosilicate structure, received using sol-gel of synthesis and composite materials on its basis**

*Elevated operation temperatures, influence of corrosive environments and dynamic loads are one of the hardest operating conditions of modern designed materials, used in engine building and mechanical engineering, aircraft and space engineering, power engineering. Glass-crystalline, glass-ceramic and ceramic materials are thermodynamically stable. The materials have high corrosion resistance, low value of the coefficient of thermal expansion and are promising for application in wide fields of industries. However, they don't work properly under the influence of mechanical loads owing to high fragility. One of the solution of this problem is the production of composite materials, reinforced with different types of fibers, defining the level of mechanical properties of final material.*

*Glass-crystalline materials of  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--RO}$  aluminum silicate systems (RO: MgO, SrO, BaO and their combinations) are very perspective for high temperature materials production, because predominant crystalline phases, released during the heat treatment, have high melting temperature. But production of this type of material, using traditional glass or ceramic technologies is associated with the use of high temperatures ( $>1600^\circ\text{C}$ ). This disadvantage is absent in low temperature methods of material production, for example, the sol-gel synthesis is widely used, the main advantages of which are the temperature reduction of synthesis and the possibility of obtaining a material with predetermined phase composition.*

*The issues of glass-crystalline material production with silica-barium-alumina composition with the use of the sol-gel synthesis are considered in this article, the results of the study of gel formation processes, structural transformations at all stages of transition «sol→gel→crystalline phase» are shown. The promising application of the glass-crystalline material with silica-barium-alumina composition as the matrix of high-temperature composite materials, reinforced with oxide and not oxide continuous fibers are illustrated.*

**Keywords:** *the sol-gel synthesis, glass-crystalline materials, silica-barium-alumina composition (BAS), composite materials, hot pressing.*

## Введение

Условия работы и эксплуатации современных и перспективных изделий авиационной техники, машиностроения и других отраслей промышленности диктуют новые требования к применяемым для их изготовления материалам. В настоящее время широкое применение находят высокотемпературные керамические и стеклокристаллические материалы благодаря таким свойствам, как высокая жаростойкость, коррозионная устойчивость, повышенная прочность, твердость, низкие значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и др. Однако одним из главных недостатков стеклокристаллических и керамических материалов является низкая трещиностойкость, хрупкий характер разрушения при воздействии нагрузки. Поэтому наиболее актуальным является направление создания высокотемпературных композиционных материалов на их основе, армированных непрерывными и дискретными оксидными и неоксидными волокнами, отличающихся более высокими механическими свойствами по сравнению с монолитными материалами. Стеклокристаллические материалы алюмосиликатных систем  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--RO}$  (RO: MgO, SrO, BaO и их комбинации) являются перспективными при создании высокотемпературных композитов, поскольку доминирующие кристаллические фазы, выделяющиеся при термообработке, имеют высокие температуры плавления:  $1450^\circ\text{C}$  – кордиерит,  $1760^\circ\text{C}$  – стронциевый анортит,  $1640^\circ\text{C}$  – цельзиан, что обеспечивает повышение температур эксплуатации готового материала [1– 8].

С другой стороны, получение высокотемпературных стеклокристаллических материалов связано с определенными трудностями – это высокие температуры варки исходных стекол ( $>1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ ) и невозможность получить монофазный материал, если речь идет о стекольной технологии, а также высокие температуры спекания в случае керамической технологии. К достижениям последних лет относятся низкотемпературные химические методы получения высокотемпературных материалов: золь-гель синтез, совместное осаждение солей и гидроксидов из растворов, криохимический метод. Ученые П. Китцман, С. Крамер и Дж. Спик одними из первых стали изучать возможность получения стекол для матричных систем стеклокристаллических композитов золь-гель методом, главными преимуществами которого 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 [9–18].

Одним из наиболее важных и сложных вопросов получения неорганических материалов золь-гель методом является механизм процессов, протекающих на различных стадиях синтеза. Можно выделить следующие этапы синтеза материалов золь-гель методом.

1. Приготовление растворов путем смешивания алкоксидов или солей элементов с водой и спиртом при определенных значениях рН и температуры.

2. Первичное структурирование раствора – образование золя путем связывания отдельных алкоксидов с образованием металлоорганических комплексов.

