
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Государственный научный центр Российской Федерации



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

**VI Всероссийская научно-техническая конференция
«Высокотемпературные керамические композиционные
материалы и защитные покрытия»**

Материалы конференции

13 декабря 2024 г.

Электронное издание

Москва

2024

УДК 666.3/.7

ББК 35.41+30.36

В93

Редакционная коллегия:

А.С. Чайникова, к.т.н., начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»; А.А. Шавнев, к.т.н., заместитель начальника НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»

В93 Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия:

материалы VI Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 13 декабря 2024 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2024. – 142 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-98-2. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- современные методы получения керамических композиционных материалов и защитных покрытий, применение аддитивных технологий для изготовления керамических изделий;
- исследование физико-химических взаимодействий керамических матриц с армирующими наполнителями, керамических покрытий
- с подложками различной природы, зависимостей между механическими свойствами композиционных материалов, их микроструктурой и фазовым составом;
- способы повышения рабочих характеристик керамических композиционных материалов и покрытий путем применения инновационных технологических подходов.

УДК 666.3/.7

ББК 35.41+30.36

Организационный комитет

(НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Председатель:

А.С. Чайникова – к.т.н., начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»

Заместитель председателя:

А.А. Шавнев – к.т.н., заместитель начальника НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»

Члены организационного комитета:

В.М. Кучерак – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

М.Л. Ваганова – к.х.н., начальник лаборатории № 613 «Лаборатория керамических композиционных материалов, антиокислительных покрытий и жаростойких эмалей»;

Н.Е. Щеголева – к.т.н., начальник сектора лаборатории № 626 «Конструкционные, функциональные материалы и теплозащита для гиперзвуковых технологий»;

Л.В. Прохорова – начальник отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

И.Ю. Смирнова – заместитель начальника отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.С. Трушин – начальник сектора отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.В. Жунаев – ведущий специалист отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность».

СОДЕРЖАНИЕ

Численное моделирование ударно-нагруженных керамических композитов, полученных аддитивным способом6

к.ф.-м.н. М.В. Коробенков, Г.Г. Ляхов

Импортонезависимость при создании прирабатываемых теплозащитных покрытий20

Г.Р. Шулаев, М.Е. Кузнецов

Анализ термобарьерных плазменных покрытий на основе оксида циркония39

к.т.н. Д.И. Комлев, д.т.н. В.И. Калита, к.т.н. Д.И. Комлев, к.т.н. А.А. Радюк

Защитные технологические покрытия для защиты сплавов при термомеханической обработке49

к.т.н. В.С. Патрушева, С.В. Гаврилов, О.В. Куликова, Т.И. Янсон, А.Б. Агарков, В.Г. Лепщиков

Использование спекания в технологии получения крупноформатных корундовых огнеупоров повышенной плотности72

к.т.н. К.И. Иконников, А.М. Поскотинова, д.т.н. Б.Л. Красный, А.Л. Галганова, к.т.н. Д.И. Вершинин, О.И. Родимов, к.ф.-м.н. Д.Д. Бернт, А.С. Сизова

Оптимизация условий газофазного пироосаждения кремния и углерода на сферолизированный графит89

к.х.н. М.А. Хасков, к.х.н. М.А. Хасков, В.А. Наумова, к.т.н. А.Р. Караева, д.х.н. В.З. Мордкович

Механизмы холодного спекания и роста зерен керамики на примере ZnO и BaTiO₃104

М.В. Корнюшин, к.х.н. А.А. Холодкова, к.т.н. С.А. Першиков, к.т.н. А.В. Смирнов

Вибролитые карбидкремниевые материалы115

О.Д. Пашков, В.А. Овечкина, М.А. Покровский, д.т.н. А.Л. Юрков

Оптимизация состава и структуры многослойного металл-керамического композиционного материала122

Б.Ю. Кузнецов, Г.Н. Головкин, Д.М. Ткаленко, В.А. Прокофьев

УДК 539.4

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНО-НАГРУЖЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АДДИТИВНЫМ СПОСОБОМ

Коробенков Максим Викторович, korobenkovmv@gmail.com, к.ф.-м.н.,
Балтийский Федеральный Университет имени Иммануила Канта, 236041
Калининград, Россия.

Ляхов Герман Геннадьевич, GLyakhov@kantiana.ru, Балтийский
Федеральный Университет имени Иммануила Канта, 236041 Калининград,
Россия.

NUMERICAL MODELING OF IMPACT-LOADED OF CERAMIC COMPOSITES PRODUCED BY ADDITIVE METHOD

Korobenkov Maksim Viktorovich, korobenkovmv@gmail.com, PhD, Immanuel
Kant Baltic Federal University, 236041 Kaliningrad, Russia.

Lyahov German Gennadievich, GLyakhov@kantiana.ru, Immanuel Kant Baltic
Federal University, 236041 Kaliningrad, Russia.

Аннотация: В работе представлены результаты численного моделирования накопления повреждений и разрушения керамических композитов ZrO_2 -20% Al_2O_3 . Задача решалась конечно-разностной схемой, реализованной в программе Ansys/AUTODYN. При разработке физико-математической модели использован многоуровневый подход вычислительной механики материалов. Данная методология может быть использована при прогнозировании поведения хрупких структурно-неоднородных композитов, работающих в условиях ударно-волновых нагрузок.

Annotation: The paper presents the results of numerical modelling of damage accumulation and fracture of ZrO_2 -20% Al_2O_3 ceramic composites. The problem was solved by finite-difference scheme implemented in

Ansys/AUTODYN programme. A multilevel approach of computational mechanics of materials was used to develop the physical and mathematical model. This methodology can be used in predicting the behaviour of brittle structurally inhomogeneous composites operating under shock-wave loading conditions.

Ключевые слова: керамические композиты, ударно-волновое нагружение, аддитивные технологии, вычислительная механика, эффективные характеристики

Keywords: ceramic composites, shock-wave loading, additive technologies, computational mechanics, effective characteristics

ВВЕДЕНИЕ

Композиты с керамической матрицей, состоящие из одного или нескольких армирующих элементов, таких как волокна, усы, углеродные нанотрубки (УНТ), графен, частицы и вторые полимеры или металлическая фаза в керамической матрице [1], обладают превосходной прочностью и износостойкостью, хорошей вязкостью разрушения, высокотемпературной стабильностью и превосходной термостойкостью. Одним из наиболее известных и активно изучаемых классов функциональных керамических композитов с трансформационным упрочнением являются композиты на основе систем оксида алюминия и диоксида циркония, относятся к классу функциональных материалов, характеризующихся не только прочностными свойствами, но и химической и термической стабильностью. Они используются не только в машиностроении в качестве конструкционных материалов [2] для

изготовления режущего инструмента и изнашиваемых деталей, но и в медицине (особенно в ортопедических протезах). Уникальные механические и физические свойства таких композитов делают этот класс материалов крайне необходимым для применения в аэрокосмической и оборонной промышленности [3], автомобилестроении и энергетике [4], электронике и электротехнике и химической и биомедицинской промышленности [5].

Традиционные технологии производства (формование заготовок в пресс-формах, шликерное литье под давлением и др.) керамических материалов ограничены геометрией формы и ограничены действующей номенклатурой на готовые изделия. При этом прогнозируемый спрос мирового рынка на такие материалы вырастет с 8.1 млрд долларов США до 20.7 долларов США к 2026 году, темпы роста от года к году составляют 19%, на аэрокосмическую отрасль приходится порядка 36,6% всего производства керамических композитов. Удовлетворить растущий спрос рынка и расширить номенклатуру готовых сложнопрофильных изделий, с контролируемыми (стабильными) функциональными характеристиками, задаваемыми на предварительной стадии технологического цикла производства, в настоящее время невозможно без внедрения аддитивных технологий. В последние годы были получены значимые научные результаты в области однокомпонентных и многокомпонентных керамических материалов для аддитивных технологий [6].

Повышенный интерес к керамическим композитам систем $ZrO_2-Al_2O_3$ с различными стехиометрическими соотношениями в первую очередь связан с их высокими прочностными характеристиками в условиях статических и динамических нагрузок [7], повышенной трещиностойкостью. Это связано с особенностями стабилизации диоксида циркония в высокотемпературной тетрагональной фазе (при добавлении небольших примесей оксидов Y_2O_3 ,

MgO и CeO). Под действием растягивающих напряжений (порядка 12,5 ГПа) тетрагональная фаза диоксида циркония претерпевает мартенситный фазовый переход в моноклинную $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ с увеличением объема на 4% [8]. Фазовый переход сопровождается развитием объемных деформаций и локальной релаксацией напряжений, которые способствуют закрытию краев образующихся трещин и схлопыванию пор (на границах гетерогенных фаз и микроконцентраторов напряжений), тем самым уменьшая интенсивность концентраторов напряжений вблизи дефектов, при сохранении уровня внешней нагрузки. Данный эффект получил название трансформационное упрочнение [9].

Поведение композитов с трансформационным упрочнением, полученных аддитивным способом, при ударных (высокоэнергетических) воздействиях в настоящее время изучается в основном экспериментальными методами в экспериментах по ударно-волновому нагружению [7] и основана на регистрации и последующем анализе полных волновых профилей [10]. При этом экспериментально оценить особенности протекания деформаций, фазовых превращений, развития повреждений и разрушения материалов, а также влияние внутренней структуры композита и ее трансформацию, в условиях ударно-волновых нагрузок, не представляется возможным.

Предсказание поведения ударно-нагруженных керамических композитов является актуальной задачей, которая может быть решена с позиции вычислительной мезомеханики. В соответствии с поставленной задачей был разработан подход прогнозирования свойств композита с трансформационно-упрочненной матрицей системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которой структура материала задается в явном виде на мезоскопическом уровне, а свойства отдельных фаз задаются численно в моделях поведения материалов по результатам обработки ударно-волновых экспериментов.

Данный подход позволяет создать предпосылки для проектирования свойств керамических композитов с использованием аддитивных технологий, для создания функциональных систем, работающих в условиях высокоскоростных нагрузок.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данном исследовании для прогнозирования быстропротекающего поведения керамических композитов был использован численный подход вычислительной механики материалов в Лагранжевых координатах [11], использующий конечно-разностную схему решения дифференциальных уравнений, реализованной в программе Ansys/AUTODYN. Данный подход активно используется для решения задач динамического поведения материалов [12], в том числе и динамику разрушения, и основан на сведении дифференциальных уравнений, решение которых имеет континуальный характер, к конечной системе уравнений, решение которых принципиально возможно на вычислительных машинах при правильном выборе шага интегрирования с учетом задаваемой погрешности измерения. Данная методика используется не только для анализа механической реакции материалов, используя сложные реологические модели, но и для описания динамических процессов, в том числе хрупкого поведения, связанного с накоплением микрповреждений на различных масштабных уровнях [13]. Для объяснения хрупкого неупругого поведения материалов дополнительно необходимо брать в расчет несвязанные законы течения, учитывающие взаимосвязь между объемными и сдвиговыми деформациями, а также характер неупругой реакции на значения локальных давлений. При этом экспериментальными методами невозможно добиться взаимосвязи между параметрами разрушения и скоростью деформации в локальной области внутри материала и, как правило, основаны на усредненных значениях по всему образцу, при этом

индивидуальные значения скоростей деформации могут значительно отличаться от средних значений.

В рамках выбранного подхода была разработана геометрическая модель репрезентативной ячейки из ZrO_2 , содержащей стохастическую систему частиц Al_2O_3 , показанных на рисунке 1. Объемная доля включений составляла 20%. Расчетная область имеет размеры $1 \times 1 \times 1$ мм, включения имеют размеры приблизительно 250 мкм, имеют форму икосаэдра и распределены в объеме матрицы. При построении моделей учитывались данные о структуре композитов, полученных по аддитивным технологиям [6, 7].

В начальный момент времени в нагружаемой области отсутствуют деформации и напряжения, скорость равна нулю, температура = $293,15^\circ K$. Нагружение расчетной области определяется граничными условиями - на поверхности задана скорость материальных частиц, направленная внутрь образца.

Структурированный репрезентативный объем, испытывающий ударную нагрузку, в Лагранжевой системе отсчета описывается уравнениями сохранения массы, импульса и энергии.

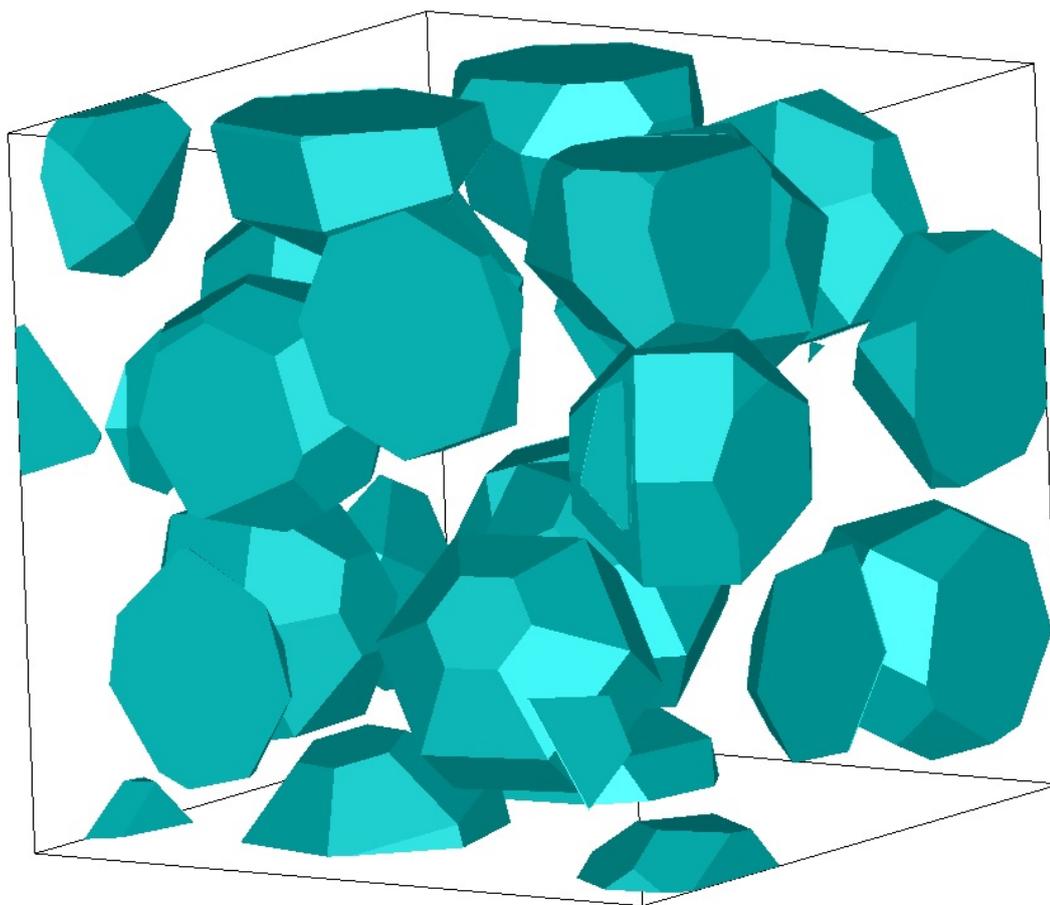


Рис. 1 – Репрезентативная модель распределение включений Al_2O_3 внутри расчетной ячейки

Компоненты тензоров скорости неупругой деформации представлены в виде компонент, связанных с дислокационными механизмами пластичности и механически активируемыми механизмами мартенситных фазовых превращений, учитывающими дилатансию, вызванную только увеличением объемной неупругой деформацией мартенситного превращения. Предельная деформация в момент разрушения для конкретной среды рассматривается как функция давления и температуры. Текущее значение прочности на сдвиг поврежденного материала определяется с учетом изменения сопротивления сдвигу конденсированной фазы, предложенная авторами в работе [14] по

определению накоплений повреждения и разрушения керамических композитов системы $-Al_2O_3 - 20\%ZrO_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты моделирования динамического поведения композита $ZrO_2-20\%Al_2O_3$ показывают, что скорость эффективной пластической деформации во фронте ударной волны, распространяющейся вглубь представительного объема, локализована в области упрочняющих субмикронных частиц оксида алюминия с матрицей диоксида циркония.

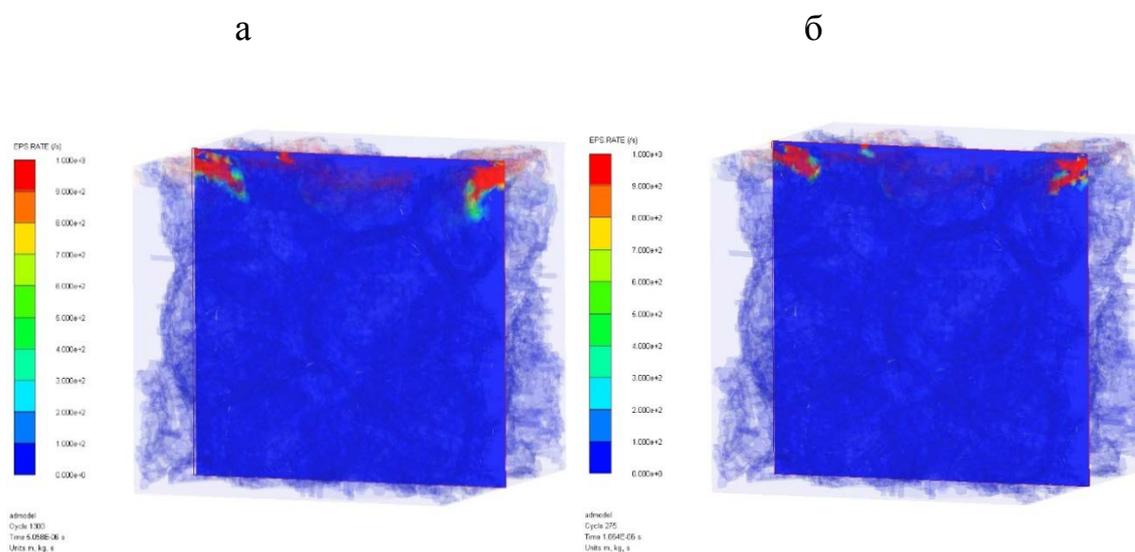


Рис. 2 – Скорость эффективной пластической деформации в композите $ZrO_2-20\%Al_2O_3$ во фронте ударной волны амплитуды 1200 м/с в последовательные интервалы времени: а - 1 мкс; б - 5 мкс.

При прохождении волнового фронта вглубь материала, в областях между армирующими частицами начинают зарождаться трещины, направление которых сохраняется в выбранном временном диапазоне. Для лучшей визуализации скорости эффективной пластической деформации на рисунке 2 представлено сечение по центру образца.

Зависимость удельных работ по разрушению отдельных фаз оксида алюминия и диоксида циркония показаны на рисунках 3а, б. Увеличение

удельной работы разрушения связано с механизмами, препятствующими дальнейшему разрушению репрезентативной ячейки, такими как залечивание микротрещин (за счет вклада мартенситного фазового перехода и соответственно эффекта дилатансии), ветвления и остановки трещины на армирующих частицах и др. При этом отрицательным значениям удельной работы разрушения соответствуют процессы раскрытия трещин, что прослеживается для каждой фазы.

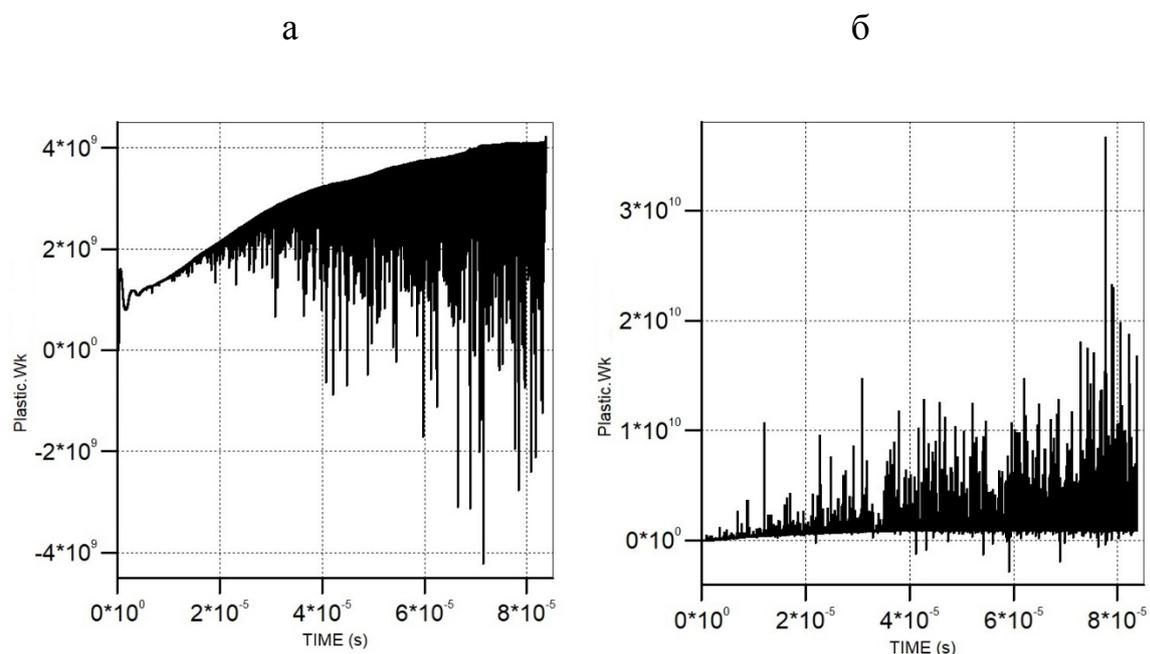


Рис. 3 – Удельная работа по разрушению в композите ZrO_2 -20% Al_2O_3 во фронте ударной волны амплитуды 1200 м/с для фазы: а - ZrO_2 ; б - Al_2O_3 .

Увеличение времени гидростатического сжатия приводит к перераспределению энергии и удельной работы разрушения, при этом наблюдаемые резкие скачки удельной работы связаны с фазовым переходом диоксида циркония из тетрагональной в моноклинную фазу. На начальных этапах прохождения ударного фронта вглубь репрезентативной ячейки, удельная работа разрушения реализуется сначала в материале

упрочняющих частиц. Снижение трещиностойкости связано с интенсивным зарождением микротрещин в объеме армирующих включений, а в дальнейшем в объеме матрицы, в соответствии с модельными концепциями, использованными в данном исследовании. Характер разрушения в этих условиях связан не с увеличением мезоскопического размера трещины, а скорее с объединением множества субмикронных трещин, образующихся в объеме композита. При этом значительная часть энергии расходуется на фазовые переходы, что приводит к эффекту упрочнения таких композитов.

На рисунке 4 показано распределение параметров поврежденности в репрезентативном объеме модели композита $ZrO_2-20\%Al_2O_3$ при сжатии во фронте ударной волны с амплитудой 1200 м/с в последовательные промежутки времени. Локальные повреждения керамической матрицы концентрируются в зоне ударного перехода, при этом увеличение времени гидростатического сжатия не приводит к существенным изменениям размеров и конфигурации поврежденных участков. В области за пределами упругого предшественника в керамической матрице начинают образовываться области микротрещин. Зарождение и развитие трещин в композиционной матрице главным образом происходит на границах упрочняющих частиц. В то время как армирующие частицы полностью разрушаются, керамическая матрица сохраняет свою целостность до тех пор, вплоть до пластической волны разрежения.

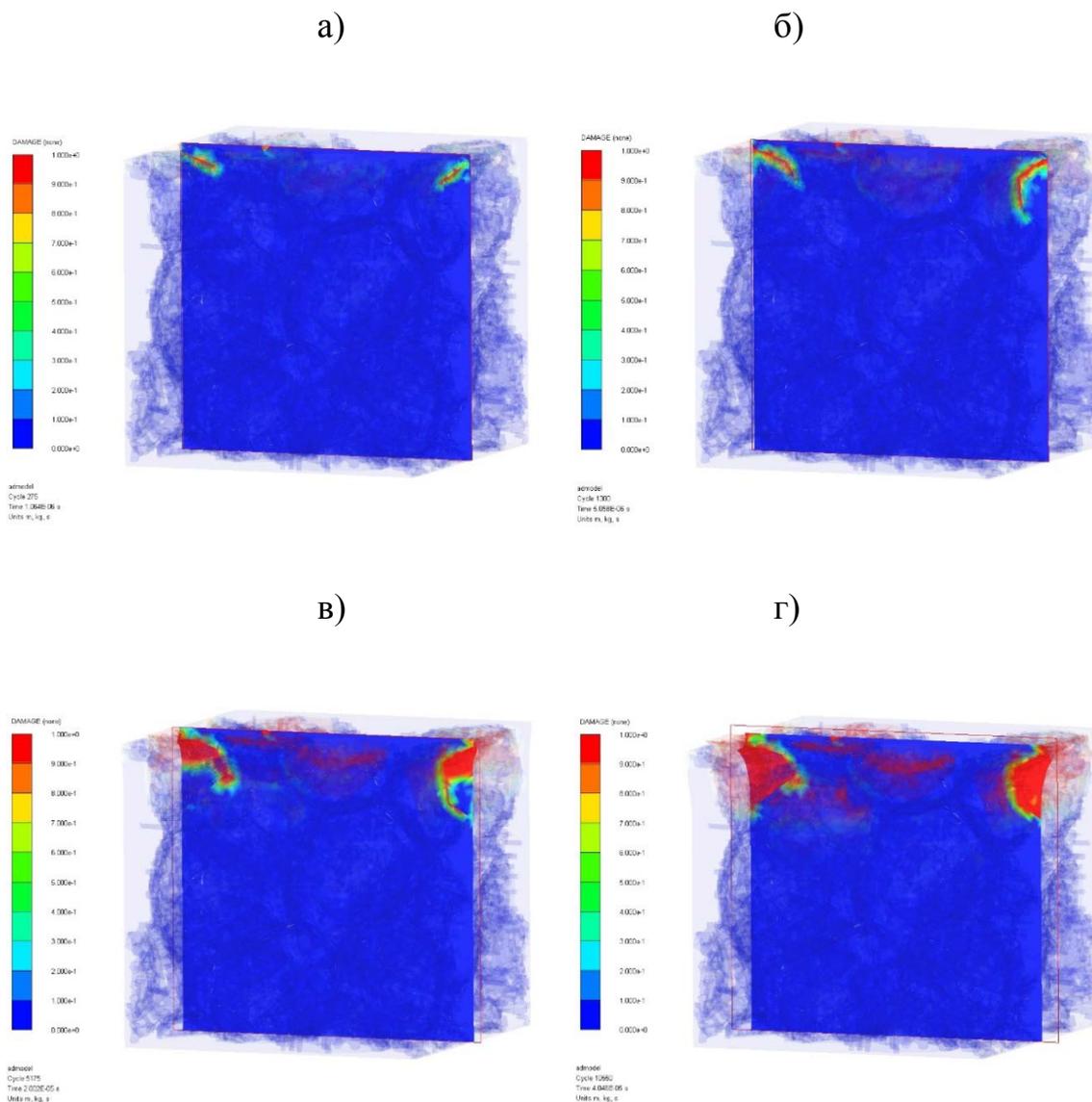


Рис. 4 – Параметр поврежденности в модельном объеме композита ZrO_2 -20% Al_2O_3 при сжатии во фронте ударной волны амплитуды 1200 м/с в последовательные интервалы времени: а - 1 мкс; б - 5 мкс; в - 20 мкс; г - 40 мкс.