3. Гелеобразование – образование трехмерной сетки благодаря протеканию реакций гидролиза и поликонденсации: гидролиз алкоксида с образованием тетраэдров  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , реакции конденсации с образованием связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , реакции поликонденсации с образованием сетки из  $\text{SiO}_2$ . Этот этап имеет большое значение, поскольку на данном этапе происходит формирование геля. Установить порядок протекания реакций затруднительно, поскольку алкоксигруппы подвергаются гидролизу с различной скоростью, может сдвигаться рН в связи с образованием силанольных групп, одновременно с гидролизом начинается поликонденсация, поэтому эти процессы не удается разделить во времени [9].

4. Старение геля – продолжение процессов поликонденсации в гелеобразном состоянии.

5. Сушка геля – удаление остаточной жидкости из пор геля.

6. Химическая стабилизация геля – удаление с развитой внутренней поверхности геля химически связанной воды (главным образом ОН-групп). В случае многокомпонентной системы, когда часть химических элементов находится в виде солей, этот этап более справедливо называть кальцинацией.

Существует целый ряд факторов, оказывающих влияние как на кинетику процесса гелеобразования, так и на структуру геля. Наиболее важными из них являются: природа алкоголята и соотношение реагентов в растворе, рН раствора (природа и концентрация электролита), время гелеобразования, температура и давление, влажность и атмосфера среды, условия удаления растворителей (сушка). Варьируя эти параметры, можно получить материалы разного вида – порошки, грануляты и монолиты [19, 20].

В данной работе получены стеклокристаллический материал на основе барийа-люмосиликатной системы (главная кристаллическая фаза – цельзиан) с применением золь-гель метода и композиционные материалы на его основе. Работа выполнена в рамках реализации комплексного направления 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [21].

## Материалы и методы

Для синтеза зольей в качестве исходных компонентов выбрали: тетраэтоксисилан (ТЭОС – алкоксид кремния) для ввода стеклообразующего компонента  $\text{SiO}_2$  и водорастворимые соли (в данном случае хлориды, нитраты и ацетаты) для ввода остальных компонентов ( $\text{BaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Требования к солям – высокая растворимость в воде и спиртах и относительно низкая температура термического разложения. Для обеспечения смешиваемости ТЭОС и воды в качестве растворителя выбрали изопропиловый спирт. Катализ осуществляли соляной и азотной кислотами. Растворы готовили в стеклянной химической лабораторной посуде с применением магнитной мешалки типа ММ-5 (ТУ25-11.834). Оценку времени гелеобразования осуществляли визуально методом Айлера – по отклонению мениска в течение 1 мин при наклоне стакана с гелем под углом 45 град. Сушку гелей проводили в сушильном шкафу типа ШС-80-01 СПУ с встроенным терморегулятором с рабочей температурой до 450°C (ТУ9452-010-00141798), кальцинацию и высокотемпературную термообработку – в камерной электрической печи типа СНОЛ 12/16 с воздушной атмосферой (СТ СЭВ 4500), помол – в планетарной мельнице типа РМ-400 фирмы Retsch GmbH (Германия), просев порошков – на рассеивающей машине типа AS 200 control фирмы Retsch GmbH (Германия).

Анализ исследуемых материалов с помощью ДСК проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter фирмы Netzsch. Для исследования применяли тонкодисперсные порошки (сито № 0063), которые помещали в корундовые тигли. Измерения проводили в атмосфере воздуха в режиме постоянного нагрева со скоростью 10°C/мин до температуры 1300–1550°C. В качестве эталона использовали пустой тигель. Полученные кривые ДТА и ТГ проанализировали и оценили характерные температуры с точностью до  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Анализ микроструктуры материалов проводили на микрозондовом комплексе на базе растрового (сканирующего) электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV и Quanta 3D FEG. Обработка результатов произведена при помощи профессионального лицензионного программного обеспечения SEM Control User Interface.

Плотность исследуемых материалов определяли методом гидростатического взвешивания, который основан на законе Архимеда и сводится к определению объема жидкости (воды), вытесненной образцом материала.

Термогравиметрические испытания проводили по методике, разработанной во ФГУП «ВИАМ», в электропечи СНОЛ 12/16 в атмосфере воздуха.