Результаты моделирования свидетельствуют о хрупком разрушении армирующих частиц оксида алюминия. При прохождении ударного фронта через репрезентативную ячейку, полностью разрушенные частицы сохраняют свою форму. Для более адекватного описания динамического поведения полностью разрушенных частиц оксида алюминия в диоксид циркониевой матрице требует введение в расчеты дополнительных параметров, для более корректного описания поведения ударно

нагруженных «сыпучих сред», что является задачей для будущих исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты численного моделирования с использованием метода конечных разностей закономерности деформирования и разрушения керамических композитов с трансформационной матрицей системы $ZrO_2 - Al_2O_3$, полученных аддитивным способом, при динамическом нагружении. Прохождение ударного фронта приводит к интенсивному зарождению микротрещин, постепенно развивающимися вначале как в объеме армирующих включений, так и в объеме матрицы. При этом значительная часть энергии расходуется на фазовые переходы, что приводит к эффекту упрочнения таких композитов. Формирование фронтов накопления повреждений и разрушения конденсированной фазы рассматривается на мезоскопическом уровне с позиции удельной работы разрушения, связанной с самоорганизацией структурных фрагментов за фронтом волны разрежения и возникновением мартенситных фазовых превращений в объеме матрицы. При этом упрочняющие частицы приводят к изменению формы локальных повреждений, форма и размер которых особо не изменяется с увеличением гидростатического сжатия. Данный подход моделирования позволит оценить вклад каждого компонента композиционной структуры на общую эффективную работу разрушения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-29-00983.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Binner J. et al. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs—a review // *International Materials Reviews*. 2020. V. 65. № 7 P. 389–444. **Doi:** 10.1080/09506608.2019.1652006
2. Korobnikov M.V., Kulkov S.N. Structure and properties of ZTA composites for joint replacement // *AIP Conf. Proc.* 2017 V. 1882. № 020035. **Doi:** 10.1063/1.5001614.
3. Tang S.F., Hu C.L. Design, Preparation and Properties of Carbon Fiber Reinforced Ultra-High Temperature Ceramic Composites for Aerospace Applications: A Review (Article) // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2017. V. 33. P. 117–130. **Doi:** 10.1016/j.jmst.2016.08.004.
4. Sommers A. et al. Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems—A review // *Applied Thermal Engineering*. 2020. V. 30, № 11-12. P. 1277–1291. **Doi:** 10.1016/j.applthermaleng.2010.02.018.
5. Pietrzykowska E. et al. Biodegradable ceramic matrix composites made from nanocrystalline hydroxyapatite and silk fibers via crymilling and uniaxial pressing // *Materials Letters*. 2021. V. 293. P. 129672. **Doi:** 10.1016/j.matlet.2021.129672.
6. Promakhov V.V., Zhukov A.S., Vorozhtsov A.B., Schults N.A., Kovalchuk S.V., Kozhevnikov S.V., Olisov A.V., Klimenko V.A. Structure and mechanical properties of 3D-printed ceramic specimens // *Russian Physics Journal*. 2019. V. 62. P. 876-881. **Doi:** 10.1007/s11182-019-01790-0.
7. Promakhov V.V., Savinykh A.S., Dubkova Y.A., Shul'ts N.A., Zhukov A.S., Razorenov S.V. The dynamic strength of zro₂-based ceramic materials manufactured by additive technology. // *Technical Physics Letters*. 2019. V. 45, № 10. P. 984–988. **Doi:** 10.1134/S1063785019100122.

8. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83, № 3. P. 461–487. **Doi:** 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x.
9. Basu B., Vleugels J., Van Der Biest O. Transformation behavior of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution // *Mater. Sci. and Eng. A.* 2004. V. 366. P. 338–347. **Doi:** 10.1016/j.msea.2003.08.063.
10. Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М: Янус-К, 1996. 407 с.
11. Skripnyak V. Mechanical behavior of nanostructured and ultrafine-grained materials under shock wave loadings. experimental data and results of computer simulation // *AIP Conference Proceedings.* 2012. V. 1426. P. 965–970. **Doi:** 10.1063/1.3686438.
12. Panteki E., Máca P., Häussler-Combe U. Finite element analysis of dynamic concrete-torebar bond experiments in the push-in configuration // *Int. J. Impact. Eng.* 2017. V. 106. P. 155–170. **Doi:** 10.1016/j.ijimpeng.2017.03.016.
13. Wong T.-f., Baud P. The brittle-ductile transition in porous rock: A review // *J. Struct. Geol.* 2012. V. 44. P. 25–53. **Doi:** 10.1016/j.jsg.2012.07.010.
14. Промахов В.В., Коробенков М.В., Шульц Н.А. и др. Моделирование накопления повреждений и разрушения керамических композитов Al_2O_3 - ZrO_2 , полученных по аддитивным технологиям, при высокоскоростном нагружении // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика.* 2021. № 72. С. 140-157. **Doi:** 10.17223/19988621/72/12.

УДК 621.793

ИМПОРТОНЕЗАВИСИМОСТЬ ПРИ СОЗДАНИИ ПРИРАБАТЫВАЕМЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Шулаев Григорий Романович

АО «ОДК-Пермские моторы», Комсомольский пр-т, 93, к.61, Пермь,

614010, Россия

Shulaev-GR@pmz.ru

Кузнецов Максим Евгеньевич

АО «ОДК-Пермские моторы», Комсомольский пр-т, 93, к.61, Пермь,

614010, Россия

Kuznetsov-ME@pmz.ru

Аннотация. В данной работе представлено, как влияют параметры подачи порошка (положение инжектора и угла подачи) при плазменном напылении на пористость теплозащитного покрытия при использовании порошков Российского производства (аналоги Metco 2460NS). Напыление выполнялось плазменным методом в открытой атмосфере. Представлены результаты сравнительных испытаний: определены благоприятные положения инжекторов и угол подачи порошка при плазменном напылении, для получения большей пористости теплозащитного покрытия. Определена пористость с применением расчета удельной плотности и металлографическим методом.

Ключевые слова: прирабатываемые теплозащитные покрытия, диоксид циркония, плазменное напыление, определение пористости.

IMPORT-INDEPENDENCE IN THE CREATION OF WORKABLE HEAT-PROTECTIVE COATINGS

Shulaev Grigory Romanovich

JSC «UEC-Perm Motors», Komsomolsky avenue, 93, building 61, Perm,
614010, Russia

Shulaev-GR@pmz.ru

Kuznetsov Maxim Evgenievich

JSC «UEC-Perm Motors», Komsomolsky avenue, 93, building 61, Perm,
614010, Russia

Kuznetsov-ME@pmz.ru

Abstract. This paper presents how the powder supply parameters (the position of the injector and the feed angle) during plasma spraying affect the porosity of the heat-protective coating when using Russian-made powders (analogues of Metco 2460NS). Spraying was performed by the plasma method in an open atmosphere. The results of comparative tests are presented: the favorable positions of the injectors and the angle of powder supply during plasma spraying are determined to obtain a greater porosity of the thermal protective coating.

Porosity was determined using specific density calculation and metallographic method.

Keywords: workable heat-protective coatings, zirconium dioxide, plasma spraying, porosity determination.

Введение

При производстве авиадвигателей все чаще применяются уплотнения из металлокерамических и керамических материалов типа металл – твердая смазка или керамика-порообразователь, которые выполняют противоаварийную функцию, не позволяя соприкоснуться деталям ротора и статора, и уменьшают радиальный зазор до минимума, в результате чего повышается КПД двигателя и снижается расход топлива. Сегодня затраты на топливо представляют собой значительную статью расходов. В зависимости от цены на топливо они могут составлять 20 – 50% всех эксплуатационных расходов. Зарубежные исследователи прогнозируют экономию удельного расхода топлива на 0.8 – 1.0% при каждом сокращении радиального зазора на 0.15мм.

Важно также, чтобы уплотнение имело срок эксплуатации, соответствующий графику капитальных ремонтов двигателя. Преимущество плазмонапыленных уплотнительных металлокерамических

и керамических покрытий перед другими срабатываемыми материалами заключается в их приемлемой стоимости и простоте ремонта.

Другой способ создания высокопористой структуры в срабатываемом уплотнении - напыление смеси металлической фазы и полимерного порошка. Полимер напыляется вместе с металлической фазой, но затем выжигается из срабатываемого уплотнения. Конечная структура покрытия на 100% металлическая, но обладает высокой пористостью (компания "Шерригт Гордон Лимитид", "Прагт энд Уитни", "Метко", "Зульцер" и т.д.) [1-3].

В общем случае механизм работы уплотнительного покрытия можно представить следующим образом. При врезании деталей ротора на отдельных участках в уплотнительное покрытие происходит "хрупкое" срезание слоя необходимой толщины и без разогрева сопрягаемых деталей в зоне контакта образуются гарантированные зазоры за счет наличия необходимого количества сухой смазки (графита, нитрида бора, фтористого кальция), хрупкой составляющей сухих остатков связующего и достаточной пористости. В дальнейшем (при выбранных зазорах) сухая смазка (даже при ее уменьшении в процессе эксплуатации) не является определяющей для работоспособности покрытия при воздействии на него газодинамического потока и температур, а условия удовлетворительной сопротивляемости эрозии и самозерозии, а также стойкости к окислению достаточно полно поддерживает двойная металлокерамическая матрица.

Очень важную роль в процессе эксплуатации уплотнительного покрытия играет пористость. Она позволяет снять напряжения при

формировании покрытия как во всем объеме напыленного материала, так и в объеме каждой частицы.

Пористость позволяет компенсировать дополнительные внутренние напряжения, возникающие при температурных расширениях деталей во время работы двигателя, не позволяя разрушаться напыленному слою. Важную роль она играет и в момент срезания покрытия: при недостаточной пористости происходит деформация поверхностного слоя покрытия и повышается температура в зоне контакта.

Экспериментально подобранные оптимальные режимы напыления позволяют формировать уплотнительное покрытие с заданными служебными свойствами, существенно не нарушая заложенной структуры и химического состава материала.

Описание проведенной работы

В рамках работы по импортонезависимости получены два образца порошка $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ с полиэстером Российского производства. Порошки отличаются друг от друга фракцией полиэстера и его температуростойкостью. Подготовлены квадратные образцы. Плазменным методом в открытой атмосфере напылены образцы порошков, для сравнения напылен образец порошком Metco 2460NS. Для увеличения пористости напылены образцы с корректировкой подачи порошка в плазменную струю. На рисунке 1 представлен пример подачи порошка на 3 часа под углом 90° по направлению вращения. Определение пористости по удельной плотности и металлографическим способом.

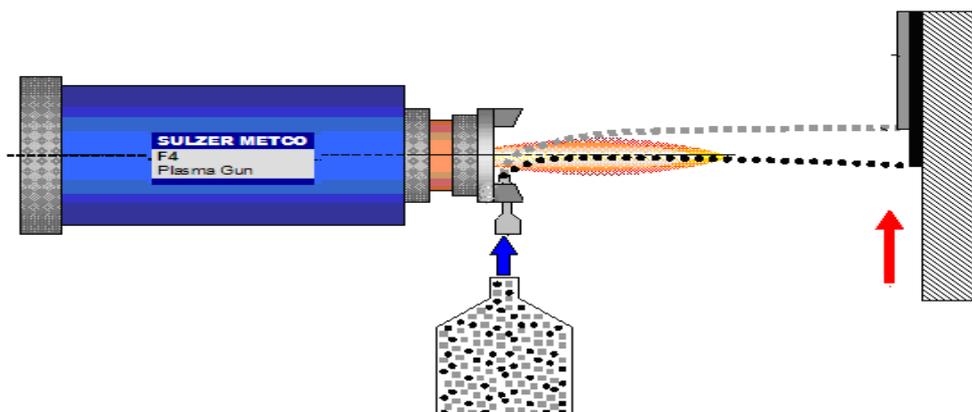


Рисунок 1 – Пример подачи порошка на 3 часа под углом 90° по направлению вращения напыляемых деталей на установке методом плазменного напыления.

Образцы и режимы нанесения покрытия порошка №1:

Образец № 1

Режим напыления

Положение двух инжекторов подачи порошка **12 и 6 часов (подача 90°)**

Образец № 2:

Режим напыления

Положение двух инжекторов подачи порошка **1:30 и 4:30 часов по направлению вращения (подача 90°)**

Образец № 3:

Режим напыления

Положение двух инжекторов подачи порошка **1:30 и 4:30 часов по направлению вращения (подача 105°)**

Образец №4:

Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия

Режим напыления

Положение инжектора подачи порошка **3 часа по направлению вращения (подача 90°)**

Образцы и режимы нанесения покрытия порошка №2:

Образец № 5:

Режим напыления

Положение двух инжекторов подачи порошка **12 и 6 часов (подача 90°)**

Образец и режим нанесения Metco 2460NS:

Образец № 6:

Режим напыления

Положение двух инжекторов подачи порошка **12 и 6 часов (подача 90°)**

Внешний вид напыленных образцов

Внешний вид образцов приведён на рисунке 2.

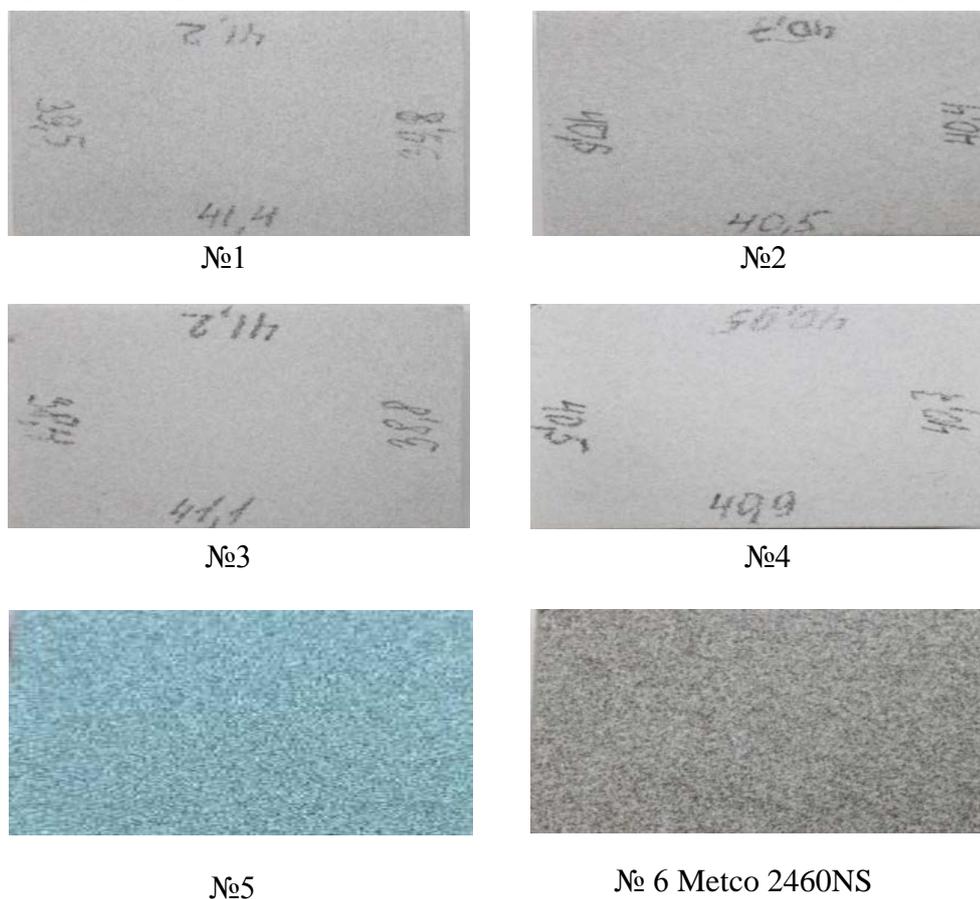


Рисунок 2 – Внешний вид напылённых покрытий на исследуемых образцах

Определение пористости с применением расчета удельной плотности

Удельная плотность покрытия вычислялась, как отношение изменения массы образца к объему нанесенного покрытия. Зная удельные плотности образцов вычисляем расчетное значение пористости. Удельная плотность и расчетная пористость напыленных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Расчетная пористость определенная по удельной плотности.

№ образца	Удельная плотность, г/см ³	Расчетное значение пористости, %
1	5,079	8
2	5,065	10
3	4,177	21
4	4,288	19,5
5	3,17	36
6 Metco 2460	3,94	24

Зависимость уменьшения удельной плотности на $0,1 \text{ г/см}^3$ увеличивается пористость на 1,5%.

Предлагаемая методика позволяет прогнозировать значение пористости, что способствует оптимизации временных затрат и даёт возможность исключить образцы, не соответствующие требуемым параметрам пористости, без проведения металлографического анализа.

Металлографическое исследование образцов

Металлографическое исследование показало следующее:

- толщины покрытий на образцах приведены в таблице №2;
- Результаты замеров пористости покрытия в типичных участках приведены в таблице 2. На рисунках 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 приведен вид покрытия на микрошлифе с замером толщины слоя и значениями пористости в данном участке.

Таблица 2. Значения пористости и толщины покрытий.

№ образца	Толщина керамики, мкм	Значение пористости на трех участках, %	Среднее арифметическое значение пористости полученные металлографическими исследованиями, %
1	265-284	8,14; 9,04; 6,75	7,98
2	249-271	9,91; 9,67; 8,86	9,48
3	206-235	14,7; 22,3; 20,5	19,17
4	214-224	10,3; 15,2; 13,4	12,97
5	391-435	30,6; 30,9; 30,4	30,63
6 Metco 2460NS	644-670	22,4; 24,1; 25,6	24,03

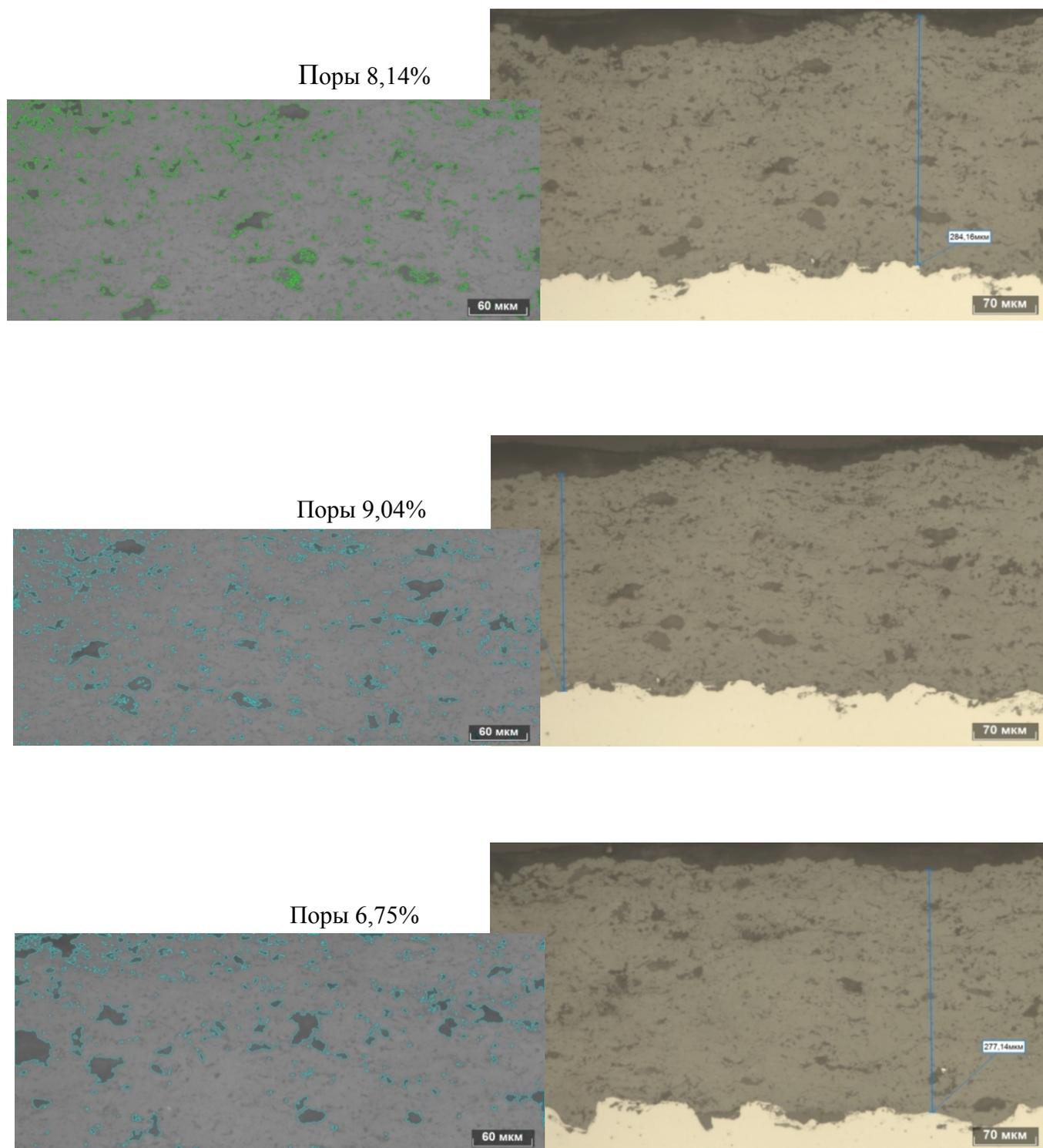


Рисунок 3 – Вид покрытия и результаты замеров пористости на образце №1.
Положение двух инжекторов подачи порошка на 12 и 6 часов (подача 90°).

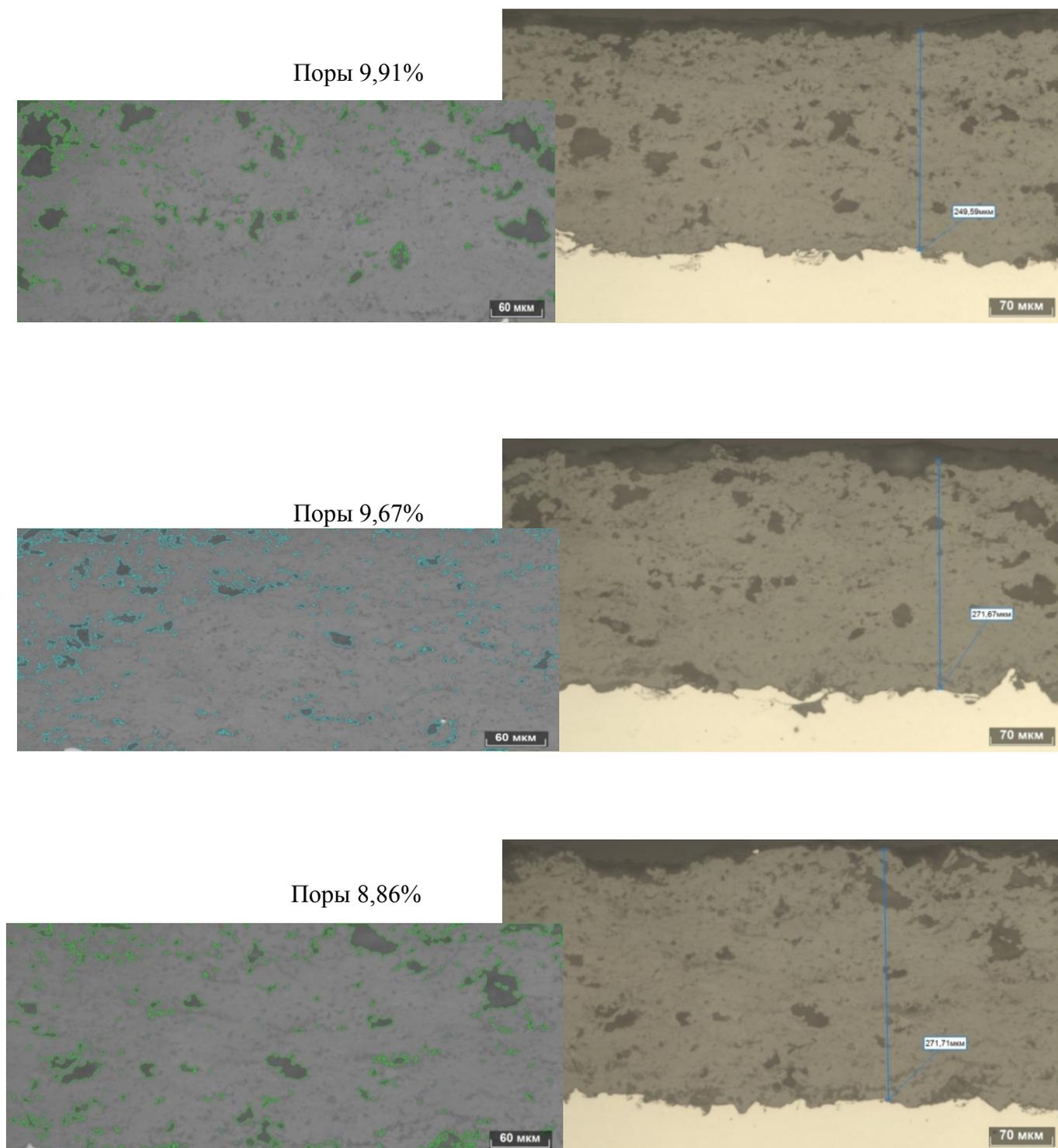


Рисунок 4 – Вид покрытия и результаты замеров пористости на образце №2. Положение двух инжекторов подачи порошка на 1:30 и 4:30 часов по направлению вращения (подача 90°).