## Результаты и обсуждение

Поскольку важной характеристикой золя является его относительно высокая устойчивость, т. е. способность сохранять свою гомогенность и подвижность в течение некоторого промежутка времени, то значительное внимание уделяли изучению влияния природы прекурсора щелочноземельного металла на характер поведения раствора. Для синтеза золя в барийалюмосиликатной системе (BAS) изучали влияние нитрата бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ацетата бария  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и двухводного хлорида бария  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Критерием потери устойчивости служили такие признаки, как выпадение осадка и появление видимой границы расслоения жидкостей. Соль азотнокислого бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  плохо растворима в воде. После приготовления насыщенного раствора нитрата бария, а затем дальнейшего осуществления технологической схемы с азотной кислотой, при добавлении последней выпадает обильный осадок белого цвета, который растворяется только в большом количестве раствора винной кислоты. Наилучшую растворимость из всех неорганических солей бария имеет  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Но из практики золь-гель синтеза известно, что в качестве прекурсоров целесообразно использовать металлоорганические соединения. В данном случае большую роль играет тип алкильного радикала, поскольку металлоорганические соединения имеют разную скорость гидролиза, которая увеличивается в ряду  $\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3$ . Поэтому часто в раствор вводят активные металлы через соединения с большей R-группой. С другой стороны, процесс гидролиза и поликонденсации может замедляться вследствие влияния стерического фактора. Исходя из этого, в данной работе использовали также ацетат бария как источник  $\text{BaO}$ .

Исследование показало, что при применении в качестве прекурсоров  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  осадок не выпадает, растворы отличаются прозрачностью. Параллельно выявлено, что одним из факторов, влияющих на степень гомогенности раствора на молекулярном уровне, является последовательность смешения реагентов и временной фактор: установлена необходимость первоочередного добавления воды к растворам по отношению к спирту. В процессе гелеобразования золи теряли свою прозрачность, а образующиеся гели имели светопропускание 2–10% – при длине волны 400 нм, а при длине волны 600 нм: 4–20%. За светопропусканием наблюдали и во время стабилизации гелей. Выявлено, что значительные потери прозрачности происходят во время гелеобразования, что связано с протеканием реакций поликонденсации и формированием структуры будущего материала. После образования плотного стабильного геля светопропускание перестает изменяться.

В процессе проведения исследований установлено, что сушку целесообразно проводить сначала при 70°C, а далее – при 100°C. Высушенный гель представляет собой светло-серый порошок. Необходимо исключить в первые часы сушки повышение температуры >70–75°C, поскольку в геле могут образовываться включения коричневого цвета. Причиной этому служит тот факт, что происходит частичное «остекловывание» геля до того, как из геля успевают удалиться органические остатки. На рис. 1 и 2 представлены микрофотографии и внешний вид высушенного геля. Видно, что структура порошка представлена образующимися в результате коагуляции агломератами.

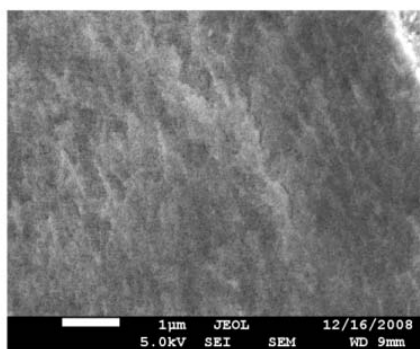
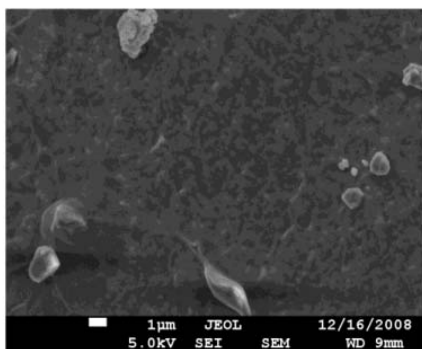