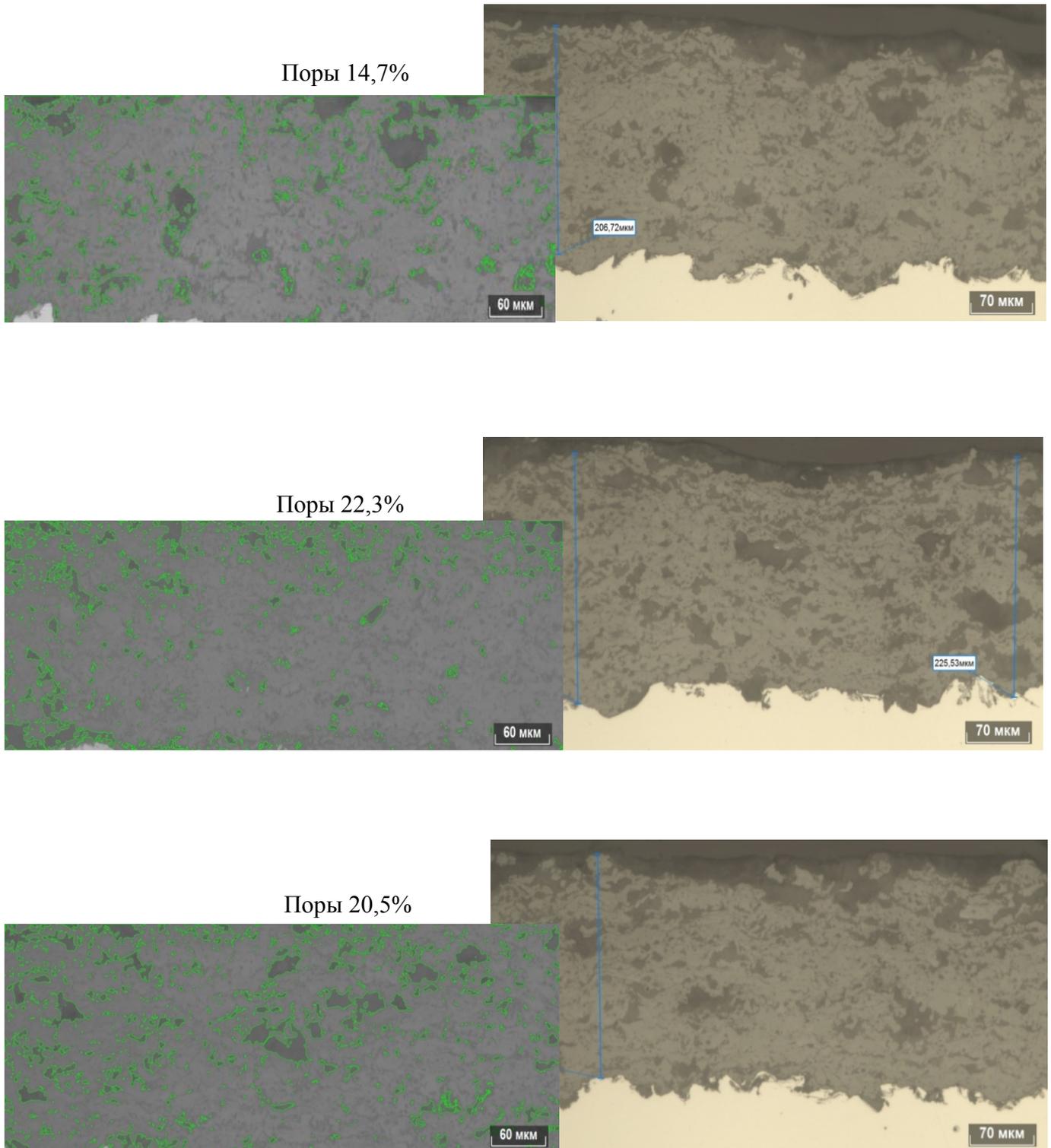


Рисунок 5 – Вид покрытия и результаты замеров пористости на образце №3. Положение двух инжекторов подачи порошка на 1:30 и 4:30 часов по направлению вращения (подача 105°).

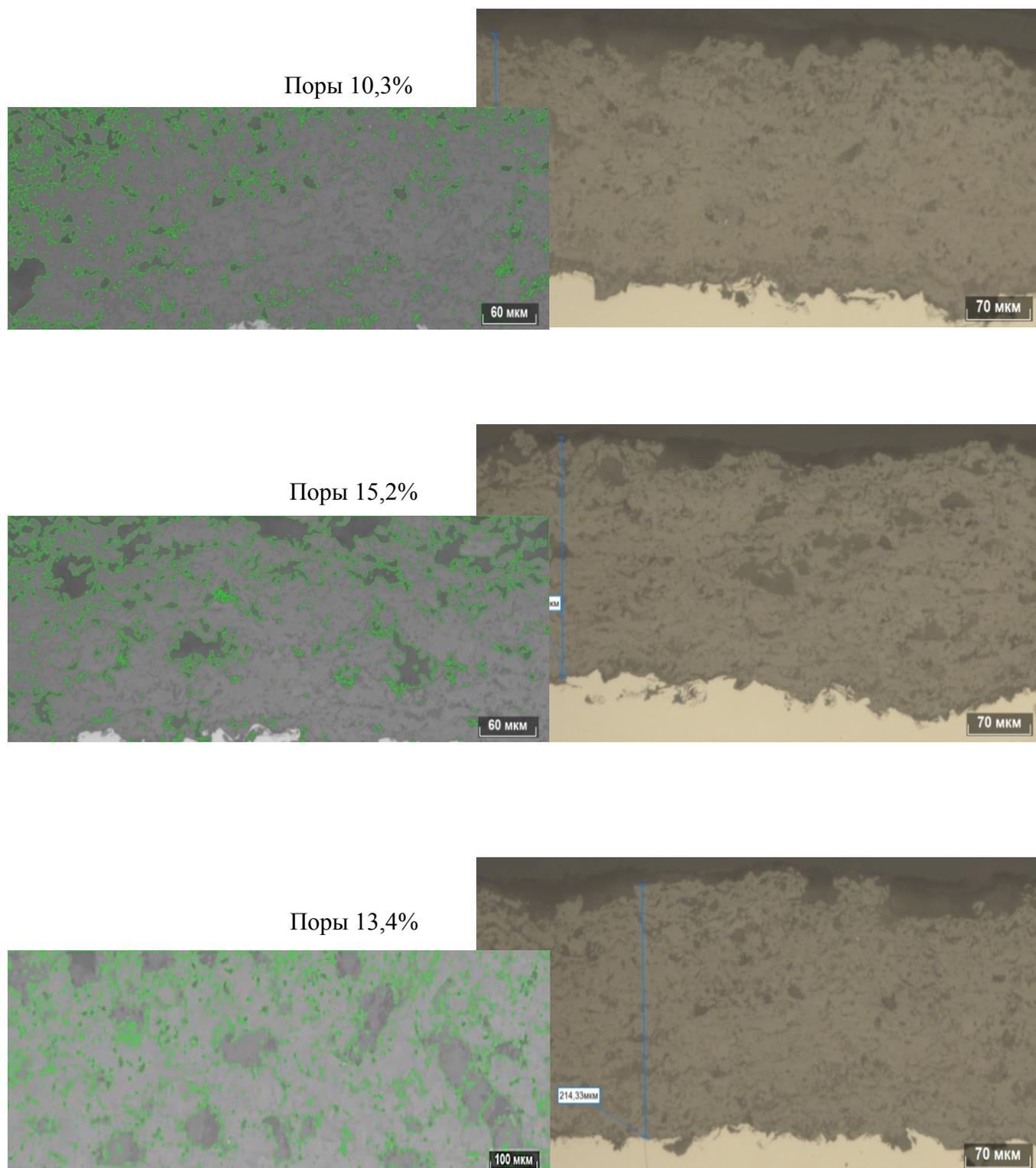


Рисунок 6 – Вид покрытия и результаты замеров пористости на образце №4. Положение инжектора подачи порошка на 3 часа по направлению вращения (подача 90°).

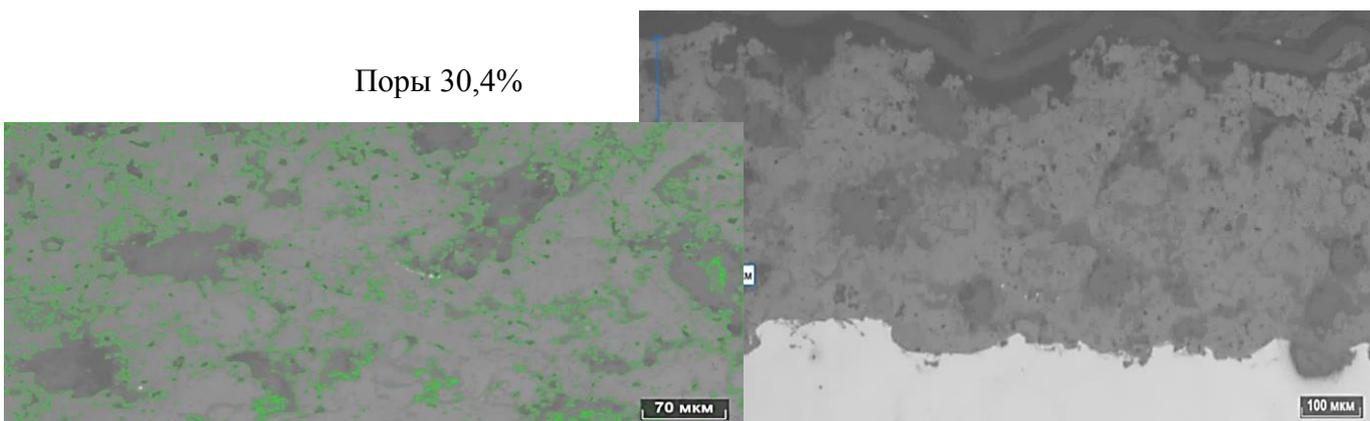
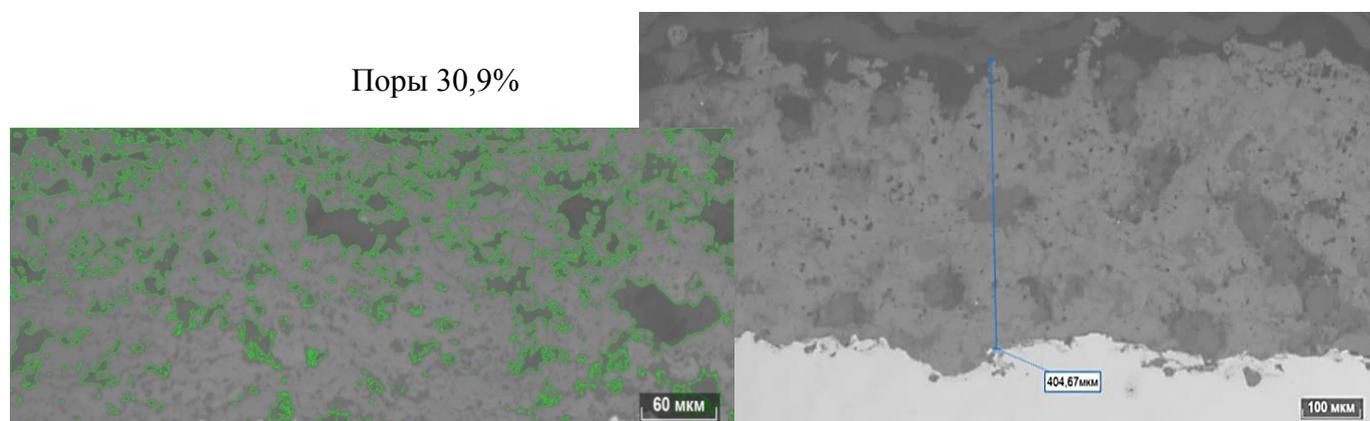
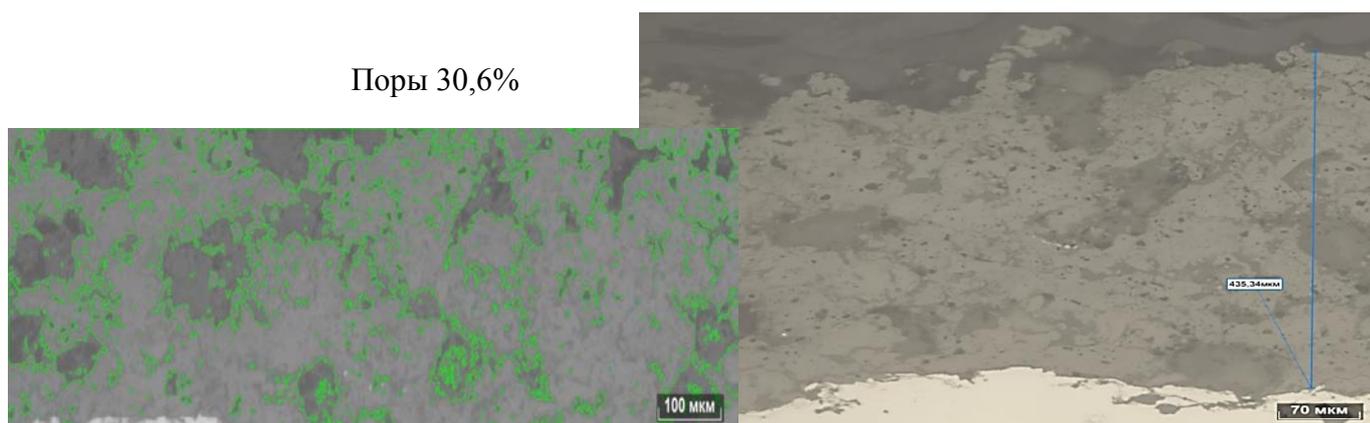
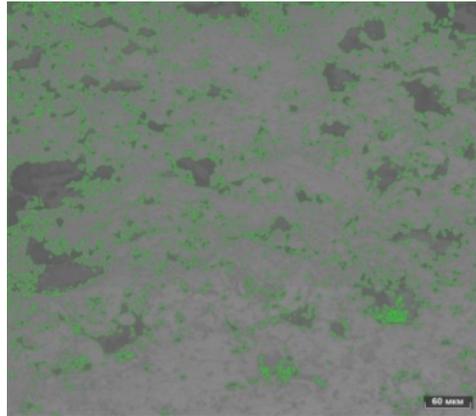
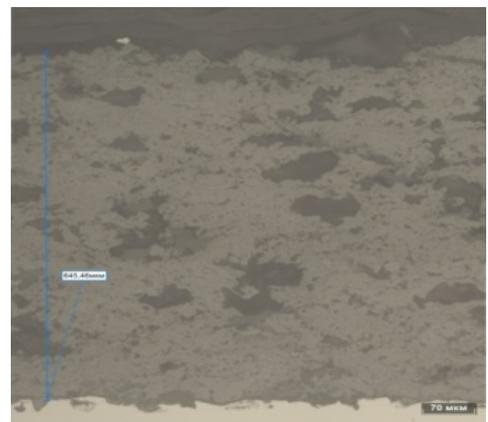
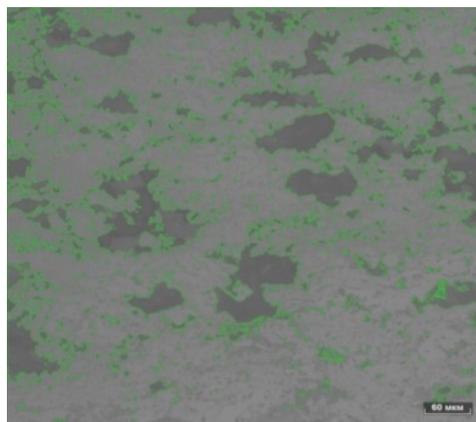


Рисунок 7 – Вид покрытия и результаты замеров пористости на образце №5. Положение двух инжекторов подачи порошка на 12 и 6 часов (подача 90°).

Поры 22,4%



Поры 24,1%



Поры 25,6%

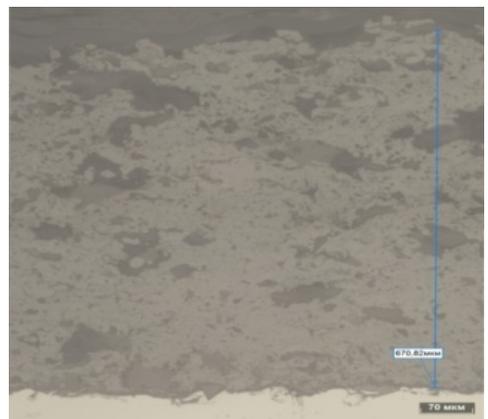
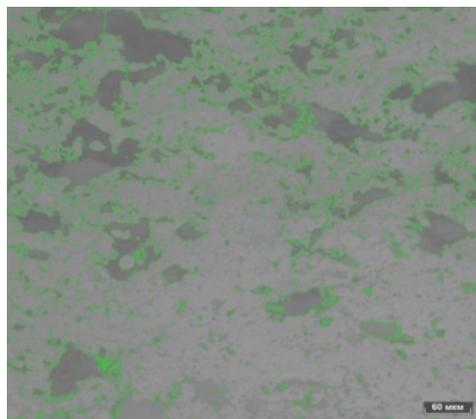


Рисунок 8 – Вид покрытия и результаты замеров пористости на образце № 6. Положение двух инжекторов подачи порошка на 12 и 6 часов (подача 90°). Покрытие Metco 2460NS.

Обсуждение результатов

1. Напылено четыре образца на разных режимах порошком №1, один образец порошком №2 и один образец порошком Metco 2460NS.
2. Сколов, отслаиваний, растрескиваний покрытия на шести образцах нет.
3. Выполнено предварительное определение пористости с применением расчета удельной плотности, значения пористости с применением расчета удельной плотности приведена в таблице 3
4. Пористость покрытия на образцах равномерна по толщине, значения пористости полученного металлографическим методом приведена в таблице 3.

Таблица 3. Расчетная пористость покрытия полученная по удельной плотности и металлографическим методом.

№ образца	Расчетное значение пористости по удельной плотности, %	Среднее арифметическое значение пористости полученные металлографическими исследованиями, %
1	8	7,98
2	10	9,48
3	21	19,17
4	19,5	12,97
5	36	30,63
6 Metco 2460NS	24	24,03

5. В результате исследования напыленных образцов №1, №2, №3, №4, определены благоприятные положения инжекторов и угол подачи, для получения большей пористости. Наибольшая пористость получена при

положении инжекторов **1:30 и 4:30 часов по направлению вращения** (подача **105°** относительно плазменной струи) и **3 часа** (подача **90°** относительно плазменной струи). Однако структура получаемых покрытий не характерна для покрытия Metco 2460NS.

6. Образец **№5** показал пористость от 30,4 до 30,9% на верхнем допустимом пределе. Керамическая матрица покрытия с наличием крупных округлых до 0,15 мм и продолговатых включений из массы полиэстера аналогичных Metco 2460NS. Образец **№6** Metco 2460NS пористость от 22,4 до 25,6%.

Оптимальная пористость, заданная производителем Oerlikon Metco для прирабатываемого керамического покрытия Metco 2460NS от 20 до 30%.

Заключение

В результате поиска альтернативного пористого прирабатываемого покрытия аналога Metco 2460NS, проведено исследование двух образцов порошка $ZrO_2+7\%Y_2O_3$ с полиэстером, напыление производилось плазменным методом в открытой атмосфере.

Полученная пористость покрытия первого образца порошка от 14,7 до 22,3% с изменением подачи порошка на **1:30 и 4:30 часов по направлению вращения** (подача **100°** относительно плазменной струи).

Полученная пористость второго образца порошка от 30,4 до 30,9% с подачей порошка на **12 и 6 часов (подача 90° относительно плазменной струи).**

Влияя на подачу порошка, не меняя параметров плазменной струи, можно регулировать пористость в пределах до 20%

В ходе исследований, направленных на достижение импортонезависимости, не удалось достичь оптимального уровня пористости. Оптимальная пористость заданная производителем Oerlikon Metco для прирабатываемого керамического покрытия Metco 2460NS от 20 до 30%.

Список источников

1. Братухина А.Г. , Решетникова Ю.Е., Иноземцева А.А. Основы технологии создания газотурбинных двигателей для магистральных самолетов, 1999.
2. Borel M.O., Nicoll A.R. and Schmidt R.K. The Wear Mechanisms Occurring in Abradable Seals of Gas Turbines. Surface and Coatings Technology. Printed in the Netherlands / Elsevier Sequoia, 34, 1988, pp. 69-77.
3. Hajmrle K., Clegg M.A. and Shiembob L.T. NiCr/Hollow Ceramic Microspheres for thermal Sprayed abradable Seals. 12th International Thermal Spraying Conference, London, 4-9 June 1989.

УДК 621.793.74

АНАЛИЗ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Калита В.И. д.т.н., Комлев Д.И. к.т.н., Радюк А.А., к.т.н.

V. I. Kalita, D. I. Komlev, A. A. Radyuk

ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, vkalita@imet.ac.ru

Аннотация

Выполнен анализ литературы по термобарьерным плазменным покрытиям на основе оксида циркония за последние 25 лет. Предложены инженерные критерии анализа параметров плазменного напыления оксидных слоев.

Analysis of literature on thermal barrier coatings based on zirconium oxide has been carried out over the past 25 years. Engineering criteria for analysis of parameters of plasma spraying of oxide layers are proposed.

Реферат

Современные оксидные слои в термобарьерных плазменных покрытиях формируются с дефектной структурой: пористой или с сегментационными трещинами, перпендикулярными подложке. Для анализа этих структур предложены три инженерных критерия: эффективная мощность плазмы, параметр нагрева напыляемого порошка и погонная энергия. Эти критерии определяют температуру напыляемых частиц и покрытия, что влияет на когезионную прочность и структуру покрытия. Увеличение этих критериев ведет к росту среднего количества сегментационных трещин. Изменение переменных в отношениях: эффективной мощности плазменной струи, расхода плазмообразующего газа, размера напыляемых частиц, скорости перемещения плазмотрона и

дистанции напыления, определяет эффективную мощность струи на этой дистанции и толщину монослоя.

Ключевые слова. Термобарьерные плазменные покрытия, оксид циркония.

Keywords. Thermal barrier plasma coatings, zirconium oxide.

Введение

Изделия, работающие при высокой температуре, охлаждаются изнутри, но требуют снижения температуры их поверхности за счет термобарьерного покрытия (ТВС). На поверхности изделия напыляют высокотемпературный оксидный слой, ZrO_2 -8 мас.% Y_2O_3 (YSZ), толщиной до 300 мкм. Между оксидным слоем и поверхностью изделия напыляют жаростойкое связывающее покрытие (ВС) 100 мкм, его назначение в релаксации концентрации напряжений, возникающих при эксплуатации изделия в результате разницы КТР и модулей Юнга. Дополнительно ВС снижает окисление поверхности изделия, для этого в его составе в 2 раза увеличивают содержание алюминия и вводят иттрий. Такая конструкция в виде изделия, ВС и оксидного слоя по формальным признакам является слоистым вариантом композиционного материала. В классическом композиционном материале для успешной работы его компоненты должны быть равномерно распределены относительно друг друга, что не выполняется в существующих ТВС.

В настоящее время исследования по термобарьерным покрытиям сосредоточены по нескольким основным направлениям:

- новые материалы, работающие до температуры 1600 °С;
- слои оксидов с разными физическими свойствами (Е, КТР, коэффициент теплопроводности);
- режимы напыления оксидов с высокой пористостью, с локальной пористостью, с сегментированными трещинами;

- ВС с модифицированным химическим составом и с развитой свободной поверхностью.

Настоящий доклад посвящен анализу опубликованных работ по формированию ТВС покрытий плазменным напылением оксидного слоя в воздушной атмосфере (APS). Проанализированы публикации по ТВС за последние 25 лет. Для установления зависимости структуры оксидного слоя от параметров напыления предложили три инженерных критерия. Известно понятие эффективной мощности плазменной струи, N_{eff} , которую она имеет на выходе плазмотрона. Она рассчитывается как разница мощности плазмотрона минус мощность, которая уходит с водой, охлаждающей плазмотрон, $N_{\text{eff}} = N_o - N_w$. Отношение N_{eff}/Q , это удельная энтальпия плазменной струи, в первом приближении определяет температуру плазменной струи на торце плазмотрона, где Q - расход плазмообразующего газа. Отношение $N_{\text{eff}}/(Q \times d)$ в первом приближении определяет возможность нагрева напыляемого порошка со средним диаметром частиц, d , в плазменной струе. Для оценки тепловой ситуации при формировании покрытия в пятне напыления вводится отношение $N_{\text{eff}} \times K / (V \times B)$, это погонная энергия, где K определяет часть эффективной мощности плазмотрона, которая остается на дистанции формируемого покрытия, V - скорость плазмотрона относительно подложки, а B – ширина одного прохода.

Новые оксиды для ТВС, работающие до температур выше 1100 °С подробно систематизированы по теплопроводности от 0,5 до 4 Вт/(м×К) и КТР от 8 до 14,5 10^{-6} K^{-1} [1], их анализ не входит в задачу данного обзора. Основные исследования по формированию пористых покрытий выполнены на YSZ слоях. Цель настоящего доклада в обсуждении на конференции задач, стоящих перед разработкой термобарьерных покрытий с новой конструкцией.

Обзор формирования оксидных слоев плазменным напылением.

Оксидные слои в термобарьерных покрытиях условно делятся на пористые покрытия и покрытия с сегментационными трещинами. Первые покрытия имеют пористость от 10 до 50%, вторые имеют пористость в среднем 7% и трещины от 1 до 8 штук на 1 мм. Пористые покрытия формируются частицам с малой степенью деформации на подложке, сегментационные покрытия формируются частицами с максимальной степенью деформации и химического взаимодействия, но и в этом случае между частицами все равно формируются линзовидные поры с размером 0,01- 0,5 мкм вследствие касательного движения массы напыляемой частицы на их периферии.

Представительное исследование разных способов напыления ТВС выполнено Робертом Вассеном (Robert Vaßen) [2]. ВС NiCoCrAlYHfSi напыляли VPS и HVAF. HVAF ВС напыляли сверхзвуковым пистолетом M3 HVAF (Табл. 1). ВС и YSZ напыляли плазмотроном F4-VB. SPS YSZ напыляли с помощью пистолета Mettech Axial III. YSZ порошок Amperit 827.006 имел размеры 54 - 112 мкм. YSZ суспензия Nanofeed 350 на основе этанола содержала 25% частиц со средним размером 500 нм. PS-PVD, плазменное физическое осаждение покрытий из паровой фазы, формировали при давлении 50-200 Па. Процессы SPS и PS-PVD — это методы термического напыления, которые могут дать толерантную к деформации столбчатую микроструктуру, аналогичную процессу EB-PVD. Перед нанесением YSZ все ВС прошли вакуумную т/о при 1120 °С и 845 °С в течение 2 и 24 часов соответственно [2]. Образцы с ТВС нагревали в печи при 1100 °С в течение 1 часа с последующим быстрым охлаждением сжатым воздухом до 100 °С в течение 10 минут. Считали, что ТВС выходили из строя, если отслоение оксидного слоя превышало 20 %. HVAF ВС имеет тенденцию задерживать образование вредных смешанных оксидов, образуя тонкий и однородный медленно растущий слой оксида алюминия, избегая эффекты избыточного легирования в связующих

покрытиях. HVAF BC показали более низкую скорость окисления и, таким образом, могут улучшить срок службы ТВС при термоциклировании [2]. Образцы с H-A(s), H-S(p) и H-S(d) покрытиями имели близкие высокие значения количества τ /циклов до разрушения (TCF), 484, 425 и 480, однако разные по уровню значение теплопроводности, $W/(m \times K)$, 0,65, 0,85, 1,18, соответственно (Табл. 1). Среди всех ТВС, включенных в исследование, H(pl)-P(p) показал самую низкую теплопроводность, 0,5 Вт/(м×К), тогда как H(pl) -P(d) показал самую высокую теплопроводность, 1,6 Вт/(м×К).