Рис. 1. Микроструктура высушенного геля

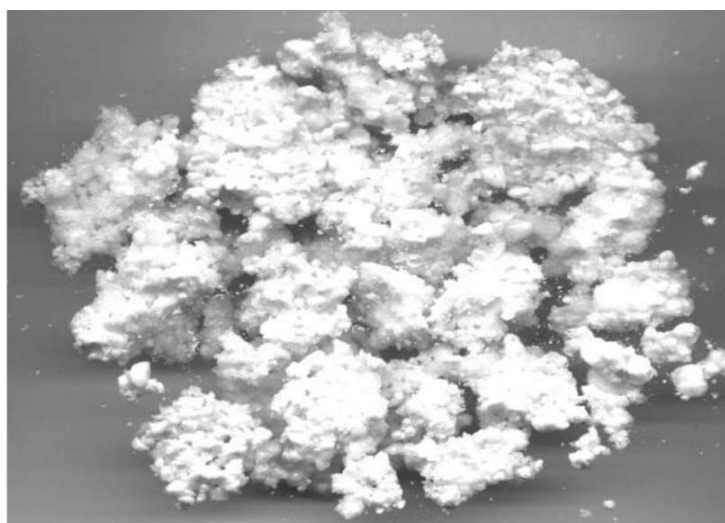


Рис. 2. Внешний вид порошка высушенного геля

Для выбора режима термообработки (кальцинации) с целью удаления из полученного порошка высушенного геля химически связанной воды и завершения химических процессов с участием неорганических солей, проведен ДСК анализ, результаты которого представлены на рис. 3.

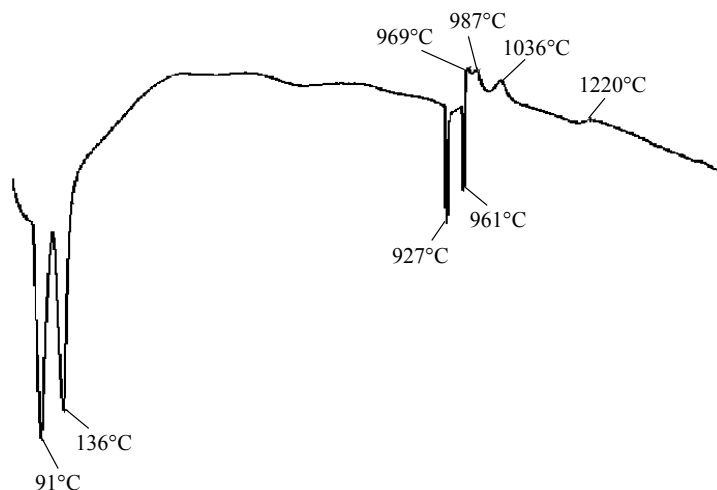


Рис. 3. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для высушенного геля барийалюмосиликатного состава

В интервале температур 80–140°C наблюдаются два эндотермических эффекта, что связано с протеканием процессов удаления с развитой внутренней поверхности геля химически связанной воды (главным образом ОН-групп) и избытка растворителя. Эндотермические эффекты при температурах 927 и 961°C соответствуют процессам разложения хлоридов. Кальцинацию следует проводить при температуре >960°C, но ниже температуры начала кристаллизации, которая составляет 1015°C.

Последовательность образования основных кристаллических фаз, возникающих в процессе термической обработки кальцинированных гелей, изучали посредством рентгенофазового анализа. Порошки кальцинированных гелей подвергали термообработке в интервале температур 1100–1550°C с шагом 100°C. Анализ РФА показал, что на первых этапах термообработки образуется гексагональная модификация алюмосиликата бария  $BaAl_2Si_2O_8$ . Первые следы моноклинного цельзиана, согласно РФА анализу, появляются при температуре ~1450°C, однако пики имеют малую интенсивность и очень размыты. Заметная кристаллизация моноклинной формы цельзиана начинается при температуре термообработки >1500°C. После термической обработки порошка при температуре 1550°C фазовый состав меняется. Наряду с алюмосиликатом бария образуется



моноклинный целезиан, однако при этом интенсивность кристаллизации первого остается на высоком уровне. На рис. 4 представлена зависимость интенсивности кристаллизации указанных кристаллических фаз от температуры.

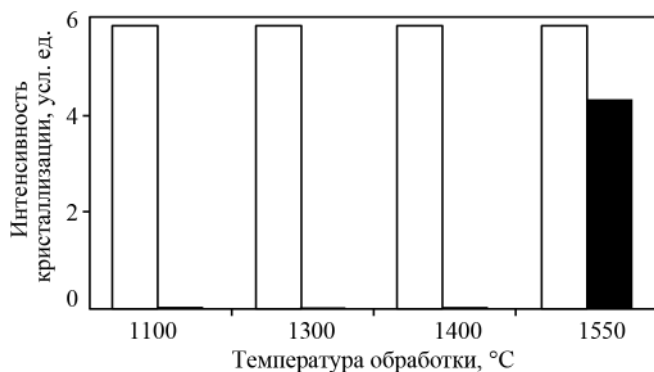


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности кристаллизации порошков в системе BAS: □ – гексагональный  $BaAl_2Si_2O_8$ ; ■ – моноклинный целезиан

Для изучения свойств стеклокристаллического материала на основе системы BAS из предварительно измельченных на планетарной мельнице стеклокристаллических порошков получены монолитные образцы методом полусухого прессования с последующим спеканием в печи в воздушной атмосфере. Микроструктура спеченных образцов представлена на рис. 5. Видно, что образцы имеют однородную структуру с размером частиц не более 3 мкм. Однако спеченный материал характеризуется наличием пор. Поэтому дополнительно провели анализ характера распределения пор по размерам и их количественную оценку (рис. 6, табл. 1–2).