Таблица 1.

Способы напыления BC и YSZ и свойства ТВС

№	BC напыление	YSZ напыление	обозначение	пористость, %	Колонна 1 мм	α , $W/(m \times K)$	TCF
1	VPS	APS стандарт	V-A(s)	14,0	-	0,77	305
2	VPS	APS пористое	V-A(p)	18,7	-	0,68	365
3	VPS	SPS пористое	V-S(p)	24,0	12,2	0,65	270
4	HVAF	APS стандарт	H-A(s)	12,3	-	0,65	484
5	HVAF	SPS пористое	H-S(p)	20,0	12	0,85	425
6	HVAF	SPS плотное	H-S(d)	9,8	8,2	1,18	480
7	HVAF полированное	SPS пористое	H(pl)-S(p)	-	-	-	-
8	HVAF полированное	PS-PVD пористое	H(pl)-P(p)	19,9	22,2	0,52	322
9	HVAF полированное	PS-PVD плотное	H(pl)-P(d)	14,4	22,7	1,59	-

Следует отметить, что пористость покрытия APS кардинальным образом не влияет на значения теплопроводности [2]. Это может быть связано с большим количеством мелких микротрещин в стандартных покрытиях, которые более эффективно снижают теплопроводность, чем глобулярные поры. Повышенные уровни пористости, которые, как известно, влияют на механические свойства, такие как модуль Юнга и

вязкость разрушения, не приводят к значительному увеличению срока службы [2]. Причиной может быть взаимодействие различных механизмов разрушения, таких как спекание, рост TGO и фазовое превращение. YSZ, нанесенные с помощью APS, обычно имеют пластинчатую микроструктуру с наличием микротрещин и глобулярных пор, с другой стороны, YSZ, напыленный EB-PVD, имеют стойкую к деформации столбчатую микроструктуру. Однако процесс APS демонстрирует большую операционную надежность и экономическую жизнеспособность, чем EB-PVD [2]. Эрозионные свойства покрытий SPS выше, чем у EB-PVD и APS [2]. Следует отметить, что границу BC - YSZ необходимо оптимизировать соответствующим образом для достижения более длительного срока службы [2]. Достижение этой идеальной микроструктуры, конечно, может быть сложной задачей и может оказаться технически невыполнимым [2].

Покрытия с сегментационными трещинами формировали плазмотроном Triplex II, на дистанции 80 мм при скорости перемещения плазмотрона относительно подложки 0,25 м/с, порошком 9 - 51 мкм с расходом 5-25 Г/мин., при температуре подложки, °С: 380, 480, 560, 650, 750 и 850 [3].

Три покрытия, 1, 2 и 3, напылены плазмотроном Triplex I на дистанциях 70, 90 и 110 мм, со скоростями плазмотрона 0,3 м/с, 0,5 м/с и 0,25 м/с, с подогревом подложек 850, 620 и 720 °С, с толщиной моно слоя 25 мкм, 20 мкм и 115 мкм [4]. Эти три покрытия имели сегментационные трещины, соответственно, 2,5, 1,5 и 0,85 шт./мм и пористость, 7,4%, 8,8% и 10,9%. При высокой температуре предварительного подогрева подложки и высокой температуре напыляемых частиц идет физическое и химическое взаимодействие с формированием покрытия с минимальным количеством пор и высоким значением когезии. В этом случае пористость снижается с 12% до 7%, а количество сегментационных трещин повышается с 0,5

шт./мм до 3,5 шт./мм. В покрытии с трещинами релаксация остаточных напряжений частично происходит с участием сегментационных трещин. Для установления основных параметров, регулирующих пористость (количество сегментационных трещин) YSZ APS известные сведения разделены на три группы по средним величинам пористости, 21,2%, 14,0% и 8,4% (Табл. 2). Если брать только крайние случаи по величине пористости, то очевидно, что среднее значение пористость повышается в 2,5 раза, с 8,4% до 21,2%, при снижении $N_{eff}/(Q \times d)$ в 1,16 раза, при увеличении скорости перемещения плазматрона в 3 раза, при уменьшении температуры покрытия в 1,6 раза и при уменьшении погонной энергии, $N_{eff} \times K/(V \times B)$, в 7 раз.

Таблица 2.
Параметры напыления пористых покрытий

Группа	$N_{eff}/(Q \times d)$ ГДж/(кг×м)	V, м/с плазматрона	T °С покрытия	$N_{eff} \times K/(V \times B)$ кДж/м ²	П, %	КИП, %
1	335,5	1,22	217	85,6	21,2	32,1
2	351,1	0,71	200	664,4	14,0	46,7
3	389,0	0,41	350	599,2	8,4	53,5

Состояние границы BC – YSZ определяет время жизни ТВС. На этой границе при термоциклировании формируется оксид алюминия, имеющий низкое значение КТР и большее значение модуля Юнга, что увеличивает напряженное состояние на этой границе. Увеличение рельефа (площади) этой границы увеличивает её несущую нагрузку. Работы в этом направлении ведутся активно. Рельеф BC увеличивают за счет формирования двуслойной структуры с напылением слоев последовательно мелкими, 20-40 мкм, и крупными порошками, 40-120 мкм. Рельеф BC увеличивают последовательной двух стадийной ударной обработкой шариками и последующей абразивной обработкой. Границу BC – YSZ делают развитой изменением рельефа подложки, как созданием отверстий лазером, так и наплавкой валиков высотой до 250 мкм. Лазерной

наплавкой формировали валики в двух взаимно перпендикулярных направлениях. В первом исследовании валики наносили на напыленный ВС, это худший вариант из-за гладкой поверхности валиков, во втором, лучше, варианте, валики наплавляли на подложку и затем напыляли ВС, в этом варианте граница раздела ВС - YSZ шероховатая [5, 6]. Валики имели ширину 480 мкм, высоту 70, 140, 210 мкм, и шаг 3, 5 и 7 мкм [6]. Больше время жизни ТВС имели образцы с высотой валиков 140 мкм, промежутки между валиками не влияли на результат. На заключительном этапе термоциклирования YSZ приподымается в промежутке между валиками под действием напряжений сжатия, разрушение идет и по вершинам валиков, и по их боковой стенке ВС [6].

ВС толщиной 400 мкм напыляли CoNiCrAlY порошком трех фракций со средним размером частиц 32 мкм при VPS и 72 мкм и 25 мкм при APS [7]. Структура ВС формировалась в 4 вариантах: VPS, APS крупным и мелким порошками, VPS + лазерное формирование углублений в ВС, VPS + лазерное формирование углублений + APS мелким порошком. Высота гребней после лазерной обработки 200 мкм, шаг расположения гребней 380 мкм, расстояние между боковыми стенками гребней 250 мкм. Толщина стенок гребней варьировалась от 75 мкм до 100 мкм. Расчетные объемные доли YSZ во впадинах ВС 71-77%. Максимальная площадь удаленного материала ВС при лазерной абляции составила 43%. Оксидное покрытие, напыленное на 4 варианта ВС состояло из двух слоев, YSZ 200 мкм и $MgAl_2O_4$ 800 мкм. Эти четыре варианта ТВС показали следующие значения количества термоциклов: 170, 215, 495, 470. Особая структура стенок гребней с небольшими подрезами также может служить точками крепления верхнего слоя [7]. Кроме того, увеличение длины границы раздела ВС- YSZ, позволяет выдержать большую несущую нагрузку, которая возникает из-за разности КТР и модулей Юнга. Для всех образцов наблюдали отслаивание слоя $MgAl_2O_4$ после 100 циклов. Адгезия $MgAl_2O_4$

слоя к YSZ слою определяется их относительно гладкой границей, что и определило преждевременное и одновременное отслоение $MgAl_2O_4$ слоя для всех четырех вариантах BC. Для TBC с BC, структурированным лазером, в верхнем покрытии YSZ образовались вертикальные трещины, исходящие от вершук гребней, что потенциально может улучшить устойчивость YSZ к деформации во время термоциклирования. Повышение количества термоциклов при лазерной обработке BC объяснили дополнительным механическим закреплением YSZ слоя во впадинах BC. Большинство описанных методов увеличения границы BC – YSZ повышают время жизни TBC при термоциклировании, однако механизм отделения YSZ от BC остается прежним, по границе раздела между ними. Необходимы поиски структуры TBC более близкой к классическим вариантам композиционных материалов, с равномерным распределением его компонентов YSZ и BC [7].

Заключение

1. Опубликованные результаты за последние 25 лет по напылению термобарьерных покрытий анализировали с помощью двух критериев, определяющим температуру напыляемых частиц, $N_{eff}/(Q \times d)$, и температуру покрытия в пятне напыления, $N_{eff} \times K / (V \times B)$.
2. Значения предложенных критериев коррелируют со значениями пористости и количеством сегментационных трещин. Физическая картина формирования структуры покрытия определяется температурами частиц в момент их соударения с подложкой и температурой покрытия в пятне напыления.
3. Необходима разработка термобарьерных покрытий со структурой, соответствующей классическим вариантам композиционных материалов, с чередованием матричных и упрочняющих фаз.

Литература

1. Robert Vaßen, Emine Bakan, Daniel Emil Mack, Olivier Guillon, A Perspective on Thermally Sprayed Thermal Barrier Coatings: Current Status and Trends. *J Therm Spray Tech* (2022) 31:685–698 <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01330-2>.

2. Nitish Kumar, Mohit Gupta, Daniel E. Mack, Georg Mauer, Robert Vaßen. Columnar Thermal Barrier Coatings Produced by Different Thermal Spray Processes. *J Therm Spray Tech* (2021) 30:1437–1452. <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01228-5>

3. M. Karger, R. Vaßen, D. Stöver. Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior. *Surface & Coatings Technology* 206 (2011) 16–23

4. H.B. Guo, R. Vaßen, D. Stover. Thermophysical properties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings. *Surface & Coatings Technology* 192 (2005) 48– 56.

5. L. Luo, X. Zhang, Z. Zou, F. Guo, H. Qi, X. Zhao, P. Xiao, Improved the durability of thermal barrier coatings with interface modified by three-dimensional mesh patterns, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3406–3410.

6. L. Luo, X. Shan, Y. Guo, C. Zhao, X. Wang, X. Zhao, F. Guo, P. Xiao, Thermal barrier coatings with interface modified by 3D mesh patterns: failure analysis and design optimization, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 2084–2095.

7. Hanna Hey, Daniel Emil Mack, Martin Tandler, Susanne Schrüfer, Robert Vaßen. Effects of laser-structured and APS flash-coated CoNiCrAlY bondcoats on the furnace cycle lifetime of double-layered Y₂O₃-stabilized ZrO₂/MgAl₂O₄ abradable coatings *Surface & Coatings Technology* 464 (2023) 129513. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129513>

УДК 629.7.023.224

ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СПЛАВОВ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Патрушева Валентина Сергеевна¹, к.т.н.; Гаврилов Сергей Владимирович¹;

Куликова Ольга Валентиновна¹; Татьяна Ивановна Янсон¹; Агарков

Александр Борисович¹, Лепшиков Владимир Геннадьевич¹

Patrusheva Valentina Sergeevna, Gavrilov Sergei Vladimirovich, Kulikova Olga

Valentinovna, Yanson Tatyana Ivanovna, Agarkov Aleksandr Borisovich,

Lepshikov Vladimir Gennadievich

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ).*

¹*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov Institute» – VIAM).*

Аннотация

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны защитные технологические покрытия (ЗТП), выполняющие функцию защитного слоя при термомеханической обработке сталей и широкой номенклатуры сплавов. Применение защитных технологических покрытий типа ЭВТ демонстрирует значительные преимущества в процессе термической обработки, при которой протекают процессы окисления, обезуглероживания и газонасыщения сплавов.

Технология горячей и изотермической обработки с применением высокоэффективных высокотемпературных смазок обеспечивает не только защиту, но и улучшает условия работы материала. Эффект

сверхпластичности позволяет значительно уменьшить усилия деформации и обеспечивает образование разделительной пленки, что необходимо для сохранения свойств сплавов.

Расширение номенклатуры защищаемых сплавов и разработка новых ЗТП являются актуальными задачами в области материаловедения. В частности, результаты исследований, посвященные ЗТП для жаропрочных никелевых и циркониевых сплавов, открывают новые области для их применения в высокотемпературных условиях. Дальнейшие исследования и разработки в области защитных технологических покрытий будут способствовать улучшению устойчивости материалов, что в свою очередь окажет положительное влияние на производственные процессы и качество готовых изделий.

Ключевые слова: стекло, покрытие, сплавы, термообработка, жаростойкость, структура,

Keywords: glass, coating, alloys, heat treatment, heat resistance, structure.

Введение

Многолетний опыт НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в области защитных технологических покрытий (ЗТП) для металлов и сплавов позволяет обеспечивать повышение эффективности процессов термомеханической обработки в авиастроительной отрасли. Применение покрытий типа ЭВТ для термической обработки позволяет предотвратить окисление и газонасыщение, что особенно актуально для высоколегированных сталей и сплавов, подверженных агрессивному воздействию кислорода в условиях высоких температур.

Удачный выбор ЗТП для процессов горячей обработки металлов давлением во многом определяет успехи при разработке новых технологий штамповки, прессования, выдавливания и др. Задача выбора и разработки ЗТП, применяемых для обработки металлов и сплавов давлением, весьма

сложная. При горячей деформации нагретая заготовка соприкасается, как правило, с более холодным инструментом. Несмотря на малую продолжительность времени контакта, происходит подстывание тонкого контактного слоя деформируемого металла. В результате сопротивление металла деформации в этой области увеличивается в 2–3 раза. Одновременно происходит разогрев контактной поверхности инструмента, снижение его твердости и прочности.

Применение защитных технологических покрытий позволяет:

- повысить коэффициент использования металла при изготовлении деталей из дорогостоящих и дефицитных сплавов в 1,5–2 раза и снизить трудоемкость механической обработки в 2–3 раза;
- реализовать прогрессивные ресурсосберегающие процессы изотермического деформирования и деформирования в состоянии сверхпластичности, обеспечив получение точных штамповок, обрабатываемых только по плоскостям сопряжения;
- решить проблему безокислительного нагрева сталей в печах с окислительной атмосферой вместо вакуумных печей и печей с инертной атмосферой;
- сократить расход электроэнергии, нейтральных газов, абразивных и режущих сверхтвердых материалов, травильных растворов;
- повысить качество поверхности, коррозионную стойкость, механические свойства, надежность деталей и изделий из металлов и сплавов;
- расширить применение в промышленности точных деформируемых заготовок и литых деталей.

Исследования, проводимые в области совершенствования ЗТП для жаропрочных никелевых и циркониевых сплавов, открывают новые перспективы для их применения в высокотехнологичных отраслях, таких как авиационная и космическая, где важна надежность и долговечность

материалов. Так, в данной работе представлены результаты исследований по некоторым актуальным направлениям работ: ЗТП, в том числе теплоизоляционное, для защиты жаропрочных никелевых сплавов при термообработке, ЗТП для циркониевых сплавов в процессе горячей деформации.

Защитное технологическое теплоизоляционное покрытие для жаропрочных никелевых сплавов

В течение многих десятилетий изучению механизма окисления жаропрочных никелевых сплавов посвящается множество исследований в отечественных и зарубежных научных источниках. При этом до настоящего времени нет полного объяснения закономерностей окисления ввиду многообразия физико-химических процессов, протекающих в ходе окисления жаропрочных никелевых сплавов [1-3].

Механизм газовой коррозии никеля и его сплавов (высокотемпературного окисления в кислородсодержащих средах) - гетерогенного процесса обмена элементами между твердой и газовой фазами – характеризуется взаимодействием атомов никеля и кислорода при встречной их диффузии через кристаллические решетки твердых фаз – продуктов окисления. Движущей силой процесса окисления сплава является его термодинамическая неустойчивость во внешней среде, а интенсивность процесса определяется кинетикой реакций на межфазной границе, величиной температуры, давлением среды, структурой и механизмом роста продуктов реакции.

Операции нагрева сплавов с последующей горячей деформацией могут сопровождаться потерями металла, вызванными и процессами окисления, и высокими теплотерями, которые приводят к необходимости удаления дефектных слоев с поверхности металлургического и

машиностроительного полуфабриката из-за глубоких (до 4 мм) поражений вкатанной окалины [4, 5].

В ходе нагрева для штамповки в атмосфере воздуха легированных сплавов типа ЭП742, ЖС6КП, ЭК79, протекает окисление сплавов, лимитирующееся образованием оксидной пленки на поверхности сплава. Однако в то же время поверхность сплава обедняется легирующими элементами (Cr, Mo, Ti, Co, Al), определяющими механические свойства никелевых сплавов [6].

Ввиду многообразия технологических процессов горячей обработки сплавов, различных температурно-временных режимов нагрева заготовок и деталей, связанных с необходимостью обеспечения заданной структуры и достижения эксплуатационных характеристик изделий, в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработано большое количество различных составов защитных технологических покрытий и способов их нанесения [7-8].

Актуальным направлением работ в области защитных технологических покрытий для жаропрочных никелевых сплавов является разработка защитного покрытия, обладающего высокими смазочными и теплоизоляционными свойствами для применения в процессе горячего деформирования трудноформируемых жаропрочных сплавов.

Жаропрочные никелевые сплавы типа ЭП742 обладают достаточно узким температурным интервалом деформации 1100-1150 °С. В диапазоне температур конца деформации (1150-1180 °С) пластичность сплава заметно снижается, при этом допустимые деформации снижаются на 25-30%, сопротивление сплава деформированию возрастает в 1,5-2 раза [9]. В таком случае увеличивается риск возникновения трещин на заготовках. Ввиду упругой деформации штампов снижается точность штамповок. Решением данной проблемы является обеспечение эффективной теплоизоляции заготовок при переносе из печи в штамп и при контакте с

деформируемым инструментом с целью повышения температуры деформации. Повышение эффективности смазки при горячей деформации и улучшение теплоизоляционных свойств покрытий позволят снизить удельные давления течения при горячей деформации.

При штамповке деталей сравнительно небольшой толщины, особенно из жаропрочных сплавов, возникают значительные силы внешнего трения, которые существенно влияют на оформление заготовок и увеличивают неравномерность деформации, что, в свою очередь, приводит к браку при штамповке ввиду неоднородности микроструктуры. Высокие удельные усилия штамповки приводят к интенсивному износу штамповой оснастки и снижению точности заготовок. Эффективные технологические смазки на основе тугоплавких силикатных стекол снижают усилие штамповки, уменьшают износ штамповой оснастки и повышают точность и качество получаемых деталей.

Одним из основных критериев работоспособности покрытия как высокотемпературной смазки является коэффициент трения, являющимся переменной величиной, зависящей от состояния поверхности, толщины оксидного слоя, величины удельного усилия, температуры, чистоты поверхности инструмента и др.

Решению вышеуказанных задач может способствовать разработка защитных технологических покрытий с повышенными теплоизоляционными свойствами. Известно, что наилучшими теплоизоляционными свойствами характеризуются пористые и волокнистые материалы, широко используемые в химической промышленности, в металлургической и криогенной технике в качестве различного вида теплоизоляторов.

Жаростойкость защитного слоя покрытия возможно повысить за счет введения тугоплавких термодинамических устойчивых соединений.

Для обеспечения защиты и структурных характеристик сплавов в интервале температур 1130-1150 °С покрытие должно отвечать следующим требованиям [10-13]:

1. обладать инертностью к защищаемому сплаву при указанных температурах, компоненты покрытия должны быть более термодинамически устойчивы по сравнению с компонентами сплава;
2. температура начала деформации покрытия должна быть ниже температуры интенсивного окисления сплава, что позволит формировать защитный слой на ранних стадиях нагрева;
3. обладать высокой тугоплавкостью и широким интервалом размягчения;
4. самоудаляться с поверхности сплава после охлаждения (необязательное условие).

Для исследования использовали цилиндрические образцы сплава ЭП742 высотой 180 мм. Исходные заготовки подвергались контролю качества поверхности на предмет полного удаления дефектов.

Исследованы термические свойства исследуемых композиций защитных технологических покрытий, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Составы и термические свойства исследуемых композиций покрытий

№ состав а	Содержание компонентов, масс. %				Свойства покрытий			
	стекл о	ZrO 2	Cr ₂ O 3	ZrB 2	Плотность , г/см ³	Температур а начала размягчения , °С	Температура формировани я покрытия, °С	ТКЛР , ×10 ⁻⁶ / град
1	95	5	-	-	3,5	785	1150	7,0
2	90	10	-	-	3,7	800	1170	6,8

3	80	20	-	-	4,0	850	1200	6,2
4	95	-	5	-	3,3	780	1150	8,0
5	90	-	10	-	3,8	810	1180	8,3
6	95	-	-	5	3,3	780	1150	7,6
7	90	-	-	10	3,6	800	1170	7,0
8	90	5	-	5	3,4	785	1180	6,9
9	90	5	5	-	3,4	790	1170	7,4

Показано, что введение модифицирующих наполнителей приводит к повышению температуры начала размягчения на 60-90°C и ТКЛР, однако не влияет существенно на плотность.

Исследуемые композиции опробованы на образцах сплава ЭП742 при термообработке в электрической печи при температуре 1150°C в течение 2 часов. Описание внешнего вида образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты оценки внешнего вида покрытий после термообработки при температуре 1150°C, длительности термообработки 2 ч.

№ состава	Состояние поверхности покрытия и субстрата
без покрытия	Поверхность субстрата черного цвета, присутствует слой окалины
стекло без добавок	Покрытие глянцевое, наблюдаются небольшие прогары
1	Покрытие глянцевое, наблюдаются небольшие прогары
2	Покрытие глянцевое, без дефектов
3	Покрытие глянцевое, наблюдаются небольшие сколы, цвет субстрата в местах скола светлый
4	Покрытие глянцевое, цвет - зеленый, есть прогары до 3%
5	Покрытие глянцевое, цвет - зеленый, на поверхности наблюдаются зоны взаимодействия покрытия с субстратом
6	Покрытие глянцевое, цвет - светло-серый, наблюдаются небольшие прогары по острым кромкам

7	Покрытие глянцевое, цвет - серый, без дефектов
8	Покрытие глянцевое, цвет - серый, без дефектов
9	Покрытие глянцевое, цвет - зеленый, наблюдаются дефекты до металла

Введение Cr_2O_3 (составы №4 и №5) в качестве модифицирующей добавки приводит к снижению защитных свойств композиций на основе тугоплавкого стекла. Напротив, введение добавок ZrO_2 и ZrB_2 способствует улучшению защитных свойств. В ходе исследований отмечено, что совместное введение добавок ZrO_2 и ZrB_2 улучшает смачивание субстрата исследуемыми композициями покрытий, особенно на образцах с шероховатой поверхностью.

Микроструктура образца сплава с покрытием с добавкой ZrO_2 характеризуется отсутствием окисления и взаимодействия покрытия с субстратом (рисунок 1).

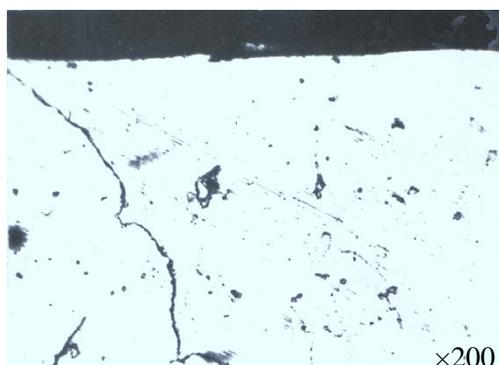


Рисунок 1 - Микроструктура образца сплава ЭП742 с покрытием с добавкой ZrO_2 в количестве 10% масс. (состав № 2)

Процесс горячей деформации включает несколько стадий: предварительный нагрев в печи с последующей выгрузкой, перемещение к прессу, деформацию, охлаждение после деформации. На стадии перемещения заготовок от печи к прессу, а также при контакте заготовки с

инструментом, происходит снижение температуры заготовки, способное оказать влияние на свойства и качество поверхности материала заготовок.

Решением проблемы теплотеря заготовок является введение модифицирующих добавок-газообразователей. В ходе исследования в качестве таких модификаторов вводили карбид кремния и графит, так как данные материалы при воздействии температуры в окислительной среде активно взаимодействуют с кислородом с образованием газовой фазы. В результате данного процесса формируется пористая структура покрытий, определяющая их повышенные теплоизоляционные и смазочные свойства. Для получения пористых покрытий с равномерной пористой структурой в состав целесообразно вводить не более 1-3 масс. % модификатора-газообразователя.

В качестве основы для введения газообразователей использовали композицию покрытия №2 (стекло в системе BaO-CaO-SiO₂ и добавка ZrO₂ массой 10% масс.).

В таблице 3 представлены данные о скоростях охлаждения образцов из сплава ЭП742 в зависимости от состава композиции защитного покрытия в ходе испытаний.

Таблица 3 – Составы исследуемых композиций покрытий и скорости охлаждения образцов (в интервале температур 1150-600°С).

№ п/п	Состав покрытия	Толщина слоя покрытия, мм	Скорость охлаждения поверхности образцов, град/мин	Время нагрева в печи до температуры 1150°С
1	без покрытия	-	50	56 мин
2	стекло в системе BaO-CaO-SiO ₂	0,2	50	57 мин
3	стекло в системе BaO-CaO-SiO ₂ и добавка ZrO ₂ 10% масс. (Состав № 2)	0,2 2	49 40	59 мин 1 ч 12 мин
4	стекло в системе BaO-CaO-SiO ₂ + SiC	2	29	1 ч 50 мин
5	стекло в системе BaO-	2	30	1 ч 56 мин

	CaO-SiO ₂ + C			
6	Состав № 2 + SiC	2	21	2 ч 16 мин
		4	11	2 ч 50 мин
7	Состав № 2 + C	2	21	2 ч 28 мин
		4	12	2 ч 56 мин

Введение газообразователей способствует существенному снижению скорости охлаждения образцов – с 50 град/мин без применения покрытия до 11-12 минут для образцов сплава ЭП742 с покрытиями толщиной 4 мм. В ходе термообработки толщина покрытия увеличивается, визуально отмечается увеличение приблизительно в 2 раза за счёт образования газовой фазы. Очевидно, что формирование гетерогенной крупнопористой структуры обеспечивает повышение теплоизоляционных свойств исследуемых композиций покрытий. При этом и введение карбида кремния, и введение графита одинаково эффективно.

Критерием смазочных свойств исследуемых композиций покрытий служит коэффициент трения, который определяли по результатам испытаний образцов на прессе с максимальным усилием 20 т. Образцы сплава ЭП742 с исследуемыми композициями покрытий предварительно нагревали в электрической печи, а затем осаживали плоскими поверхностями, при этом нижняя поверхность вращалась в процессе осадки. Испытания прекращали по достижении двойного угла трения, который оценивали и на основании полученных данных определяли коэффициент трения по формуле $\mu = \text{tg}\alpha_{\text{тр}}$. Исследования покрытий различных составов проводили при температурах 1000, 1100, 1150 °С. Результаты представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 – Результаты исследования коэффициента трения исследуемых защитных технологических покрытий

№ п/п	вид покрытия	Коэффициент трения		
		1000°С	1100°С	1150°С
1	без покрытия	0,35	0,3	0,3-0,25

2	стекло в системе BaO-CaO-SiO ₂	0,07-0,1	0,07	0,07-0,05
3	стекло в системе BaO-CaO-SiO ₂ и добавка ZrO ₂ 10% масс. (Состав № 2)	0,1	0,08-0,1	0,08
4	стекло в системе BaO-CaO-SiO ₂ + SiC	0,3	0,25	0,2
5	стекло в системе BaO-CaO-SiO ₂ + C	0,25	0,2	0,18
6	Состав № 2 + SiC	0,3	0,36	0,2
7	Состав № 2 + C	0,25	0,25-0,2	0,2

Таблица 5 – Коэффициент трения при различной степени деформации при температуре 1150°C

Степень деформации	25%	15%	43%
Стекло в системе BaO-CaO-SiO ₂ и добавка ZrO ₂ 10% масс.	0,08	0,1	0,15
Состав № 2 + C	0,2	0,24	0,35

Установлено, что коэффициент трения крупнопористых покрытий с добавками-газообразователями на базе защитных выше таковых для покрытия без добавок. Коэффициент трения покрытий зависит от степени деформации образца (таблица 6). Так, увеличение степени деформации образца сплава ЭП742 с покрытием состава № 2 с 25% до 43% привело к увеличению коэффициента трения практически в 2 раза. Такой уровень коэффициента трения крупнопористых покрытий связан с высокими теплоизоляционными свойствами и их малой теплопроводностью, вследствие чего увеличивается вязкость стекломатрицы во внешнем слое покрытия. Отмечается, что коэффициент трения при температуре 1150°C в 1,5 раза меньше, чем при температуре 1000°C, что связано с переходом композиций покрытия в вязкотекучее состояние.

Защитное технологическое покрытие для циркониевых сплавов в процессе горячей деформации

Цирконий и его сплавы успешно применяются в конструкции решеток тепловыделяющей сборки ядерного реактора и оболочек твэлов, поскольку данные сплавы характеризуются высокой пластичностью, износоустойчивостью, теплопроводностью, жаростойкостью, высокой коррозионной стойкостью в условиях интенсивного нейтронного облучения и агрессивных сред [14, 15]. В отечественной технике применяются циркониевые сплавы марок Э110, Э635, Э125. Зарубежом используют циркониевые сплавы аналогичного назначения марок Zircaloy-2, Zr-2,5%Nb, M4, MDA, HANA.

Неотъемлемой частью технологии производства полуфабрикатов циркониевых сплавов является нагрев в печах с воздушной атмосферой. Проводить высокотемпературную термообработку циркониевых сплавов необходимо в вакуумных печах, либо в печах с инертной атмосферой, поскольку цирконий и его сплавы являются геттерными материалами (активно вступают в реакцию с кислородом на воздухе) [16].

Известно, что защитные технологические покрытия (ЗТП) эффективно защищают поверхность металлических изделий при термической обработке от окисления, газонасыщения, что позволяет их термообрабатывать в печах с воздушной атмосферой.

Актуальной является разработка ЗТП для защиты циркониевых сплавов, которое обеспечивает эффективную защиту от окисления и газонасыщения, а также обладающее температурой формирования, совмещенной с технологическим режимом нагрева. При этом разрабатываемое ЗТП не должно содержать элементы, обладающие большим сечением поглощения тепловых нейтронов, такие как В, Со, W и другие [17-19]. Основной задачей является создание низкотемпературного безборного покрытия, так как оксид бора является одним из основных

стеклообразующих компонентов ЗТП. Оксид бора способствует уменьшению кристаллизационной способности ЗТП, увеличивает электрического сопротивления и химической устойчивости. Важными требованиями к ЗТП являются высокие смазывающие свойства и адгезия с защищаемым сплавом в процессе термомеханической обработки.

Кислород взаимодействует с циркониевыми сплавами, начиная с 780 °С, образуется оксидная пленка и зона под пленкой, обогащенная кислородом, в результате чего наблюдается резкое снижение пластичности. Установлено, что разрушение пленки происходит из-за фазового перехода решетки ГПУ в решетку ОЦК, несоответствие объемных факторов этих фаз приводит к изменению размеров изделий и деформации оксидных пленок. При этом цирконий имеет пониженную прочность, что приводит к появлению трещин [20].

Таким образом, целью работ являлась разработка и исследование структуры и защитного действия защитных технологических покрытий на основе стекол систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$, содержащих модифицирующие добавки. В работе применена относительно несложная шликерно-обжиговая технология получения покрытия.

В качестве объекта исследования использовали циркониевые сплавы.

Для исследования физико-химических свойств покрытий были подготовлены сухие шликеры, из которых прессовались образцы для проведения дилатометрического анализа и исследования растекаемости по ГОСТ Р 50045-92. Результат формирования ЗТП оценивали визуально-оптически, критерием оценки является отсутствие дефектов.

Оценка глубины газонасыщенного слоя произведена путем определения микротвердости в поперечном сечении образцов от поверхности вглубь циркониевых сплавов без покрытия и с защитным технологическим покрытием.

Количественную оценку защитных свойств исследуемых покрытий определяли по изменению массы циркониевых образцов, покрытых эмалью и без покрытия при нагреве в печи при температуре нагрева под деформацию и выдержках от 0,5 до 5 часов.

Исследуемые покрытия наносили на образцы методом окунания, сушили на воздухе в течение 1 часа и обжигали при температуре, которая совмещается с температурным режимом нагрева под термообработку (650-850 °С) в зависимости от размеров заготовки – чем больше, тем температура должна быть выше, и выдерживали в печи.

На основе стеклообразующих систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$ с модифицирующими добавками (ZrO_2 , Al_2O_3 , $MoSi_2$ – термодинамически инертные по отношению к цирконию) получено 12 составов покрытий. Основанием выбора стеклообразующих систем является хорошая изученность, отсутствие в составе элементов с большим сечением поглощения тепловых нейтронов, соответствие температурных интервалов образования эвтектик с температурами пластической деформации материала. Различие между составами заключалось в соотношении компонентов стекла и добавок.

Установлено, что наилучшими свойствами обладают композиции с добавкой $MoSi_2$. Данные составы имели маркировку 7, 9 и 11. После нанесения данных композиций на исследуемые сплав и термообработки при температуре 650°С в течение 20 минут установлено, что покрытия сплошные, без дефектов, имеют стекловидно-матовую поверхность.

Целью работы является создание ЗТП, используемого при термической обработке, в связи с чем требуется изучение таких характеристик, как растекаемость, ТКЛР. Проведение дилатометрических исследований композиций с маркировкой 7, 9, 11 позволяет определить температуру формирования исследуемых композиций ЗТП на сплавах. Температура формирования ЗТП должна превышать температуру стеклования основы

покрытия на 50-150 °С. Одним из основных свойств исследуемых покрытий является термическое расширение, так, если ТКЛР покрытий выше ТКЛР защищаемого металла, то при охлаждении покрытие остывает быстрее. Ввиду образования сцепления «металл-покрытие» в результате нагрева металла с покрытием металл будет противодействовать сжатию ЗТП. Различие величины ТКЛР приводит к появлению в объеме покрытия недопустимых растягивающих напряжений, которые при превышении предела прочности будут вызывать появление трещин.

Результаты дилатометрических исследований представлены на рисунке 4 и в таблице 2.

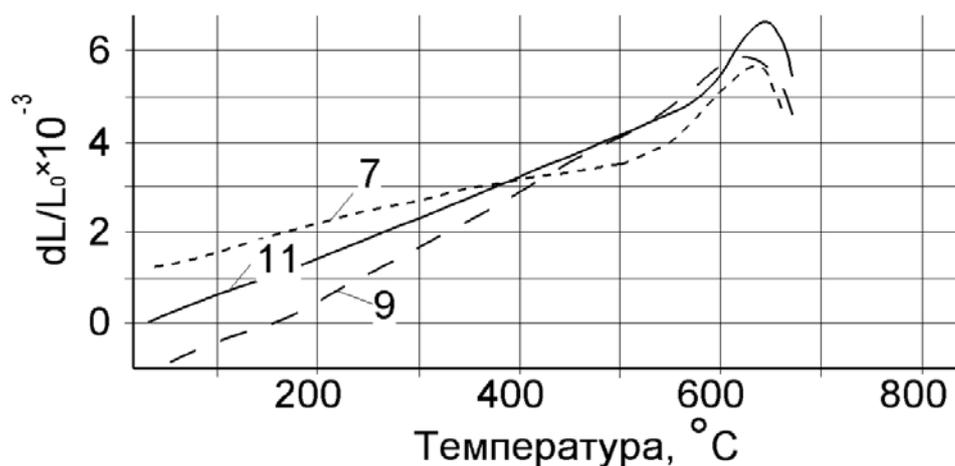


Рисунок 4 – Дилатометрические кривые покрытий

Испытания на растекаемость покрытий проводились при температурах 650 °С, 750 °С, 850 °С. Отмечено, что в диапазоне температур испытаний 650-850°С образцы покрытия с маркировкой 7 демонстрируют близкие значения показателя растекаемости (0,736-0,742), что указывает на возможность проведения процессов пластической деформации циркониевых сплавов в диапазоне температур 650-850°С при стабильном значении свойств, а также использовать данное покрытие для сплавов,

обрабатываемых при нижней и верхней температурных границах. В связи с получением положительного результата дальнейшие испытания проводились на образцах с покрытием с маркировкой 7 на основе стеклообразующих систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$, содержащим модифицирующие добавки.

Одним из свойств, свидетельствующим о высоком уровне защитного действия технологических покрытий, является распределение микротвердости в поперечном сечении образца. Если в качестве критерия оценки степени газонасыщения сплава принять протяженность зоны повышенной твердости, то из графиков на рисунке 5 следует, что величина зоны повышенной твердости в 3-4 раза больше у образцов сплава без покрытия, чем у сплава с покрытием после отжига на воздухе. Более равномерное распределение микротвердости может свидетельствовать о меньшем газонасыщении образца с защитно-технологическим покрытием при нагреве под деформацию.

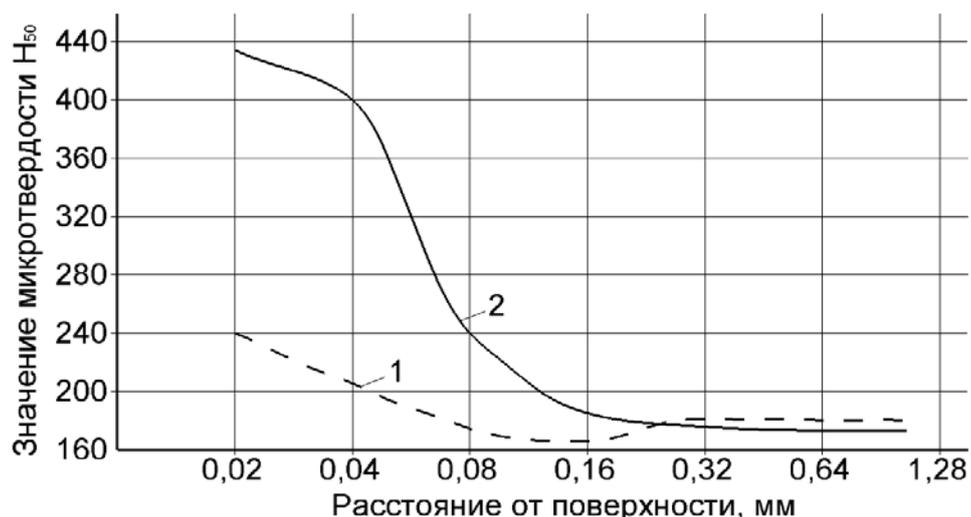


Рисунок 5 – Изменение микротвердости по сечению образца: 1 – с покрытием, 2 – без покрытия

В результате опробования покрытия с маркировкой 7 установлено, что после горячей прокатки заготовок циркониевого сплава без ЗТП

микротвердость на глубине 0,45 мм от поверхности превышала 2500 МПа, с покрытием микротвердость на глубине 0,02 мм от поверхности составляла 2100 МПа. Применение покрытия с маркировкой 7 при нагреве циркониевых сплавов снижает концентрацию O_2 в поверхностных слоях в 20-30 раз. Таким образом, эффективность защитного действия исследуемого покрытия заметно проявляется в снижении микротвердости поверхностных слоев на заготовках исследуемых циркониевых сплавов после комплексных нагревов при прокатке и последующей термообработке.

Высокое содержание в составе ЗТП оксидов щелочных металлов, а также увеличение температуры и длительности нагрева способствует более активному переносу элементов внедрения, в том числе, кислорода, из ЗТП в структуру циркониевых сплавов, что приводит к увеличению микротвердости.

В результате окисления циркониевых сплавов кислородом воздуха в ходе высокотемпературного нагрева увеличивается масса образцов ввиду диффузии кислорода через слой расплава покрытия. При высокотемпературном нагреве, помимо окисления металла, происходит улетучивание компонентов покрытия. С целью наиболее корректной оценки изменения массы образца параллельно с образцами циркониевых сплавов нагревали керамический образец, имеющий постоянную массу в процессе нагрева, с нанесенным покрытием исследуемой композиции.

Установлено, что улетучивание компонентов покрытия при нагреве и выдержке от 0,5 до 5 часов составляет 5-7%, таким образом, величиной улетучивания компонентов покрытия можно пренебречь при определении окисляемости образцов циркониевых сплавов с исследуемым покрытием.

Результаты определения окисляемости образцов с покрытием и без него представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты окисляемости образцов

Покрытие, сплав	Привес, г/м ²				
	0,5 ч	1 ч	2 ч	3 ч	5 ч
Сплав Э110 с покрытием	0,20	0,28	0,31	0,36	0,39
Сплав Э110 без покрытия	650	179	398	690	1620
Сплав Э125 с покрытием	0,20	0,25	0,27	0,34	0,41
Сплав Э125 без покрытия	52	141	349	747	1534

Таким образом, применение защитного технологического покрытия на основе силикатных стекол систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$ позволяет уменьшить привес циркониевых сплавов при нагреве. Эффект от защитного действия покрытия особенно очевиден при переходе на крупногабаритные изделия.

Выводы

Разработано и исследовано защитное технологическое покрытие на основе тугоплавкого стекла в системе $BaO-CaO-SiO_2$, а также тугоплавкого модифицирующего наполнителя и добавки-газообразователя.

Введение в состав покрытия дополнительно графита и карбида кремния способствует существенному снижению скорости охлаждения образцов после термообработки при температуре 1150°C в течение 2 часов – с 50 град/мин без применения покрытия до 11-12 град/мин для образцов сплава ЭП742 с покрытиями толщиной 4 мм. Формирование гетерогенной крупнопористой структуры обеспечивает повышение теплоизоляционных свойств исследуемых композиций покрытий. В результате исследования смазочных свойств покрытий установлено, что коэффициент трения зависит не только от температуры и степени деформации, но в значительной мере от состава покрытий, и с применением защитных покрытий коэффициент трения снижается в 8-10 раз по сравнению с

образцами сплава ЭП742 без покрытия. При этом и введение карбида кремния, и введение графита одинаково эффективно.

Разработано и исследовано защитное технологическое покрытие, предохраняющее поверхность заготовок от окисления и способное увеличивать ресурс деформационной способности заготовок из сплавов циркония. Разработанное покрытие не содержит V_2O_3 и характеризуется температурой формирования, близкой к температуре нагрева циркониевых сплавов под деформацию. Применение ЗТП позволяет уменьшить привес образцов циркониевых сплавов по сравнению с образцами сплавов без покрытия. Установлено, что защитное технологическое покрытие на основе силикатных стекол систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$ может служить эффективным средством защиты циркониевых сплавов от окисления и газонасыщения при высокотемпературном нагреве.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В. Роль материалов нового поколения в обеспечении технологического суверенитета Российской Федерации // Вестник Российской академии наук. 2023. Т. 93. № 10. С. 907-916.
2. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Петрушин Н.В., Базылева О.А., Мазалов И.С. Материалы нового поколения и цифровые аддитивные технологии производства ресурсных деталей ФГУП «ВИАМ». Часть 4. Разработка жаропрочных материалов // Электротехнология. 2022. № 5. С. 8-19.
3. Ломберг Б.С., Базылева О.А., Карашаев М.М., Летников М.Н. Исследование высокотемпературной интерметаллидной матрицы системы Ni-Al-Co для получения конструкционных сплавов с повышенной пластичностью (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.,

2021. № 9 (103). С. 3-10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-3-10.

4. Разуваев Е.И. Современные технологии обработки металлов давлением // Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932-2002. М.: ВИАМ. 2002. С. 151-155.

5. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали: 2-изд., доп., М.: Ленанд. 2016. 252 с.

6. Пономаренко Д.А., Скугорев А.В., Кин Т.Ю., Шпагин А.С. Штамповка заготовок дисков турбины малогабаритных ГТД из слитков сплава ЭП742-ИЛ на изотермических прессах // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. № 8. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-9-17.

7. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических волокнистых материалов и бериллиевых сплавов // Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 1. С. 5. (materialsnews.ru).

8. Солнцев С.С. Защитные покрытия металлов при нагреве. Изд. 2-е, доп. // М.: Книжный дом «Либроком». 2009. С. 36-50.

9. Бурлаков И.А. Получение заготовок из сплава ЭП742 с мелкозернистой структурой для последующей изотермической раскатки // Известия МГТУ МАМИ. 2010. № 1 (9). С. 96-99.

10. Малинина Г.А., Солнцев С.С., Денисова В.С. Влияние неоксидных добавок на свойства стеклокерамических покрытий для деталей из жаропрочных сплавов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2021. № 3. С. 109-117. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-109-117.

11. Скугорев А.В., Капитаненко Д.В. Деформационная обработка труднодеформируемых сплавов с памятью формы систем Ni-Ti-Nb и Ni-Ti-

Nb-Zr // Труды ВИАМ: 2022. № 1 (107) С. 14-25. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-14-25.

12. Кочубей А.Я., Журавлева П.Л. Применение рентгеновской дифрактометрии при построении диаграмм структурных состояний деформируемых сплавов авиационного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2022. №2. С. 142-152 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-142-152.

13. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Многоуровневое масштабное комплексное исследование деформирования металлических материалов // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн., 2022. №1. Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 01.08.2024). DOI: 10/18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.

14. Попов Н.Н., Анисимова И.В. Влияние химического состава на защитное действие стеклопокрытий при высокотемпературном нагреве жаропрочных сплавов // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Л.: Наука, 1977. С. 289-295.

15. Розененкова В.А., Солнцев С.С., Миронова Н.А. Полифункциональные защитные технологические покрытия на основе алюмосиликатов для изотермической штамповки супержаропрочных никелевых сплавов // Стекло и керамика. 2013. № 11. С.35-37.

16. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике (2-е изд., перераб. и доп.). – М.: Энергоатомиздат, 1994. 252 с.

17. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и

технологии, 2019. № 2. С. 3-11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.11.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.

18. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойства // Л.: Наука. 1988. 198 с.

19. Попов Н.Н, Анисимова И.В. Влияние химического состава на защитное действие стеклопокрытий при высокотемпературном нагреве жаропрочных сплавов // Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов. Л.: Наука, 1977. С. 289-295.

20. Борисова О.А., Коломыцев К.А. Получение циркониевых труб из слитка для оболочек тепловыделяющего элемента для атомных реакторов // Современное состояние и перспективы развития науки и образования. 2022. С. 19-24.

УДК: 666.762.11

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОСПЕКАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРУПНОФОРМАТНЫХ КОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ.

Анастасия Михайловна Поскотинова^{1,2}, д.т.н. Борис Лазаревич Красный²,
к.т.н. Константин Игоревич Иконников² (email: konst@ntcbakor.ru), Анна
Львовна Галганова², к.т.н. Дмитрий Игоревич Вершинин¹, Олег Игоревич
Родимов², к.ф.-м.н. Дмитрий Дмитриевич Бернт^{2,3}, Анастасия Сергеевна
Сизова²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия

²ООО «Научно-технический центр «Бакор», г. Москва, г. Щербинка,
Россия

³НИЯУ МИФИ, г. Москва, Россия

С использованием вибрационного формования и технологии
сospекания удалось получить корундовый огнеупорный материал с
плотной структурой, значения открытой пористости и средней плотности
которого сравнимы со значениями, характерными для плавнелитых
огнеупоров. Определены оптимальные параметры получения заполнителя
бетонной массы для формования.

Ключевые слова: корундовые огнеупоры, технология сospекания,
реология шликеров, бетонные смеси.

THE USE OF CO-SINTERING IN THE TECHNOLOGY OF OBTAINING LARGE-FORMAT CORUNDUM REFRACTORIES OF INCREASED DENSITY.

A.M. Poskotinova^{1,2}, B. L. Krasnyi², K. I. Ikonnikov², A. L. Galganova²,
D. I. Vershinin¹,

O. I. Rodimov², D. D. Bernt^{2,3}, A. S. Sizova²

¹D. I. Mendeleev Russian State Technical University (Moscow, Russia)

²LLC "STC "BAKOR" (Russia, Moscow, Shcherbinka)

³National Research Nuclear University (Moscow, Russia)

Using vibration molding and compression technology, it was possible to obtain a corundum refractory material with a dense structure, the values of open porosity and average density of which are comparable to those typical for fused refractories. The optimal parameters for obtaining a concrete mass filler for molding have been determined.

Keywords: corundum refractories, co-sintering technology, rheology of suspensions, concrete mixtures.

Крупноформатные корундовые огнеупорные блоки используют для футеровки высокотемпературных печей и установок в стекловаренной промышленности, производстве базальтового волокна, минеральной ваты, стеклопластичных материалов и др. Обычно преследуют цель по уменьшению открытой пористости и увеличению кажущейся плотности изделия, что обусловлено желанием снизить площадь контакта огнеупорного материала с расплавом и повысить его устойчивость к химическому и эрозионному воздействию.

В настоящее время огнеупоры, обладающие необходимыми свойствами, изготавливают с использованием плавленнолитого метода, имеющего, однако, ряд существенных недостатков: значительная энергоемкость, малый объем производства на территории Российской Федерации, ограниченный ассортимент типоразмеров, загрязнение

расплава электродами, необходимость введения в шихту добавок, ограничивающих огнеупорность материала и его использование в восстановительных средах, а также наличие большого количества усадочных дефектов (усадочных раковин, распоров, утяжин, горячих сколов и др.) Кроме того, при литье в металлические или графитовые формы из-за их высокой термоаккумулирующей способности структура отливок имеет ярко выраженную зональность и преимущественно последовательный характер затвердевания материала, что также приводит к появлению механических напряжений [1-3].

Поэтому целесообразно рассмотреть альтернативный способ получения крупноформатных корундовых огнеупоров повышенной плотности (ККОПП), в том числе с использованием вибрационного формования и технологии со-спекания. Предполагается, что указанный способ позволит уменьшить энергозатраты, упростить аппаратное оформление, производить огнеупорные изделия, в том числе крупноформатные, с содержанием $Al_2O_3 >99\%$ с прогнозируемой и равномерной усадкой.

Описываемая технология предполагает использование вибрационного формования. Этот метод позволяет получать изделия сложных форм, в том числе крупноформатные. Для реализации вибрационного формования необходимо приготовить огнеупорную бетонную массу, обладающую тиксотропными свойствами и состоящую из зерен заполнителя и тонкодисперсной связки [4, 5, 6]. В качестве связки используют высококонцентрированный глиноземистый шликер, который оказывает решающее влияние на реологические свойства бетонной массы [6], а именно способствует уменьшению водопотребности системы при заданной подвижности. Кроме этого, для регулирования литейных свойств в систему вводят разжижающие добавки.

В огнеупорной промышленности чаще всего применяют полиакрилатные, полиэтиленгликолевые или поликарбосилатные пластификаторы. Механизм действия добавок основан на электростатической и сферической стабилизации. В результате их действия, вода, которая шла на образование сольватных оболочек вокруг частиц, высвобождается, тем самым повышая текучесть системы [7]. Согласно литературным данным [8-11], как правило с возрастанием концентрации добавки текучесть смеси увеличивается.

Технология спекания основана на патентах [12-14]. Из концепции технологии следует, что наполнитель в недоспеченном состоянии должен обеспечивать всасывание шликера за счет капиллярных эффектов, а после конечного обжига – спекаться до значения открытой пористости, близкого к нулю ($< 1\%$) при минимальной линейной усадке и максимальной средней плотности.

Эффективность работы капиллярных сил можно оценить по высоте поднятия жидкости в цилиндрическом капилляре [15]:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\Delta\rho gr}, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение, Дж/м²;

θ – угол смачивания, град;

$\Delta\rho$ – разница между плотностью жидкости и плотностью воздуха, г/см³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

r – радиус капилляра, м.

Исходя из уравнения (1) решающим фактором в наборе массы за счет капиллярного эффекта является размер пор наполнителя.

Таким образом, в работе проведен сравнительный анализ глиноземистого сырья, дефлокулирующих добавок и методов формования заполнителя для ККОПП. Определены оптимальные параметры технологии получения заполнителя.

В качестве исходного сырья для получения суспензий в работе применялись глиноземы следующих марок: ГРТ (ТУ 2442-079-22298789-2021), Смалокс А БМ (ТУ 14-194-283-07), китайский аналог CL370. Также в качестве спекающей добавки использовали диоксид титана марки R-996, вводимый в количестве 1 мас. %.

Гранулометрический анализ глиноземов исследовали методом лазерной дифракции с помощью Analysette 22, определение площади удельной поверхности $S_{уд}$ проводили методом газопроницаемости на приборе ПСХ – 10а. Исследование морфологии частиц проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для анализа влияния дефлокулирующих добавок на реологические свойства шликеров были выбраны пластификаторы на основе соединений, представленных в таблице 1.