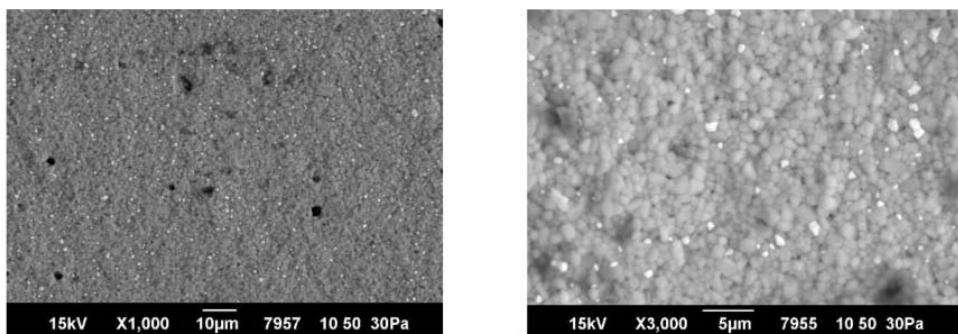


Рис. 5. Микроструктура спеченных образцов барийалюмосиликатного состава

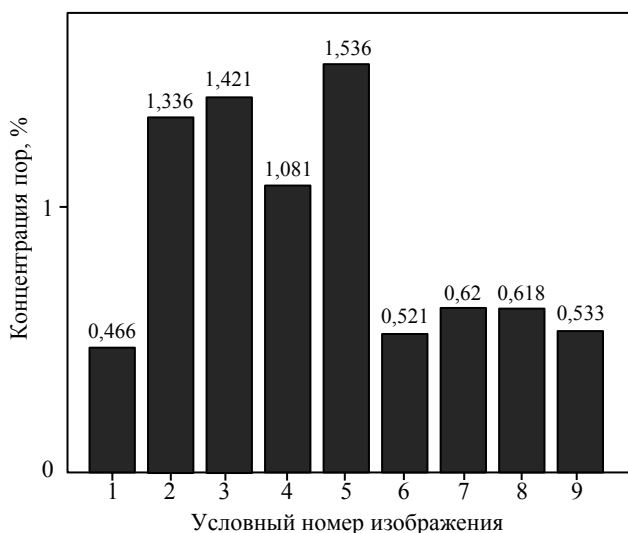


Рис. 6. Содержание пор по полям зрения

Таблица 1

**Процентное содержание пор**

Параметр	Значение параметра
Общая концентрация, %	0,9037
Общее количество объектов, шт./мм <sup>2</sup>	41,5084
Минимальная концентрация, %	0,4663
Максимальная концентрация, %	1,5361
Минимальное количество объектов, шт./мм <sup>2</sup>	22,6581
Максимальное количество объектов, шт./мм <sup>2</sup>	82,2844

Таблица 2

**Геометрические характеристики пор**

Параметр	Значение параметра		
	сумма	среднее	отклонение
Площадь объекта, мкм <sup>2</sup>	949,336	2,310	0,1675
Процент по площади анализа	8,131	0,020	0,0014
Максимальный диаметр Фере, мкм	–	1,915	0,0549
Минимальный диаметр Фере, мкм	–	1,329	0,0418
Вытянутость	–	1,52	0,020
Средний диаметр, мкм	–	1,622	0,0475

Для образцов стеклокристаллического материала определены основные физико-механические и термические свойства: плотность 2950–3050 кг/м<sup>3</sup>, термостойкость по режиму 20 ± 1450°C (1 цикл: 5 мин) более 50 циклов, ТКЛР:  $\alpha = (54 - 55) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  в интер-вале температур 100–1450°C, жаростойкость при температуре 1450°C более 50 ч – изменения массы не происходит, прочность при четырехточечном изгибе – до 120–140 МПа.

Из представленных данных видно, что стеклокристаллический материал хорошо спечен и имеет низкую пористость, обладает высокими термическими и механическими свойствами и может рассматриваться как перспективный для применения во многих отраслях промышленности (авиационной и космической технике, машиностроении, химической промышленности и др.).

Поскольку стеклокерамика и стеклокристаллические материалы могут применяться как высокотемпературные матрицы для композиционных материалов, используемых при изготовлении малогабаритных деталей и узлов авиационной и космической техники, общего и специального машиностроения, то в данной работе показана принципиальная возможность создания высокотемпературных композиционных материалов на основе стеклокристаллической матрицы барийалюмосиликатного состава методом горячего прессования.

За рубежом при создании композиционных материалов на основе стеклокристаллических и стеклокерамических матриц широко используют различные типы волокон на основе карбида кремния. Однако в России такие перспективные непрерывные волокна, как карбидокремниевые, до настоящего времени не созданы. Из анализа научно-технических литературных данных выявлено, что достаточно обширную область в высокотемпературном материаловедении занимают работы по созданию стеклокристаллических и стеклокерамических композиционных материалов на основе углеродсодержащих армирующих наполнителей, среди которых непрерывные ленты на основе углеродного волокна марки «Кулон» показывают самую высокую термоокислительную устойчивость и остаются работоспособными на воздухе вплоть до температур 600–650°С при сопоставимой прочности с другими углеродными материалами. Поэтому в данной работе в качестве армирующего наполнителя при получении композиционного материала выбрано углеродное волокно «Кулон» на основе высокомодульных углеродных волокон с высокой степенью графитизации, модифицированных компонентами, повышающими их окислительную стойкость. С другой стороны, применение таких композиционных материалов в области повышенных температур может быть ограничено из-за потери прочностных характеристик и сокращения ресурса работы вследствие окисления армирующего волокна кислородом матрицы. Поэтому в работе также проведены исследования по получению композиционного материала с применением муллитокремнеземистого волокна, поскольку оно характеризуется более высокой окислительной стойкостью и сохранением прочностных характеристик при повышенных температурах.

Далее представлена общая технологическая схема процесса получения композиционного материала (рис. 7).

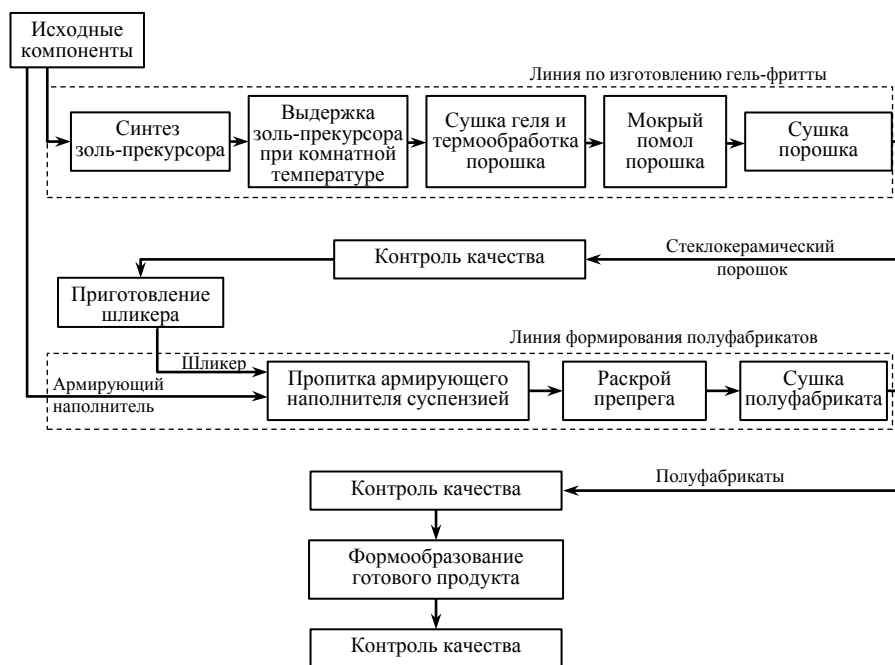


Рис. 7. Технологическая схема получения композиционного материала

При выполнении работы матричный шликер готовили в герметичной полиэтиленовой таре на валковой мельнице в растворе изопропилового спирта и канифольно-скипидарного раствора. Для перемешивания использовали алундовые шары в количестве не более 10% от массы суспензии. Продолжительность перемешивания составляла 5 и 10 ч. Предварительно проводили прока ливание порошков, поскольку в силу развитой поверхности во время хранения они способны впитывать влагу из воздуха. В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) для повышения вязкости шликера и устойчивости системы к оседанию частиц применяли раствор марки КСР-24 с плотностью ниже плотности порошка. Раствор марки КСР-24 обладает хорошей смачивающей способностью и образует на частичках порошка ПАВ-оболочки, адсорбированные на поверхности, что препятствует их агрегации. Таким образом, система представляет собой некую дисперсию, в которой статически равномерно распределены частицы порошка, отличающиеся по размерам, что должно обеспечивать устойчивость данной системы.