Таблица 1 – Разжижающие добавки, используемые в работе

Наименование	Химический состав основного вещества	Массовая доля основного вещества, %
Клеон РА	Полиакрилат аммония	38-41
Клеон 3	Сополимер акриловой и метакриловой кислот, триэтаноламмониевая соль	34-38
Кратасол FC	Поликарбоксилатный эфир	35-39
Клеон SP36	Сополимеры кислот акрилового и винилсульфонового ряда, соли аммония	28-32
Castament FS 10	Полиэтиленгликоль	35-38

Методика проведения эксперимента

1.1. Сравнение реологических свойств суспензий, изготовленных на основе глиноземов указанных марок.

Для приготовления шликеров и равномерного распределения компонентов проводили смешивание в валковой мельнице в течение 30 минут. Определение влияния относительной влажности суспензий, на их текучесть оценивали по времени истечения на вискозиметре ВЗ - 246. Начальная относительная влажность шликеров составляла 25 %, далее ее повышали с шагом 5 %. Для дальнейшего исследования использовали глинозем той марки, которая показала наибольшую текучесть суспензии при ее минимальной влажности.

1.2. Определение влияния разжижающих добавок на реологические свойства шликера.

Суспензии готовили аналогично методике из п. 1.1, при этом кроме спекающей добавки дополнительно вводили дефлокулирующие в концентрациях 0,05-1,0 мас.%. Время истечения суспензий, содержащих различные дефлокулирующие добавки, измеряли при фиксированной относительной влажности 20 %. На основе полученных результатов выбирали ту дефлокулирующую добавку, при введении которой наблюдалось наилучшее разжижение шликера.

2.1. Формование из полученного шликера брикетов различными методами.

В качестве методов формования брикета для получения заполнителя бетонной массы были выбраны: полусухое прессование, литье шликера в беспористую форму, литье шликера в гипсовую форму, пресс-фильтрация.

2.2. Обжиг брикетов для получения заполнителя бетонной массы. Сравнение их структурных свойств.

Полученные образцы (брикеты) делили на две части и обжигали в камерной печи. Первую часть образцов для изучения свойств заполнителя бетонной массы в недоспеченном состоянии - при 1200 °С. С целью

определения эффективности работы капиллярных сил, проводили опыт по набору массы шликера на образцы. Оставшиеся - при 1600 °С. Измеряли структурные свойства образцов.

Для получения зернистого заполнителя брикеты после первичного обжига фракционировали (3-1 мм, 1-0,5 мм и 0,5-0 мм). Проводили магнитную сепарацию.

3.1. Изготовление образцов зернистого строения с использованием метода вибрационного формования и технологии со-спекания. Определение структурных свойств образцов.

Вибрационное формование зернистых образцов огнеупоров проводили при частоте 60 Гц до удаления видимых пузырей воздуха на поверхности. Обжиг проводили при 1600 °С в камерной печи по следующему режиму: скорость нагрева - 0,5 град/мин, выдержка – 10 часов. Измеряли физико – механические свойства полученных образцов. Полученные значения сравнивали со свойствами некоторых коммерческих марок плавнелитых корундовых огнеупоров.

Анализ и обсуждение полученных результатов

Результаты гранулометрического анализа глиноземов исследуемых марок показаны на рис. 1. Морфология частиц видна на микроструктуре исходных порошков (рис. 2).

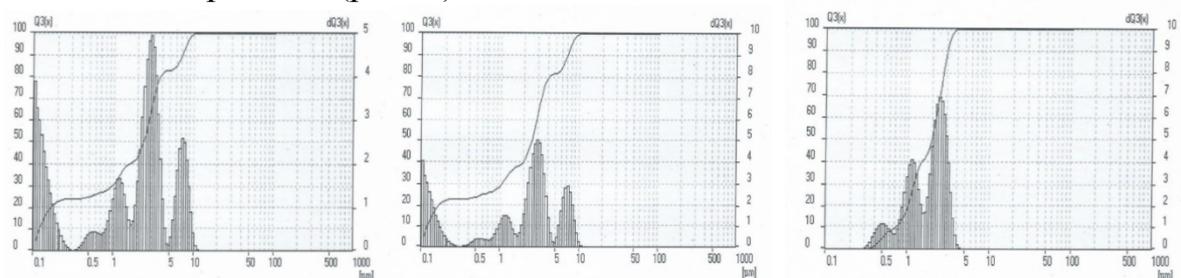


Рисунок 1. Результаты лазерной гранулометрии исходных марок глинозема: а - Смалокс А БМ; б - CL370; в - ГРТ

Согласно полученным результатам (см. рис. 1), у всех марок глинозема наблюдается полимодальное распределение частиц. Порошок глинозема марки ГРТ по сравнению с другими наиболее дисперсный. Его $S_{уд}$ равна $12942 \text{ см}^2/\text{г}$, в то время как у глинозема марки Смалокс А БМ она составляет $9219 \text{ см}^2/\text{г}$, марки CL370 – $8789 \text{ см}^2/\text{г}$.

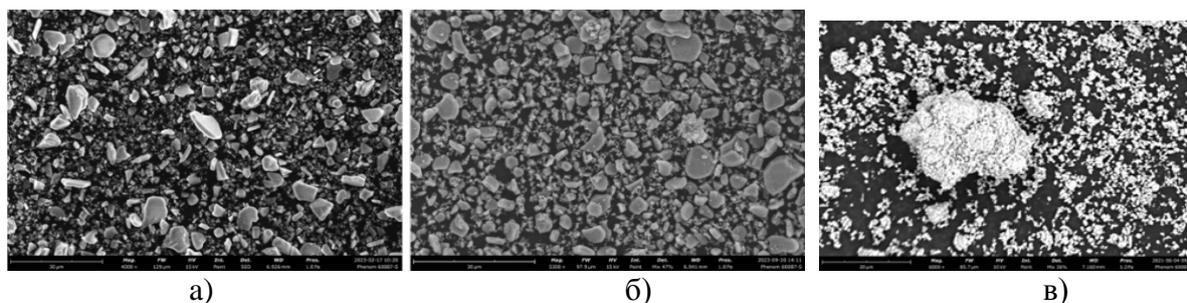


Рисунок 2. Изображения микроструктуры порошков глиноземов марок: а – Смалокс А БМ; б - CL370; в - ГРТ

Высокодисперсные частицы глинозема ГРТ (рис. 2, в) склонны к образованию крупных агрегатов с размером до 30 мкм, что в дальнейшем может негативно сказаться на распределении спекающей и разжижающей добавок. Порошки марок Смалокс А БМ (рис.2, а) и CL370 (рис. 2, б) представлены частицами неправильной формы размером ≤ 10 мкм, однако в порошке Смалокс А БМ также присутствуют частицы, размер которых ≤ 1 мкм, в то время как для CL370 характерно наличие большого количества частиц размером 1-5 мкм, что подтверждается результатами гранулометрии (рис. 1).

Зависимость времени истечения суспензий от влажности для выбранных марок глинозема представлена на рисунке 3.

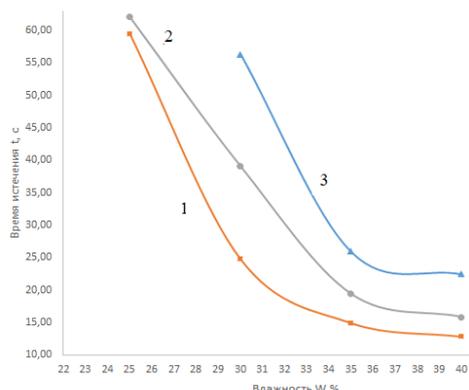


Рисунок 3. Зависимость времени истечения шликера на основе разных марок глиноземов от влажности: 1 - Смалокс А БМ; 2 - CL370; 3 - ГРТ

Суспензия на основе глинозема Смалокс А БМ обладает меньшей вязкостью при большем содержании твердой фазы, ввиду значений $S_{уд} < 10000 \text{ см}^2/\text{г}$, в отличие от ГРТ, а также наличия крупной фракции с размером частиц 5-10 мкм (рис. 1). У марки CL370 больше частиц размером 1-5 мкм, на смачивание которых необходимо большее количество жидкости, в сравнении с глиноземом марки Смалокс А БМ.

На рисунке 4 приведены результаты определения времени истечения суспензии на основе Смалокс А БМ от концентрации пластификаторов, представленных в таблице 1.

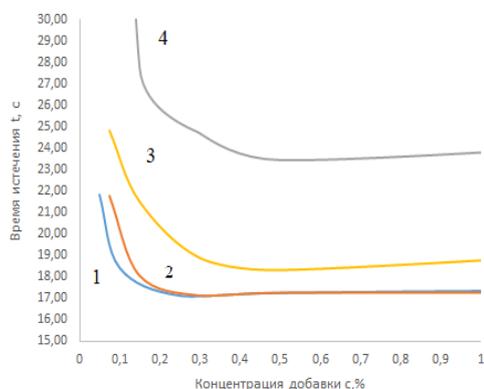


Рисунок 4. Зависимость времени истечения шликера от концентрации пластификатора: 1 - Кратасол FC; 2 - Клеон PA; 3 - Клеон SP36; 4 - Castament FS10

С увеличением концентрации добавок, время истечения шликера уменьшается. При этом после достижения определенного значения график выходит на плато. Шликер, содержащий Кратасол FC, при прочих равных, имеет меньшее время истечения, следовательно, эта добавка позволяет повысить текучесть шликера наиболее эффективно.

Для уточнения параметров суспензии анализировали зависимость времени истечения шликера от влажности при фиксированном значении концентрации добавки Кратасол FC - 0,2 мас. % . За рабочую приняли влажность 17 %.

Результаты опыта по набору массы брикетов, полученных различными методами формования и обожженных при 1200 °С, после погружения в шликер представлены на рисунке 5.

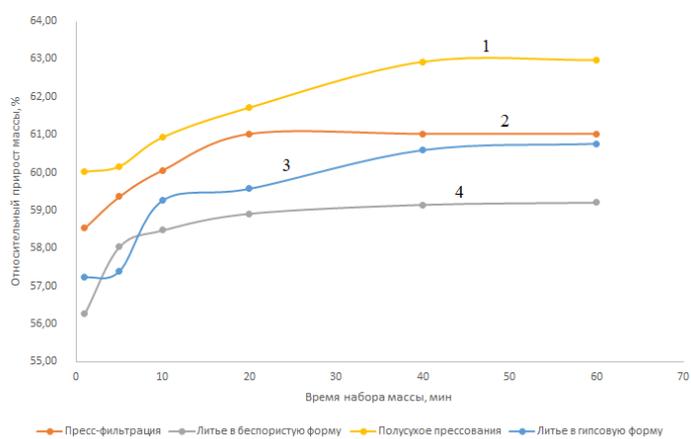


Рисунок 5. Относительный прирост массы образцов, сформованных разными методами: 1 - полусухое прессование; 2 - пресс-фильтрация; 3 - литье в гипсовую форму; 4 - литье в беспористую форму

В первые минуты после погружения масса образцов интенсивно растет: уже после первой минуты образец набирает больше половины своей массы. Затем график выходит на плато и изменение массы практически не происходит. Относительный прирост массы образца,

отформованного полусухим прессованием выше, чем у других образцов на протяжении всего времени испытания.

Результаты измерения структурных свойств брикетов заполнителя, обожжённых при 1200 °С и 1600 °С представлены в таблицах 2 и 3 соответственно.

Таблица 2 – Структурные свойства брикетов, обожженных при 1200 °С

Метод формования	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Средний размер пор, мкм
Полусухое прессование	4,01	26,6	2,89	0,945
Пресс-фильтрация	2,39	31,4	2,70	0,867
Литье шликера гипсовую форму	7,39	25,4	2,91	2,640
Литье шликера беспористую форму	5,80	28,6	2,70	1,650

Таблица 3 – Структурные свойства брикетов, обожженных при 1600 °С

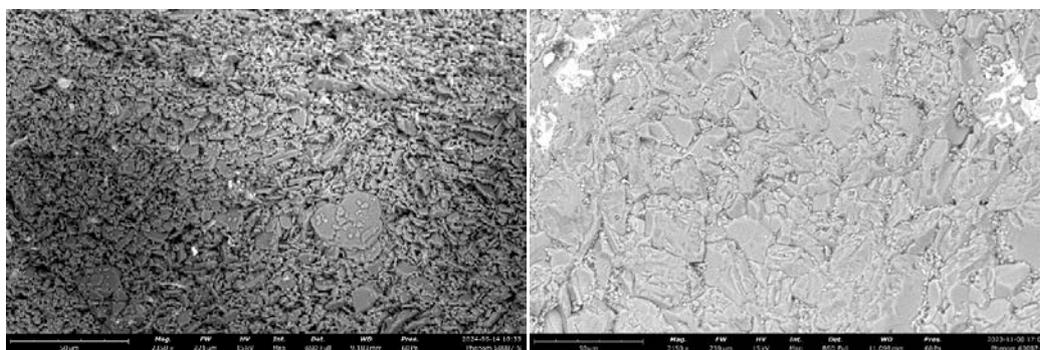
Метод формования	Линейная усадка, %	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³
Полусухое прессование	10,07	0,5	3,75
Пресс-фильтрация	12,82	11,9	3,51
в гипсовую форму	11,74	0,5	3,68
Литье шликера беспористую форму	15,79	0,7	3,71

Согласно уравнению (1), во-первых, шликер должен хорошо смачивать зерна. Смачивание в нашем случае достигается введением в шликер лиофильного пластификатора Кратасол FC. Во-вторых, чем меньше радиус капилляра (поры), тем лучше зерно заполнителя будет всасывать шликер. Из результатов порометрии (табл. 2) следует, что наименьший средний размер пор 0,867 мкм имеет образец, отформованный на фильтр-прессе. Однако опыт по набору массы (рис. 5) показывает, что прессованный образец интенсивнее всасывает суспензию. Полученное несоответствие можно объяснить различием не только диаметров, но и формы, а также протяженности пор в образцах.

Проведя анализ структурных характеристик (табл. 2, 3), можно заключить, что образцы, отформованные литьем шликера в беспористую и гипсовую форму, а также полусухим прессованием имеют схожие свойства: среднюю плотность после обжига около $3,7 \text{ г/см}^3$, а открытую пористость $<1 \%$. Кроме того, из представленных результатов следует, что с увеличением температуры идет активный процесс спекания образцов вне зависимости от метода формования, так как увеличивается их линейная усадка и средняя плотность, а открытая пористость уменьшается. При конечном обжиге брикет, отформованный полусухим прессованием, имеет меньшее значение линейной усадки равное $10,07 \%$, большие значения средней плотности $3,75 \text{ г/см}^3$ и открытой пористости $0,5 \%$, в сравнении с другими методами, в то время как образец, полученный с помощью пресс-фильтрации имеет открытую пористость $11,9 \%$, что не удовлетворяет условиям со-спекания.

По совокупности факторов, полусухое прессование – наиболее оптимальный метод для формования брикета заполнителя.

Фотографии микроструктуры образца, полученного полусухим прессованием, после первичного и конечного обжига представлены на рисунке 6.



а)

б)

Рисунок 6. Микроструктура образцов, полученных полусухим прессованием и обожженных при 1200 (а) и 1600 °С (б).

Увеличение температуры закономерно ведет к увеличению размера частиц, а также к их припеканию. При 1200 °С (рис. 6, а) структура образца представлена в основном частицами с четко различимыми границами размером от 3 до 20 мкм. При 1600 °С (рис. 6, б) наблюдается активное спекание частиц, размер кристаллов достигает 50 мкм, происходит переход открытой пористости в закрытую межкристаллическую.

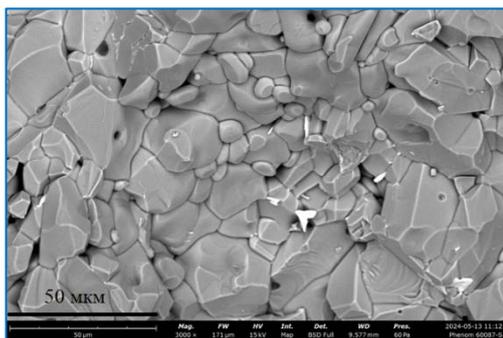


Рисунок 7. Микроструктура образца, полученного вибрационным формованием с применением технологии спекания и обожженного при 1600 °С

На рисунке 7 показана микроструктура образца огнеупора зернистого строения, обожженного при 1600 °С. После обжига получается плотная структура, состоящая из кристаллов, размер которых 2-7 мкм и 20-50 мкм. Установлено, что идет процесс активной рекристаллизации с формированием закрытой сферической внутрикристаллической пористости. Сравнение структурных свойств зернистых образцов огнеупоров, полученных вибрационным формованием и некоторых коммерческих марок плавнелитых огнеупоров представлено в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнение структурных свойств зернистых образцов, полученных в работе, и марок плавнелитых огнеупоров

Огнеупор	Опытный образец	Monofrax A	Monofrax H	МК-1	МК-4
Средняя плотность, г/см ³	3,61	3,76	3,06	3,37	3,5
Открытая пористость, %	2,8	1,06	4,04	3,5	3,4

Согласно литературным данным [2], средняя плотность коммерческих марок высокоглиноземистых плавнелитых огнеупоров варьируется в широких пределах (от 3,06 до 3,76 г/см³), при этом открытая пористость не превышает 4,5 % (табл. 4). Образец, полученный в ходе работы, обладает структурными характеристиками, значения которых попадают в указанные интервалы. Следовательно, огнеупоры на основе заполнителя из прессованного брикета, полученные вибрационным формованием с использованием технологии со-спекания, в перспективе можно использовать в кладке стекловаренных печей.

Заключение

В ходе работы были сделаны следующие выводы:

- использование глинозема марки Смалокс А БМ позволяет получить суспензию с минимальной вязкостью при минимальной влажности;
- получить шликер на основе глинозема Смалокс А БМ с максимальным содержанием твердой фазы удастся при введении в него дефлокулирующей добавки Кратасол FC в концентрации 0,2 мас. %. При этом относительную влажность суспензии удастся снизить с 20 до 17 %.
- наиболее перспективным методом формования брикета заполнителя следует считать полусухое прессование, так как образцы, изготовленные этим способом, обладают удовлетворительными свойствами для дальнейшего их использования в технологии со-спекания.

- используя полученный наполнитель, удалось изготовить огнеупор с плотной структурой, свойства которого превосходят свойства некоторых марок плавнелитых корундовых изделий. Полученный материал перспективен для использования в условиях эксплуатации, характерных для плавнелитых огнеупоров.

Список литературы

1. Соколов, В. А. Дуговые плавильные установки для синтеза и производства плавнелитых огнеупоров / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, П. П. Мамочкин // Новые огнеупоры. --- 2009. --- № 6. --- С. 15–18.
2. Попов, О. Н. Производство и применение плавнелитых огнеупоров / О. Н. Попов, П. Т. Рыбалкин, В. А. Соколов, С. Д. Иванов. --- М. : Metallurgy, 1985. --- 256 с.
3. Еремин, Н. И. Процессы и аппараты глиноземного производства / Н. И. Еремин, А. Н. Наумчик, В. Г. Казаков. --- М. : Metallurgy, 1980. --- 360 с.
4. Пилипенко, В. Н. Технология виброударно-импульсного уплотнения бетонной смеси / В. Н. Пилипенко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. --- 2010. --- № 5--2 (85). --- С. 234-238.
5. Попильский, Р. Я. Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. --- М. : Metallurgy, 1983. --- 176 с.
6. Кашеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров: учеб. пособие / И. Д. Кашеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. --- М. : Интернет Инжиниринг, 2007. ---752 с.
7. Kockegey-Lorenz, R. The value of additives in refractory castables. Part 1. Castables without silica fume / R. Kockegey-Lorenz, A. Buhr, D. Schmidtmeier, [et al.] // Technology Trends. --- 2014. --- № 6. --- P. 75--81.

8. Демидова-Буйзинене, И. Влияние количества дефлокулянта на изменение физико-механических свойств среднецементных жаростойких бетонов в процессе сушки и термообработки / И. Демидова-Буйзинене, И. Пундиене // Новые огнеупоры. --- 2014. --- № 3. --- С. 3--7.
9. Hommer, H. The effect of polycarboxylate ethers as deflocculants in microsilica containing castables / H. Hommer // Published in the Proceedings of the 10th Biennial Worldwide Congress on Refractories UNITECR '07. --- 2007. --- P. 401--404.
10. Samant, A. Effect of deflocculants on high alumina low cement castables / department of ceramic engineering / A. Samant. --- Rourkela: National institute of technology, 2015. --- 35 p.
11. De Oliveira, Ivon, R. Setting behavior of ultra-low cement refractory castables in the presence of citrate and polymethacrylate salts / Ivon R. de Oliveira, Andre R. Studart, Federico A. Valenzuela, Victor C. Pandolfelli // J. Eur. Ceram. Soc. --- 2003. --- № 23. --- P. 2225--2235.
12. Патент № 2782636 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/482, С04В 35/626. Способ получения керамического огнеупорного изделия из диоксида циркония: № 2021135331 : заявлено 01.12.2021 : опубликовано 31.10.2022/ Красный Б. Л., Иконников К. И., Галганова А. Л. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Бакор». – 18 с.
13. Патент № 2782638 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/482, С04В 35/16, С04В 35/626. Способ получения керамического огнеупорного изделия из циркона: № 2021135332 : заявлено 01.12.2021 : опубликовано 31.10.2022 / Красный Б. Л., Иконников К. И., Галганова А. Л. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Бакор». – 18 с.
14. Патент № 2782658 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/482, С04В 35/626. Способ получения керамического огнеупорного изделия из

цирконата кальция: № 2021135330 : заявлено 01.12.2021 : опубликовано 31.10.2022 / Красный Б. Л., Иконников К. И., Галганова А. Л.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Бакор». – 18 с.

15. Назаров, В. В. Коллоидная химия / В. В. Назаров, А. С. Гродский, Н. А. Шабанова [и др.]; под ред. В. В. Назарова. --- Санкт-Петербург : Лань, 2022. --- 436 с.

УДК: 661.666, 546.28-121, 543.573, 543.544, 544.6, 621.355

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ГАЗОФАЗНОГО ПИРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА НА СФЕРОЛИЗОВАННЫЙ ГРАФИТ

к.х.н. Хасков Максим Александрович*, Наумова Вероника Алексеевна,

к.т.н. Караева Аида Разимовна, д.х.н. Мордкович Владимир Зальманович

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,

ул. Центральная 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840,

khaskov@tisnum.ru, naumova.v.a96@mail.ru, karaevaar@tisnum.ru,*

mordkovich@tisnum.ru

Аннотация

В работе изучено газофазное осаждение поверхностного слоя пироуглерода и кремния на сферолитизованный графит для оптимизации электрохимических характеристик при его использовании в качестве активного материала анодов литий-ионных аккумуляторов. Показано, что метод газовой хроматографии продуктов пиролиза может быть использован для оптимизации времени и температуры пиролитического разложения, тогда как метод термического анализа позволяет быстро оценивать количество пироосаждённого углерода. Оптимизированные условия позволяют получать активные материалы анодов литий-ионных аккумуляторов с высокой кулоновской эффективностью и устойчивостью к циклированию при повышенной удельной ёмкости.

Реферат

Установлено, что использование ароматических углеводородов позволяет минимизировать гомофазное пиролитическое разложение углеродного прекурсора, которое наблюдается в случае алифатических соединений. Методом газовой хроматографии показано, что повышенное содержание этилена в газовой смеси после пиролиза ароматических соединений коррелирует с образованием обособленных частиц углерода и

указывает на частично гомофазное разложение углеводородного прекурсора. Установлено, что изменение профиля выделения водорода может быть использовано для оптимизации времени гетерофазного пиролитического нанесения как углеродной, так и кремниевой плёнок на поверхность сферолизованного графита. Показано, что использование удвоенной массы при максимальной скорости сгорания пиролитического углерода позволяет с высокой точностью определить его содержание в композиционном материале. Показано, что при выбранных условиях пироосаждения кремния и постобработки кремний находится в кристаллическом состоянии. Оптимизированные условия пироосаждения кремния и углерода позволили получить активные материалы анодов литий-ионных аккумуляторов с ёмкостью, которая двукратно превышает ёмкость исходного сферолизованного графита на первых десяти циклах циклирования.

Ключевые слова: пиролитические покрытия, кремний, углерод, графит, литий-ионные аккумуляторы

OPTIMIZATION OF GAS PHASE PYROLYTIC DEPOSITION OF CARBON AND SILICON ON SPHEROIDIZED GRAPHITE

Khaskov M.A., Naumova V.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z.

Abstract

The gas-phase deposition of a pyrolytic carbon and silicon layer on spheroidized graphite to optimize the electrochemical characteristics for using it as an active material for lithium-ion battery anodes was studied. It was shown that the gas chromatography method of pyrolysis products can be used to optimize the time and temperature of pyrolytic decomposition, while the thermal analysis method allows for a rapid assessment of the amount of pyro-deposited gas. Optimized conditions allow for obtaining active materials for lithium-ion

battery anodes with high Coulomb efficiency and cycling stability at increased specific capacity.

Keywords: pyrolytic coatings, silicon, carbon, graphite, lithium ion battery

Введение

Бурное развитие портативной электроники и автотранспорта постоянно требует от исследователей создания химических источников тока со всё большими плотностями тока и энергии. Технология хранения электрической энергии с помощью литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) остаётся основным технологическим решением, причём в качестве активного материала анодов наиболее часто используется графит, характеризующийся низкой стоимостью, высокой кристалличностью, а также хорошими электрохимическими характеристиками, такими как устойчивость к циклированию и высокая кулоновская эффективность. Стоит отметить, что использование графита ограничено ёмкостью в 372 мА*ч/г, которая определяется максимально насыщенным при комнатной температуре и атмосферном давлении интеркалированным соединением графита с литием состава LiC_6 [1], и для её увеличения необходимо использовать композиционные материалы на основе графита и других элементов, например, кремния, ёмкость которого уже составляет порядка 3579 мА*ч/г при комнатной температуре [2]. Использование кремния в качестве компонента композиционных материалов, а не чистого кремния, обусловлено тем, что при обратимом интеркалировании/деинтеркалировании лития в структуру кремния происходит изменение объёма до 400% [3], что при электрохимическом циклировании приводит к быстрой деградации электрода. Таким образом, создание композитов графит/кремний, компенсирующих изменение

объёма в процессе работы анода в ЛИА, является важной и актуальной задачей.

Стоит отметить, что интеркалирование лития в графит протекает преимущественно с торцевых поверхностей, тогда как диффузия лития через базальные плоскости графитовой структуры чрезвычайно мала [1]. Такая анизотропия массопереноса приводит к низким кинетическим характеристикам электрохимического интеркалирования/деинтеркалирования лития при использовании чистого графита, поэтому часто проводят его сферолизацию, т.е. обработку в специальных ударных мельницах для превращения «шатлоподобных» частиц природного графита в сферические. Такая обработка помимо существенного улучшения кинетики реакции электрохимического интеркалирования/деинтеркалирования лития приводит к появлению множества структурных дефектов, которые являются источниками побочных электрохимических реакций в процессе работы аккумулятора и низкой кулоновской эффективности. Для увеличения кулоновской эффективности электрода на поверхность сферолизованного графита наносят защитные плёнки из различных материалов, наиболее распространёнными из которых является пиролитический графит [4]. В этой связи контроль нанесения пиролитического графита на поверхность сферолизованного графита является важной и актуальной задачей.

Целью данной работы была оптимизация условий газофазного нанесения кремния и углерода на поверхность сферолизованного графита с использованием различных физико-химических методов анализа для получения активного материала анодов литий-ионных аккумуляторов с повышенной ёмкостью.

Материалы и методы

В работе использовали сферолизированный природный графит со средним размером частиц 19 мкм и зольностью ниже 0.1 мас.%

производства КНР. Пироосаждение углерода проводили в трубчатом кварцевом реакторе из смеси углеродсодержащего прекурсора и аргона при температуре 900°C. В качестве углеродсодержащего прекурсора использовали этилен, метан, пропан, этанол, толуол и метаксилол с чистотой не менее 99,9%. В случае пироосаждения кремния использовали смесь силана (чистота не менее 99%) и аргона. Этилен, метан, пропан и силан подавались в систему подготовки реакционной смеси с использованием электронного расходомера, тогда как этанол, толуол и метаксилол - путём насыщения газа-носителя (аргона) в склянке Дрекслея с углеродсодержащим прекурсором, находящейся при термостатируемых условиях.

Время пироосаждения рассчитывали исходя из массы навески, количества поступающего в реактор пиролиза прекурсора и выражали в значениях теоретического привеса (ТП), рассчитываемого по формуле (1):

$$ТП = \frac{V_{\Pi} \cdot t_{\text{СИНТЕЗА}}}{m_{\text{СФГ}}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где V_{Π} – скорость поступающего в реактор углерода или кремния в приближении полного пиролитического разложения углеродсодержащего или кремнийсодержащего прекурсоров (мг/мин), $t_{\text{СИНТЕЗА}}$ – время синтеза (мин), $m_{\text{СФГ}}$ – масса навески сферолизованного графита (мг). Использование значений теоретического привеса вместо времени пироосаждения позволяет нормализовать продолжительность синтеза с учётом навески сферолизованного графита, концентрации углеродсодержащего и кремнийсодержащего прекурсоров в поступающей в реактор реакционной смеси, а также содержания в нём углерода и кремния.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) проводили на растровом электронном микроскопе TESCAN Vega 3 и растровом

электронном микроскопе JSM-7600 (JEOL), оснащённого энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) – INCA Energy на основе безазотной системы энергодисперсионного микроанализа, включающей детектор (X-Max, Oxford instruments). В первом случае в качестве катода использовался вольфрамовый термокатод с рабочим ускоряющим напряжением — 5 кВ. В качестве детектора использовался внутрикамерный детектор вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли.

Адсорбционные измерения проводили на автоматическом анализаторе (NOVA 1200e, Quantachrome Instruments) методом низкотемпературной адсорбции азота.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в спектральном диапазоне от 900 до 3300 см^{-1} с помощью конфокального Рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Мощность лазерного излучения 5 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой.

Для анализа выделенных газов в процессе синтеза использовали газовый хроматограф Кристаллюкс 4000М с двумя колонками: насадочной металлической, наполненной цеолитом NaX, и капиллярной, наполненной полидивинилбензолом, которые термостатировались при 50°C. Хроматограф был оснащён тремя детекторами: одним пламенно-ионизационным (ПИД-детектор) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП-детекторы). В качестве газа носителя в хроматографе использовался гелий и аргон. В процессе синтеза через каждые 2.5 минуты по системе подачи газов в хроматограф подавалась газовая смесь из реактора, которая анализировалась в течение 2 минут. Углеводороды анализировались на ПИД-детекторе, аргон на ДТП-детекторе с использованием в качестве газа-носителя гелия и водород на ДТП-детекторе с использованием в качестве газа-носителя аргона. Для

обработки данных использовали программное обеспечение Netchrom v.2.1. for Windows.

Для электрохимических измерений готовилась электродная паста, состоящая из 85 мас.% активного материала, синтезированного в работе, 10 мас.% полиэтиленфторида и 5 мас.% ацетиленовой сажи Super P (Timcal). Электрохимические исследования проводились по постоянному току 25 мА/ч в пределах 1.5 - 0.002 В отн. Li/Li⁺ с выдержкой при 0.002 В отн. Li/Li⁺ в течение 5 ч. В качестве электролита использовали 1М LiPF₆ в смеси растворителей этиленкарбоната и диэтилкарбоната (1:1). Электрохимические исследования проводились в Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН.

Результаты

Предварительные исследования показали, что при выбранных экспериментальных условиях пиролитическое разложение неароматических углеводородов приводит к образованию большего количества обособленных отдельных углеродных фаз, указывающее на гомофазное пиролитическое разложения, тогда как в случае использования ароматических углеводородов гетерофазное пиролитическое разложение начинает превалировать, и в случае использования толуола достигает практически 100% (Рис.1).

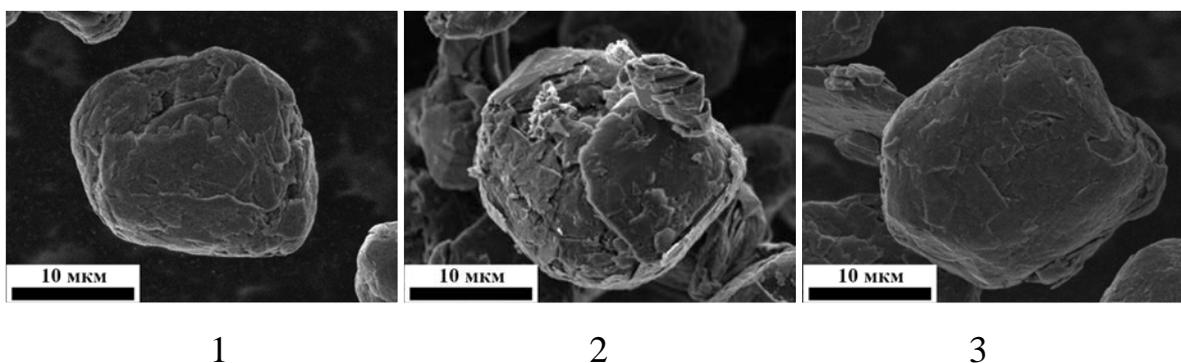


Рис.1. РЭМ-микрофотографии исходного сферолизованного графита (1), после пироосаждения пропана (2) и толуола (3)

В случае использования ароматических углеводородов, также частично происходит отклонение от полного гетерофазного разложения углеводородов, но как было показано, это коррелирует с образованием этилена в газовой смеси, что может быть использовано для выбора углеродсодержащего прекурсора при изменении экспериментальных условий пиролиза. В выбранных экспериментальных условиях наиболее равномерное гетерофазное разложение углеродсодержащего прекурсора на поверхности сферолизованного графита происходит при использовании толуола, который и был выбран для дальнейших исследований.

Согласно работе [5] необратимая ёмкость по литию при использовании углеродного материала в качестве активного материала анода ЛИА пропорциональна суммарной площади его поверхности, поэтому в качестве критерия оптимизации времени продолжительности пироосаждения могут быть использованы значения удельной поверхности образцов до и после пироосаждения.

Таблица 1

Значения удельной поверхности и суммарного размера пор сферолизованного графита после пироосаждения толуола при 900°C и различных значениях теоретического привеса

ТП ¹ , %	0	45	50	75	100	125	150
S _{уд} ² , м ² /г	10	7	6	5	5	5	5
V _{пор} ³ , см ³ /мг	44	28	16	9	8	8	13

¹Теоретический привес, рассчитанный согласно формуле (1), ²Удельная поверхность, ³Суммарный объём мезо- и микропор

Как видно из Таблицы 1 наименьшее значение удельной поверхности и суммарного объёма микро- и мезопор достигается при временах пироосаждения, соответствующих ТП=100-125%. С другой

стороны, при анализе профиля содержания водорода в газовой смеси на выходе из реактора пиролиза можно отметить две зоны (Рис.2) с различной скоростью газовыделения.

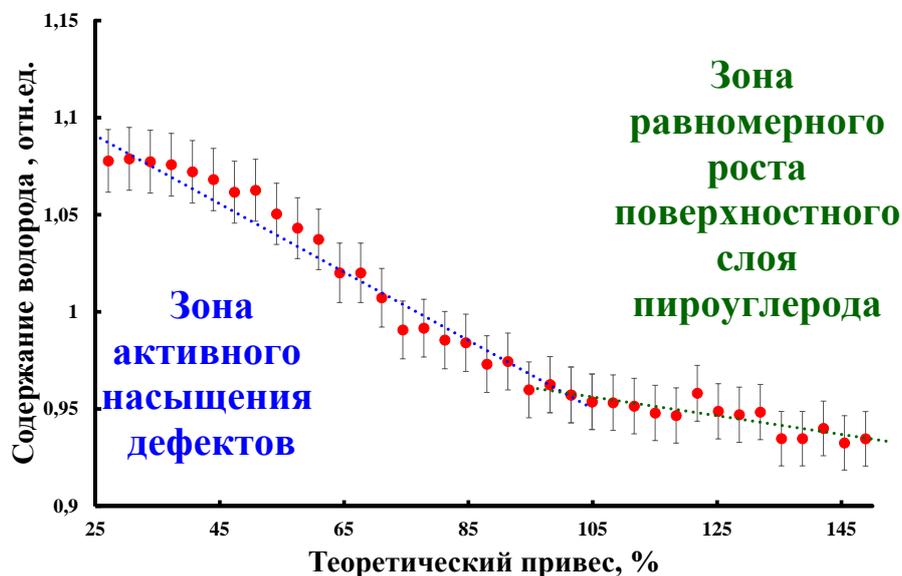


Рис.2. Профиль содержания водорода в выходящем из реактора газе при пиролитическом разложении толуола над сферолизированным графитом при 900°С

Как видно из Рис.2 на начальном этапе пироосаждения происходит быстрое уменьшение содержания водорода, что может быть связано с насыщением поверхностных дефектов графитовой матрицы, имеющих повышенную реакционную способность [6]. После времени пироосаждения, соответствующего $\sim \text{ТП}=100\%$, происходит равномерное незначительное уменьшение содержания водорода, что может быть связано с равномерным ростом пироуглеродной плёнки. Таким образом данные газовой хроматографии и измерения удельной поверхности образцов указывают на одинаковое оптимальное время синтеза, соответствующее $\text{ТП}=100\%$, поэтому хроматографический анализ может быть рекомендован как экспресс-метод для выбора оптимального времени пироосаждения при изменении экспериментальных условий пиролиза.

После подбора оптимальных условий газофазного осаждения кремния на сферолизированный графит посредством пиролиза силана были

получены экспериментальные образцы активного материала анодов ЛИА. Результаты электронной микроскопии исходного сферолизованного графита и графитов после нанесения слоёв пиролитического углерода и кремний представлены на Рис.3.

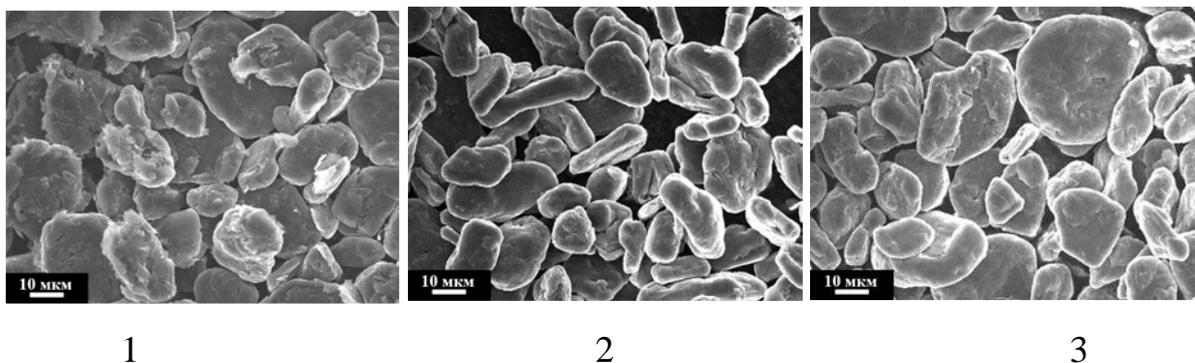


Рис.3. РЭМ-фотографии исходного сферолизованного графита (1), сферолизованного графита после пироосаждения углерода (2) и пироосаждения кремния с последующим пироосаждением углерода (3)

Как можно видеть из Рис.3, сделать выводы о наличии углеродной и кремниевой плёнки на поверхности сферолизованного графита из данных растровой электронной микроскопии достаточно сложно, поэтому для качественного подтверждения осаждения элементов использовали КР-спектроскопию (Рис.4А), а для количественного определения содержания пиролитического углерода в образце был предложен метод термического анализа в окислительной атмосфере [7] (Рис.4Б).

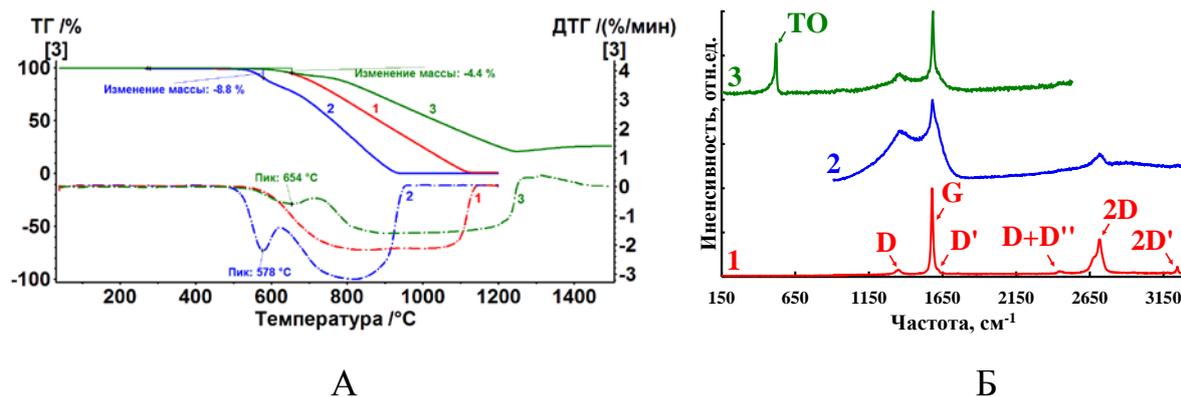


Рис.4. КР-спектры (А) и данные термического анализа в окислительной атмосфере (Б) (ТГ-сплошные кривые, ДТГ-прерывистые кривые) образцов исходного сферолизованного графита (1), сферолизованного графита после пироосаждения углерода (2) и после пироосаждения кремния и углерода (3)

Как видно из Рис.4А на КР-спектрах исходного сферолизованного графита фиксируются D, G, D', D+D'', 2D и 2D' пики, характерные для сферолизованного графита [8], тогда как после осаждения пиролитического углерода, спектр уже представляет собой суперпозицию исходного спектра и аморфного углерода с уширенными D и G пиками [9]. После осаждения кремния и доосаждения углерода на спектрах уже фиксируется ТО мода кристаллического кремния [10].

Как видно из Рис.4Б пироосаждение кремния приводит к повышению термоокислительной устойчивости сферолизованного графита, что может указывать на равномерное покрытие кремнием поверхности сферолизованного графита. Установлено, что удвоенная потеря массы при максимальной скорости сгорания пиролитического графита, протекающей до начала сгорания матрицы сферолизованного графита, коррелирует с привесом образца после пироосаждения, причём как с предварительным осаждением кремния, так и без него. Таким образом метод термического анализа в окислительной атмосфере может быть предложен как экспресс-метод для определения содержания пироосаждённого углерода в образцах сферолизованного графита.

Полученные образцы исследовались как активный материал для анодов литий-ионных аккумуляторов. Полученные значения разрядной ёмкости по литию и кулоновской эффективности от количества циклов зарядки-разрядки представлены в Таблице 2.

Таблица 2

Значения ёмкости по литию и кулоновской эффективности экспериментальных образцов сферолизованного графита после нанесения пиролитического углерода и различного количества кремния

Номер цикла	Исходный графит ¹		Содержание кремния ² , мас.%								
			6,9			8,4			11,8		
	Q _{dch} ³ , мАч/г	η ⁴ , %	Q _{dch} ³ , мАч/г	η ⁴ , %	α ⁵	Q _{dch} ³ , мАч/г	η ⁴ , %	α ⁵	Q _{dch} ³ , мАч/г	η ⁴ , %	α ⁵
1	362,0	81,0	595,4	84,9	1,6	634,4	88,9	1,8	765,6	89,6	2,1
2	362,3	95,6	594,8	95,1	1,6	631,6	96,4	1,7	765,3	95,5	2,1
3	361,5	97,1	591,3	96,8	1,6	627,4	97,4	1,7	756,9	98,6	2,1
4	360,1	97,9	586,1	97,3	1,6	623,3	97,9	1,7	746,9	97,2	2,1
5	358,4	98,4	580,9	97,6	1,6	619,1	98,1	1,7	736,5	97,4	2,1
6	356,0	98,9	575,7	97,8	1,6	614,9	98,4	1,7	726,4	97,5	2,0
7	354,1	99,6	570,5	97,9	1,6	611,1	98,5	1,7	717	97,8	2,0
8	351,9	~100	564,9	97,8	1,6	607,3	98,5	1,7	707,6	97,9	2,0
9	348,3	~100	559,7	98,0	1,6	603,8	98,7	1,7	699,0	98,0	2,0
10	346,6	~100	554,5	98,1	1,6	600,0	98,7	1,7	690,6	98,0	2,0

¹Исходный сферолизированный графит, ²Содержание кремния в образце,

³Удельная разрядная ёмкость по литию, ⁴Кулоновская эффективность,

⁵Повышение удельной разрядной ёмкости по сравнению с исходным сферолизированным графитом

Как видно из Таблицы 2 осаждение пиролитического слоя кремния позволяет повысить удельную ёмкость исходного графита на 100% при нанесении 11,8 мас.% кремния, при этом это увеличение ёмкости сохраняется и после десятикратного циклирования зарядки/разрядки.

Выводы

В работе изучено пиролитическое осаждение кремния и углерода на сферолизированный графит для получения активных материалов анодов литий-ионных аккумуляторов с повышенной удельной ёмкостью. Показано, что метод газовой хроматографии позволяет выбирать оптимальные прекурсоры для гетерофазного осаждения углерода на сферолизированный графит, а также оптимизировать время пироосаждения. Предложено использовать метод термического анализа в окислительной атмосфере для количественного определения содержания пиролитического углерода в образцах сферолизованного графита как до, так и после пиролитического осаждения кремния. Оптимизированные условия пироосаждения позволяют получать активные материалы анодов литий-ионных аккумуляторов с повышенной ёмкостью при повторении 10 циклов зарядки/разрядки.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Грязновой М.И. и Батовой Н.И. за проведение исследований с использованием электронной микроскопии, Дроздовой Т.Е. за проведение измерений с использованием КР-спектроскопии, Куловой Т.Л. за проведение электрохимических измерений, Казеннову Н.В. и Урванову С.А. за помощь в сборке экспериментальной установки пиролиза.

Работа выполнена

Часть работы выполнена с использованием оборудования отделения структурных исследований ФГБНУ ТИСНУМ. Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ "Курчатовский институт - ТИСНУМ".

Список литературы

1. Хасков М. А. Реакции внедрения и карбидообразования в системах графит - литий и фуллерит (C_{60} ; C_{70}) – литий. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова. Химический факультет. – 2008. – 23 С.
2. Nzereogu P.U., Omah A.D., Ezema F.I., Iwuoha E.I., Nwanya A.C. Anode materials for lithium-ion batteries: A review // *Applied Surface Science Advances* – 2022. – Vol. 9, Art. 100233. P. 1-20.
3. Lee C.-Y., Yeh F.-H., Yu I.-S. A Commercial Carbonaceous Anode with a-Si Layers by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition for Lithium Ion Batteries // *Journal of Composites Science* – 2020. – Vol. 4, No. 2, Art. 72. P. 1-11.
4. Yaroslavtsev A. B., Stenina I. A. Carbon Coating of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Surface Innovations* – 2020. – Vol. 9, No. 2-3. P. 92-110.
5. Son Y., Lee T., Wen B., Ma J., Jo C., Cho Y.-G., Boies A., Cho J., Volder M. High energy density anodes using hybrid Li intercalation and plating mechanisms on natural graphite // *Energy Environ. Sci.* – 2020. – V. 13, N. 10. P. 3723–3731.
6. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Y., Zelenina I.V. Synthesis of carbon matrix with tunable carbide formation ability for reactive infiltration techniques // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, No. 13. – P. 21632-21637.
7. Хасков М.А. Термопорометрия и окислительный термический анализ при исследовании углеродных матриц // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2023. – Т. 66, № 10. – С. 24-31.

8. Hoshi K., Ohta N., Nagaoka K., Bitoh S., Yamanaka A., Nozaki H., Inagaki M. Production and advantages of carbon-coated graphite for the anode of lithium ion rechargeable batteries // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – Art. 1322.
9. Wu Y.-S., Wang Y.-H., Lee Y.-H. Performance enhancement of spherical natural graphite by phenol resin in lithium ion batteries // J. Alloys Compd. – 2006. – V. 426. – P. 218–222.
10. Hong W.-E., Ro J.-S. Kinetics of solid phase crystallization of amorphous silicon analyzed by Raman spectroscopy // Journal of Applied Physics – 2013. – Vol. 114. – P. 073511.

УДК 666.3.015

МЕХАНИЗМЫ ХОЛОДНОГО СПЕКАНИЯ И РОСТА ЗЕРЕН КЕРАМИКИ НА ПРИМЕРЕ ZNO И BaTiO₃

Корнюшин Максим Витальевич (Kornyushin Maxim Vitalievich)^{1,3}
kornyushin@mirea.ru

к.х.н. Холодкова Анастасия Андреевна (Kholodkova Anastasia Andreevna)^{1,2}

к.т.н. Першиков Сергей Александрович (Pershikov Sergey Alexandrovich)¹

к.т.н. Смирнов Андрей Владимирович (Smirnov Andrey Vladimirovich)¹

¹МИРЭА - Российский технологический университет, г. Москва, Россия;

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

³Московский Политех, г. Москва, Россия

Ключевые слова: холодное спекание, оксид цинка, титанат бария

Аннотация: в работе сопоставлены результаты холодного спекания керамики из ZnO и BaTiO₃ с представлениями о механизме растворения-осаждения, описанными в литературе для этого процесса. В присутствии водосодержащей активирующей добавки под действием механического давления уплотнение керамики и рост зерен происходят за счет растворения вещества частиц на участках их поверхности с повышенным химическим потенциалом и его переосаждения на энергетически выгодные участки, то есть в поры.

Введение.

Спекание однофазной оксидной керамики происходит при температурах в интервале $(0,7-0,9) T_n$, где T_n – температура плавления по термодинамической шкале. Применение печей с рабочей температурой от 1200 °С и выше ведет не только к значительному расходу электроэнергии или невозобновляемого топлива и вредными выбросами в атмосферу, но и к ускоренному выходу из строя дорогостоящих нагревательных элементов и футеровки. Высокие температуры обжига, необходимые для обычного

спекания керамики, как правило, вызывают интенсивный рост зерен, а иногда появление посторонних фаз, что в большинстве случаев негативно отражается на функциональных свойствах.

Наиболее перспективным с точки зрения снижения температуры обработки, но и наименее изученным, является процесс холодного спекания (ХС) [1], [2], [3], [4]. Это новый способ изготовления керамики в присутствии воды или водных растворов, которые играют роль активаторов процесса, с приложением одноосного давления, как правило, не более 500 МПа, которое обеспечивает уплотнение порошкового материала и его спекание при температурах ниже 450 °С. Присутствие водосодержащей фазы является обязательным условием, она активирует процесс спекания. Существенное снижение температуры формирования керамики в результате ХС открывает возможности для создания мелкозернистых структур за счёт ограниченного роста зёрен. В настоящее время большой фундаментальный и практический интерес вызывает исследование механизмов, лежащих в основе процесса холодного спекания керамики.

Целью данной работы является изучение процесса ХС керамики из ZnO и BaTiO₃ с относительной плотностью выше 90 % и анализ формирования керамики на основе представленной в литературе схемы механизма спекания и роста зерен путем растворения-осаждения.

Материалы и методики.

Для ХС керамики из оксида цинка использовали порошок ZnO (ОАО «Красный Химик», Санкт-Петербург, Россия) классификации ЧДА со средним размером частиц 0,18 мкм. В качестве активирующих добавок использовали Zn(CH₃COO)₂ и NH₄ Cl в виде водных растворов, введённых в порошок методом пропитки. Содержание активатора составило 0,18, 0,92 и 1,85 мол. % и 0,46, 1,52, 4,56 мол. %, соответственно. Условия спекания ZnO: температура 220 °С, давление 395 МПа, выдержка в течение 1 ч.

Для ХС керамики из титаната бария использовали порошок BaTiO_3 (ЗАО «НПФ «Люминофор», Ставрополь, Россия) марки ТБК-2 со средним размером частиц 0,58 мкм. Кристаллогидрат $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (АО «Реахим», Россия, ГОСТ 4107-78) в количестве 16 масс. % использовали как активирующую добавку, вводимую в порошок сухим смешиванием аналогично работам [5–7]. Условия ХС BaTiO_3 : температура 200 °С, 250 °С, 300 °С и 400 °С, давление 220 МПа, выдержка в течение 1 ч.

ХС проводили в стальной пресс-форме, содержащей два составных пуансона диаметром 17 мм, между которыми располагался исходный порошок (Рисунок 1). Между составными частями каждого из пуансонов устанавливали по одному медному кольцу для герметизации рабочей зоны и предотвращения выдавливания и быстрого испарения воды через зазоры при предварительном уплотнении порошка и его нагреве. Для снижения потерь тепла из пресс-формы матрицу и кольцевой резистивный нагреватель обматывали алюминиевой фольгой и огнеупорной ватой. Под форму и верхний пуансон устанавливали пластины из габбро-диабазы толщиной 50 мм для дополнительной теплоизоляции.

Кажущуюся плотность керамики определяли в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563–2009 «Методики (методы) измерений», ГОСТ 2409–2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения», ГОСТ 8.395–80 «Нормальные условия измерений при поверке». Относительную плотность керамики рассчитывали путем деления кажущейся плотности на истинную.

Морфологию порошков и микроструктуру сколов керамики исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-6390 LA.