После приготовления шликер подвергали так называемой стабилизации – механическому перемешиванию без мелющих тел в течение 2 ч. Стабилизация шликера приводит к достижению постоянства вязкости,

удалению захваченного при его приготовлении воздуха, к разрушению агрегатов частиц, несущих в своем объеме заполненные средой поры. По результатам проведенного исследования зависимости вязкости и устойчивости шликера от дисперсности стеклокристаллического порошка, состава и условий перемешивания определены следующие технологические параметры приготовления шликера матричного состава: объем КСР-24 составляет 20% от объема спирта, мелющие тела – 10% от массы суспензии, продолжительность перемешивания 5 ч, стабилизация шликера – в течение 2 ч.

Препег изготавливали путем пропитки армирующего наполнителя суспензией (шликером). Получение модельных образцов осуществляли методом послойной выкладки полуфабриката на основе монослоев ленточного препрега. При этом следует отметить, что анизотропия структуры может достигаться созданием различной укладки слоев (под разными углами по отношению слоев друг к другу: послойно с углами 90 град при равновесной ортотропной структуре и послойно с углами 0 град). При этом степень равновесности системы определяется соотношением слоев при том или ином способе их укладки. Ранее установлено, что композиционный материал, полученный армированием перекрестно уложенных слоев волокон  $[0^\circ/90^\circ]$ , имел более низкие прочность и модуль упругости, составляющие 65–75% от величин, характерных для однонаправленного материала  $[0^\circ]$ . При переходе от схемы армирования  $[0^\circ]$  к схеме армирования  $[0^\circ/90^\circ]$  также наблюдается снижение ударной вязкости материала на 30–40%. Это обусловлено тем, что при укладке волокон под разными углами прикладываемая нагрузка вследствие затруднений распределяется неравномерно. Поэтому при проведении данной работы при получении модельных образцов стеклокерамического композиционного материала использовали схему армирования  $[0^\circ]$ . Содержание армирующего наполнителя составляло 30 и 40% (объемн.).

Процесс горячего формообразования проводили на горячем высокотемпературном прессе FCT HPW S8401 фирмы FCT Systeme GmbH (Германия). С целью увеличения производительности процесса применяли многогнездные графитовые пресс-формы, что позволяет изготавливать несколько изделий одинаковой формы и размера. Перед загрузкой в пресс-форму образцов полуфабрикатов все формообразующие поверхности покрывали слоем высокодисперсного порошка нитрида бора для предотвращения адгезии матрицы на стенках формы при высоких температурах. Горячее прессование проводили при температуре 1200–1300°C.

При изучении свойств полученных композиционных материалов установлено, что давления прессования 30 МПа недостаточно для формирования плотной структуры материала с минимальной открытой пористостью.

Даже при содержании армирующего наполнителя 30% (объемн.), независимо от температуры спекания, значения плотности не поднимаются  $>1900 \text{ кг/м}^3$ , пористость остается на уровне 15–18%. Наиболее высокую плотность имеют образцы с содержанием армирующего наполнителя 40% (объемн.), полученные при температуре  $1300^\circ\text{C}$  – плотность композиционных материалов составляет 2400–2440 и 2100–2200  $\text{кг/м}^3$  для образцов с углеродным и муллитокремнеземистым волокном соответственно.

По результатам изучения механических свойств установлено, что при сопоставимых технологических параметрах процесса горячего прессования прочность материалов с содержанием армирующего наполнителя 30% (объемн.) ниже прочности материалов с содержанием последнего в количестве 40% (объемн.). Это объясняется тем, что в первом случае прилагаемая нагрузка в большей степени перераспределяется на материал матрицы. Самую высокую прочность имеют образцы с соотношением матрица/волокно 60:40% (объемн.), полученные при температуре прессования  $1300^\circ\text{C}$ : 350–390 и 420–450 МПа для образцов с углеродным и муллитокремнеземистым волокном соответственно.

По сравнению с композиционным материалом, армированным муллитокремнеземистым волокном, композит, армированный углеродной лентой, характеризуется более низкими значениями термостойкости (режим  $20 \rightleftharpoons 1450^\circ\text{C}$ , 1 цикл: 5 мин) – не более 30 циклов. Это объясняется деструкцией армирующего наполнителя в процессе многократного воздействий высоких температур и, как следствие, возникновением напряжений в материале матрицы. Композиционный материал на основе стеклокерамической матрицы с муллитокремнеземистым волокном выдерживает ~50 циклов, а также стабилен в процессе длительной выдержки при температурах до  $1450^\circ\text{C}$ . Как показали результаты исследований, температурная устойчивость композиционного материала с углеродным волокном значительно ниже, поскольку при повышенных температурах идет выгорание волокон. Особенно ярко это выражено для образцов композиционного материала, полученных при давлении прессования 30 МПа и температуре  $1200^\circ\text{C}$ , поскольку вследствие наличия открытой пористости повышается диффузия кислорода к поверхности раздела фаз.

### Заключение

Таким образом, по результатам комплексных исследований показана перспективность применения стеклокристаллических материалов алюмосиликатных систем, в частности системы  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , в качестве матрицы высокотемпературных композиционных материалов. Установлено, что комплексом высоких механических и термических характеристик обладают материалы, армированные муллитокремнеземистым

волоконном. Возможно, повышение термических свойств композиционных материалов с углеродным армирующим наполнителем может быть достигнуто путем нанесения межфазного покрытия на волокно, которое будет препятствовать процессу окисления и деструкции последнего.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. SiON low dielectric constant ceramic nanocomposite: pat. 5677252 US; publ. 14.10.91.
2. Modified cordierite glass ceramic composite: pat. 4711860 US; publ. 08.12.87.
3. Chin R.E., Haun M.J., Kim C.Y., Rice D.B. Microstructures and properties of 3 composites of alumina, mullite and monoclinic  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  // Journal of the American Ceramic Society. 2000. Vol. 83. Issue 11. P. 2668–2672.
4. 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.
5. 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.
6. Чайникова А.С., Орлова Л.А., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.С. Функциональные композиты на основе стекло/стеклокристаллических матриц и дискретных наполнителей: свойства и области применения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 52–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-52-58.
7. Чайникова А.С., Орлова Л.А., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.С. Дисперсно-проченные композиты на основе стекло/стеклокристаллических матриц: свойства и области применения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 45–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-45-54.
8. Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Щеголева Н.Е., Наумова А.С., Гапонов Б.Н. Стеклокерамический композиционный материал // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 368–372.
9. Христов Ц.И. Золь-гель технология силикатных материалов. М.: РХТУ, 1995. 232 с.
10. Dislich H. Sol-gel: science, processes and products // J. Non-Cryst. Solids. 1986. Vol. 80. P. 115–116.
11. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Харьков: БИ, 1997. 144 с.
12. Андрианов Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов // Стекло и керамика. 2003. №10. С. 17–22.

13. Winter W. Characterization of  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  gels during heat – treatment // *J. Mat. Science*. 1996. Vol. 31. P. 3087–3094.
14. Feng Ye, Gu J.C., Zhou Y., Iwasa M. Synthesis of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass-ceramic by a sol-gel method and the fabrication of  $\text{SiCpl} / \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  composites // *J. of European Cer. Soc.* 2003. Vol. 23. P. 2203–2209.
15. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенко Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н. Функционально градиентный композиционный материал  $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3)$ , полученный с применением золь-гель метода // *Композиты и наноструктуры*. 2011. №4. С. 52–64.
16. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Уварова Н.Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №2. С. 22–25.
17. Лебедева Ю.Е., Гращенко Д.В., Попович Н.В., Орлова Л.А., Чайникова А.С. Разработка и исследование термостабильных покрытий, полученных золь-гель методом в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , для  $\text{SiC}$ -содержащих материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2013. №12. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.10.2016).
18. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе  $\text{SiC}$  // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2013. №2. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.10.2016).
19. Dislich H. History and principles of the sol-gel process and some multicomponent oxide coating // *J. of Non-Crystalline Solids*. 1982. Vol. 48. P. 11–16.
20. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига, 2004. 208 с.
21. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.