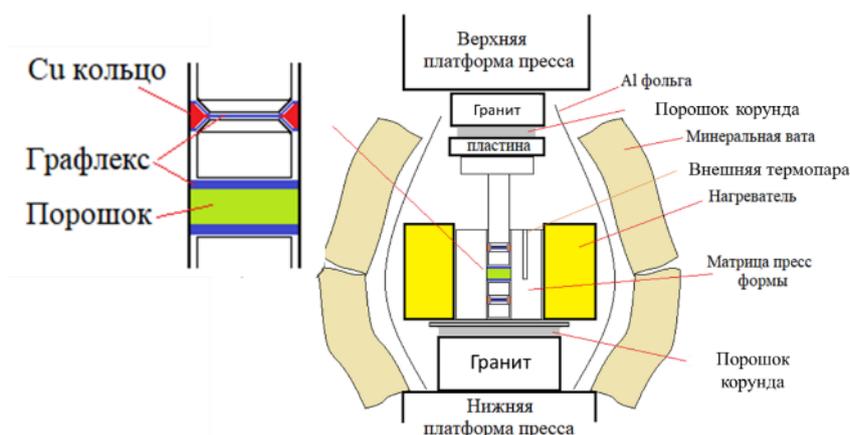


Рисунок 1 – Схема установка для ХС

Результаты и обсуждение.

Влияние содержания активирующих добавок $Zn(CH_3COO)_2$ и NH_4Cl на средний размер зерен и относительную плотность керамики из ZnO представлено на рисунке 2 и 3, соответственно. Добавка NH_4Cl обеспечивает изготовление керамики с относительной плотностью до 96,0 % и средним размером зерен 0,8 мкм, в то время как добавка $Zn(CH_3COO)_2$ позволяет изготовить керамику с относительной плотностью 99,0 %, но с размером зерен в 1,5–2 раза больше. В растворенном виде $Zn(CH_3COO)_2$ и NH_4Cl понижают pH раствора до 4–5 при стандартных условиях. Термодинамические расчеты подтверждают растворимость ZnO в их присутствии, в отличие от условий с нейтральным pH.

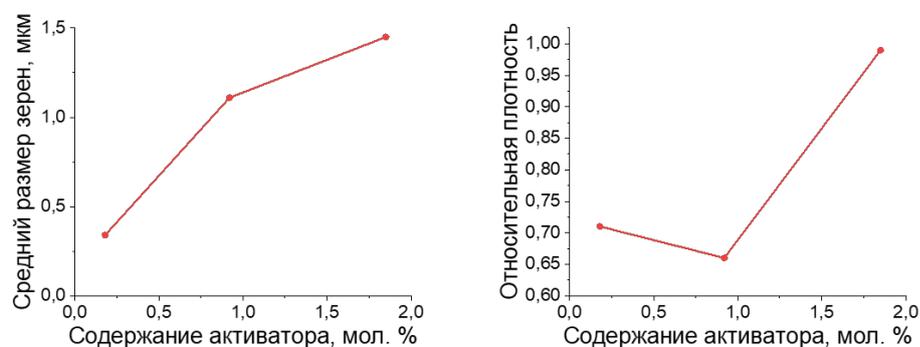


Рисунок 2 – Влияние содержания активатора $Zn(CH_3COO)_2$ на средний размер зерен и относительную плотность керамики из ZnO

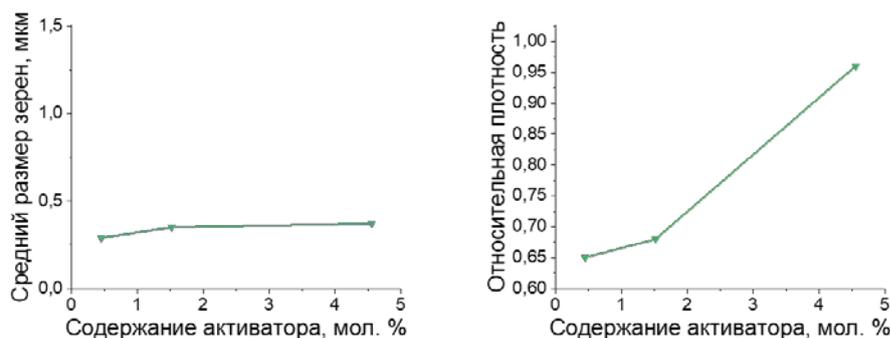


Рисунок 3 – Влияние содержания активатора $\text{NH}_4 \text{Cl}$ на средний размер зерен и относительную плотность керамики из ZnO

Широкое распространение в литературе получила гипотеза о механизме ХС, сутью которого является перераспределение массы вещества частиц за счёт растворения-осаждения, ответственного и за рост зерен [8], [9]. Схема сближения центров контактирующих частиц в ходе спекания представлена на рисунке 4, схема заполнения пор и роста зерен на рисунке 5 (а, б), соответственно. Схемы подготовлены на основе работы [10]. В точках контакта между частицами под действием механического давления повышается химический потенциал вещества частиц, происходит его растворение, перенос и осаждение из раствора на поверхность зерен, обращенных в поры, т.е. в зоне с меньшим химическим потенциалом [8], [10]. Из-за растворения материала в зоне контакта происходит увеличение площади межзеренной границы и сближение центров контактирующих зерен. В результате формируется плотная структура с протяженными межзеренными границами, т.е. происходит спекание. При этом роль жидкой фазы на начальном этапе процесса (приложение механического давления при отсутствии нагрева) подразумевает облегчение проскальзывания частиц и их перегруппировки [11], [12]. Подобную роль играет временное технологическое связующее при полусухом прессовании заготовок в традиционной технологии керамики.

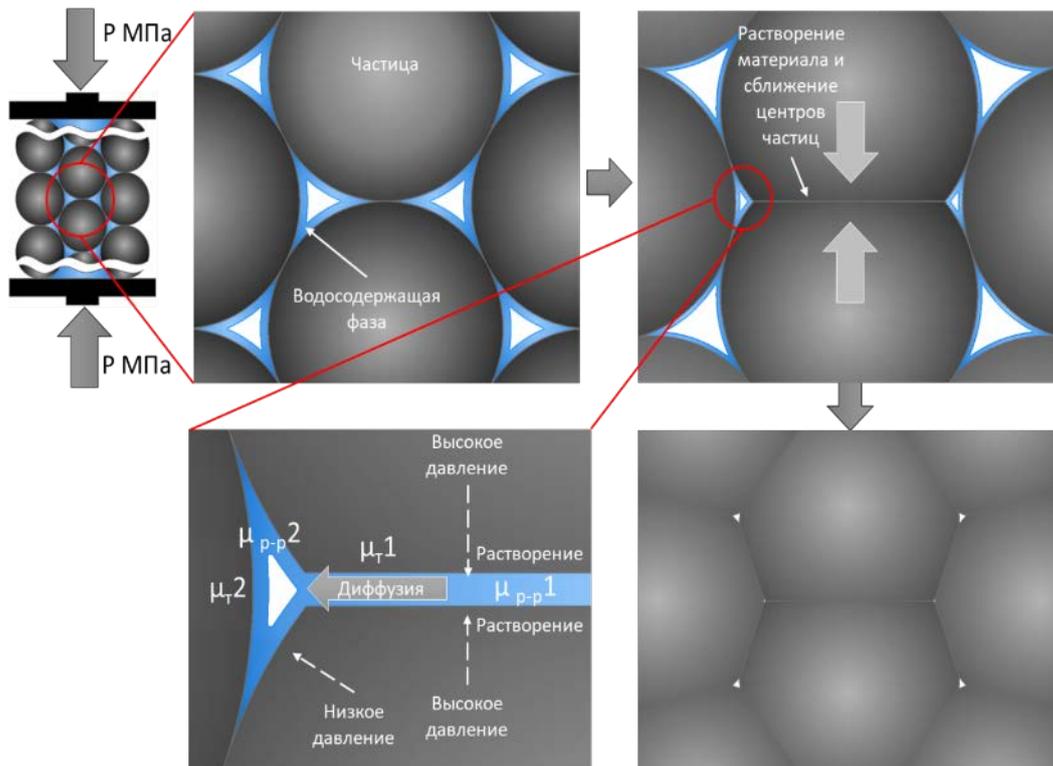


Рисунок 4 – Схема механизма холодного спекания (на основе работы [10]): μ_{t1} – повышенный химический потенциал твердого тела в межзеренной границе; μ_{t2} – пониженный химический потенциал на поверхности частицы, направленной в центр поры; μ_{r-p1} – химический потенциал водосодержащей фазы в межзеренной границе; μ_{r-p2} – химический потенциал водосодержащей фазы в объеме поры

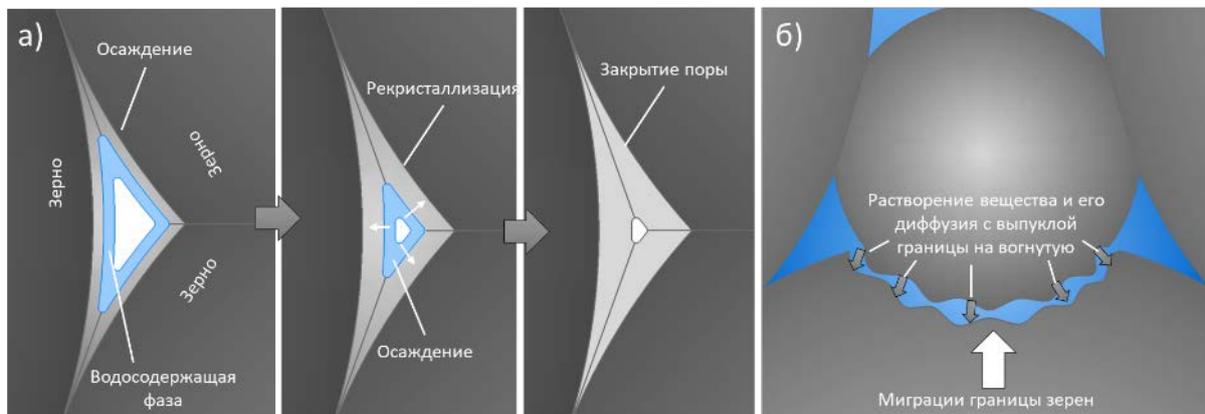


Рисунок 5 – Схема заполнения поры и миграции межзеренной границы (на основе работы [10]): а) – процесс заполнения поры; б) – процесс миграции границы зерен

Рост зерен в условиях ХС в литературе [10] объясняется двумя механизмами. Согласно первому, происходит эпитаксиальный рост зерен в направлении центров пор (Рисунок 5 (а)). Второй механизм, называемый в [10] коалесценцией зерен, состоит в следующем. Поверхность

межзеренной границы содержит множество неровностей и мельчайших разделенных друг от друга прослоек, заполненных водосодержащей фазой (раствором). В случае контактов зерен разного размера поверхность контакта оказывается искривлена с центром кривизны со стороны зерна меньшего размера, и это создаёт движущую силу перемещения межзеренной границы. Оно происходит через эти прослойки жидкой фазы путем растворения вещества с выпуклой стороны и осаждения на вогнутой (Рисунок 5 (б)).

На рисунке 6 (а, в) представлены СЭМ-изображения сколов керамики ZnO , изготовленной методом ХС с 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$ и 4,56 мол. % NH_4Cl . На рисунке 6 (б) представлены СЭМ-изображения скола керамики ZnO , изготовленной методом ХС с добавкой 0,92 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$. Красным цветом отмечены поры, преобразованные по механизму эпитаксиального роста зерен в объем пор, описанному выше (Рисунок 5 (а)). Зеленым цветом на рисунке отмечены зоны, где наблюдается процесс поглощения мелкого зерна более крупным, причем межзеренная граница в большинстве случаев имеет форму дуги с центром кривизны у более мелкой частицы. На участке, отмеченном желтым цветом, наблюдается стадия слияния двух зерен, где часть межзеренной границы успела исчезнуть. Таким образом, рост зерен происходит по двум ранее описанным механизмам: эпитаксиальный рост зерен с заполнением объема поры растворенным веществом (Рисунок 5 (а)) и коалесценция зерен (Рисунок 5 (б)). Для сравнения на рисунке 6 (г) представлено СЭМ-изображение исходного порошка ZnO .

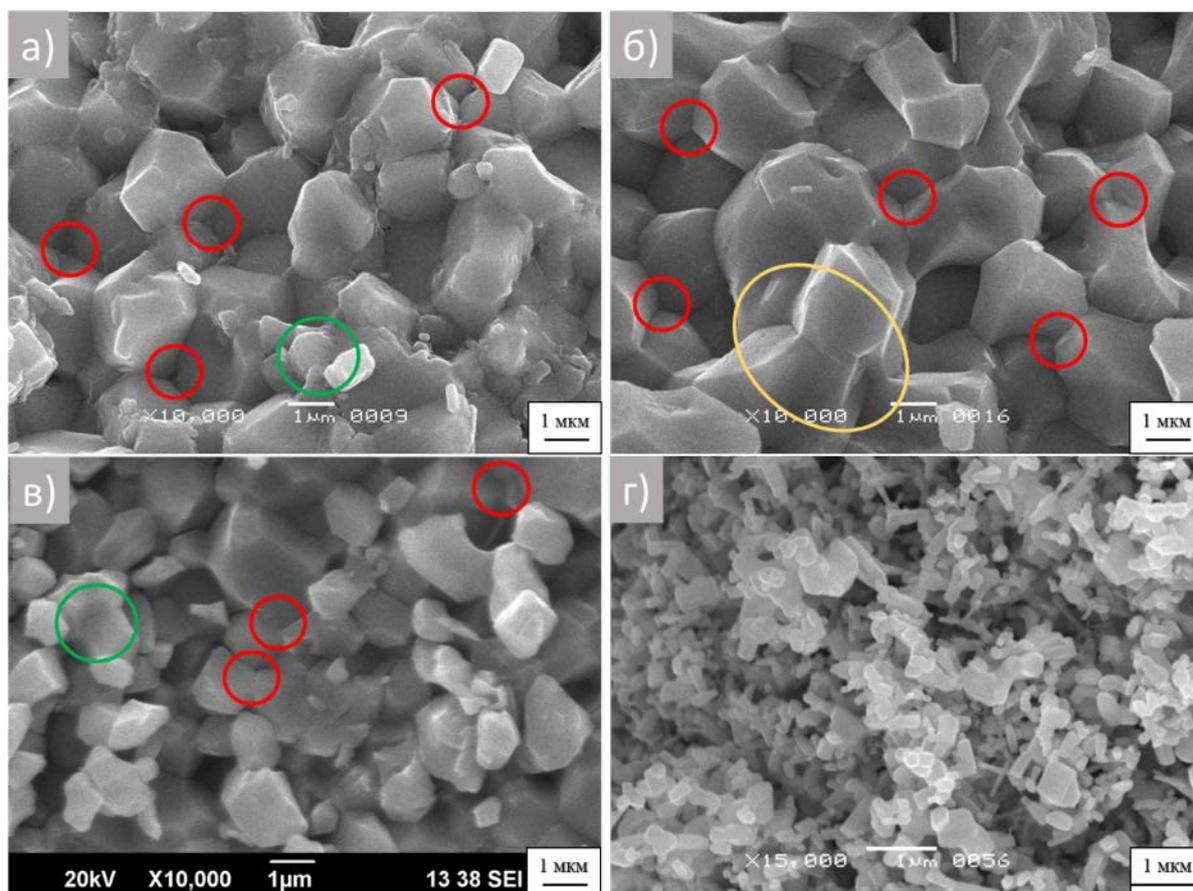


Рисунок 6 – Результаты ХС керамики из ZnO: а) – 1,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; б) – 0,85 мол. % $Zn(CH_3COO)_2$; в) – исходный порошок

Подобные механизмы роста зерен наблюдаются при ХС керамики из $BaTiO_3$ (Рисунок 7). Добавка $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ при 78 °С разлагается с выделением кристаллизационной воды и образованием сильнощелочного раствора. В такой среде возможно растворение $BaTiO_3$ с образованием ионов Ba^{2+} и $[Ti(OH)_{4+x}]^x$ [13]. ХС $BaTiO_3$ также происходит по механизму растворения-осаждения. С увеличением температуры спекания с 200 °С до 400 °С наблюдается увеличение относительной плотности с 86,4 % до 96,6 %. Особенностью ХС $BaTiO_3$ является появление в распределении зерен по размерам мелкого компонента менее 0,2 мкм. Средний размер зерен керамики в результате ХС при 200 °С составляет 0,33 мкм, в результате ХС при 400 °С - до 0,64 мкм. Спекание при 400 °С сопровождается формированием anomalно крупных зерен размером до

5 мкм. На рисунке 7 (в) красным цветом отмечены участки с заполнением порового пространства за счет эпитаксиального роста в соответствии со схемой, показанной на рисунке 2 (а). Зеленым цветом на рисунке 7 (в, г) отмечены участки роста зерен за счет поглощения мелких зерен более крупными, происходящим по механизму коалесценции зерен.

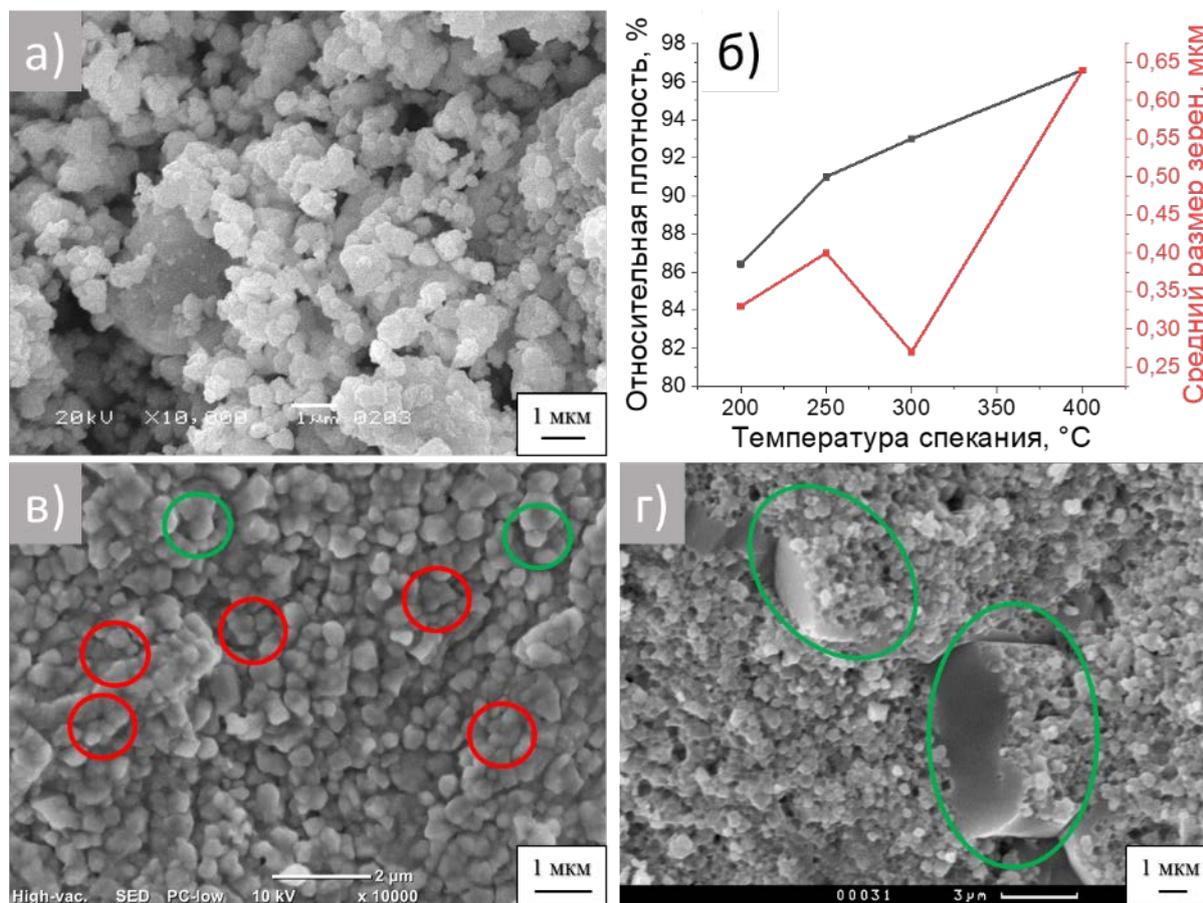


Рисунок 7 – Результаты ХС керамики из BaTiO_3 : а) – исходный порошок BaTiO_3 ; б) – влияние температуры ХС на относительную плотность и средний размер зерен; в) – СЭМ-изображение керамики, изготовленной при 250 °С; г) – СЭМ-изображение керамики, изготовленной при 400 °С

Закключение.

Анализ результатов холодного спекания керамики из ZnO и BaTiO_3 и их сопоставление с предложенной в литературе схемой процессов позволили сделать вывод, что массоперенос осуществляется по механизму растворения-осаждения, заключающемся в растворении вещества на

участках поверхности частиц с повышенным химическим потенциалом и его переосаждении на участках с пониженным химическим потенциалом в водной среде. Природа добавок влияет на уровень pH их водных растворов и таким образом на растворимость вещества частиц порошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galotta, A. The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives / A. Galotta, V.M. Sglavo // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – N 16. – P. 1–17.
2. Grasso, S.A review of cold sintering processes / S. Grasso, M. Biesuz, L. Zoli, G. Taveri, A. I. Duff, D. Ke, M.J. Reece // *Advances in Applied Ceramics*. – 2020. – Vol. 119. – N 3. – P. 115–143.
3. Vakifahmetoglu, C. Cold sintering of ceramics and glasses: A review / C. Vakifahmetoglu, L. Karacasulu // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2020. – Vol. 24. – N 1. – P. 100807.
4. Biesuz, M. What's new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects / M. Biesuz, S. Grasso, V.M. Sglavo // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2020. – Vol. 24. – N 5. – P. 100868.
5. Sada T. et al. High permittivity BaTiO₃ and BaTiO₃-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)₂·8H₂O // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – T. 41. – №. 1. – С. 409-417.
6. Sada T. et al. Enhanced high permittivity BaTiO₃-polymer nanocomposites from the cold sintering process // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – T. 128. – №. 8.
7. Sada T. et al. Surface modification of BaTiO₃ with catechol surfactant and effects on cold sintering // *Journal of Applied Physics*. – 2021. – T. 129. – №. 18.

8. Guo, J. Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics / J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, C.A. Randall // *Angewandte Chemie*. – 2016. – Vol. 128. – N 38. – P. 11629–11633.

9. Guo, J. Cold sintering: progress, challenges, and future opportunities / J. Guo, R. Floyd, S. Lowum, J.P. Maria // *Annual Review of Materials Research*. – 2019. – Vol. 49. – P. 275–295.

10. Ndayishimiye, A. Reassessing cold sintering in the framework of pressure solution theory / A. Ndayishimiye, S.H. Bang, C.J. Spiers, C.A. Randall // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 43. – № 1. – P. 1–13.

11. Wang, D. Cold sintering of microwave dielectric ceramics and devices / D. Wang, L. Li, J. Jiang, Z. Lu, G. Wang, K. Song, I.M. Reaney // *Journal of Materials Research*. – 2021. – Vol. 36. – P. 333–349.

12. Ndayishimiye, A. Roadmap for densification in cold sintering: Chemical pathways / A. Ndayishimiye, M.Y. Sengul, T. Sada, S. Dursun, S.H. Bang, Z.A. Grady, C.A. Randall // *Open Ceramics*. – 2020. – Vol. 2. – P. 100019.

13. Wang, Q. Experimental investigation of barium hydroxide octahydrate as latent heat storage materials / Q. Wang, J. Wang, Y. Chen, C.Y. Zhao // *Solar Energy*. – 2019. – Vol. 177. – P. 99–107.

УДК 666.3.016

СЛОЖНОФАСОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ФОРМОВАННЫЕ МЕТОДОМ ВИБРОЛИТЬЯ

Пашков О.Д.¹

Овечкина В.А.¹

Покровский М.А.¹

Юрков А.Л.¹

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Корреспондентский адрес tip.lipwork@gmail.com

Введение

Материалы на основе карбида кремния обладают высокой температурой размягчения и хорошо подходят для высокотемпературного применения. В совокупности с высокой коррозионной стойкостью данные материалы перспективны для применения в качестве огнеупорных материалов. Интерес к разработкам в области карбида кремния у научных групп обоснован такими свойствами материала, как: высокая прочность, модуль упругости, твердость и теплопроводность, обеспечивающие высокую термостойкость материалов.

Вместе с ростом потребности в таких материалах, также возрастают требования по конструкции конечных изделий. Сложнофасонные материалы на основе карбида кремния принято формировать по технологии изостатического прессования. Такие методы отличаются высокой стоимостью аппаратного оформления, а также имеют ограничения по максимальному размеру получаемого изделия. Универсальным методом получения сложнопрофильных изделий является вибрولитье, данный способ позволяет получать как крупногабаритные, так и сложнопрофильные изделия[1,2].

В технологии вибрولитья необходимо применение добавок дефлокулянтов, позволяющих существенно снизить водопотребность масс для формования[3,4].

Целью исследования является оценка влияния различных дефлокулянтов на водопотребность массы для формования по технологии вибролитья, а также подбор оптимального фракционного состава, для создания более плотной упаковки. Снижение требуемого количества воды позволит снизить открытую пористость и повысить плотность материалов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов в работе использовали коммерческие порошки карбида кремния производства ОАО «Волжский абразивный завод», а также высокоглиноземистый цемент. В качестве дефлокулянтов были выбраны отечественные добавки производства «АО Пигмент», а именно Кратасол, Кратасол ПК. Для сравнения с ними были использованы добавки серии Dolarix.

Добавки Кратасол ПК и Dolarix представляют собой водно – полимерные композиции на основе сополимеров карбоновых кислот, Кратасол состоит из смеси натриевых солей полиметилена β нафталинсульфокислот.

Количество высокоглиноземистого цемента в составе шихты было выбрано как 10 масс.%. Сухую массу смешивали в течение 15 минут в планетарном смесителе. Для увлажнения в массу вводили сначала 80% от требуемой влажности, после перемешивания в течение 5 минут вводили оставшиеся 20% воды. На начальном этапе была определена минимальная влажность без введения добавок, после чего вводили добавки, оценивая укладываемость массы. Для оценки времени выделения воды была использована прозрачная форма из оргстекла (рисунок 1).

Оценку формуемости массы проводили по выделению воды в процессе формования, а также по укладываемости массы. Было установлено, что для формования образцов выбранного фракционного состава (табл.1.) без введения дефлокулянтов требовалось 8% воды сверх массы. Применение дефлокулянтов позволило существенно снизить

водопотребление. Так для исследуемого состава за счет введения дефлокулянтов стало возможным снизить водопотребность до 5,7%.



Рис.1. Используемая форма и оценка водоотделения в процессе формования.

Введение добавок серии Dolapix позволило снизить влажность до 6,8%, в то время как добавки серии Кратасол ПК позволили снизить до 5,7%(рисунок 2).

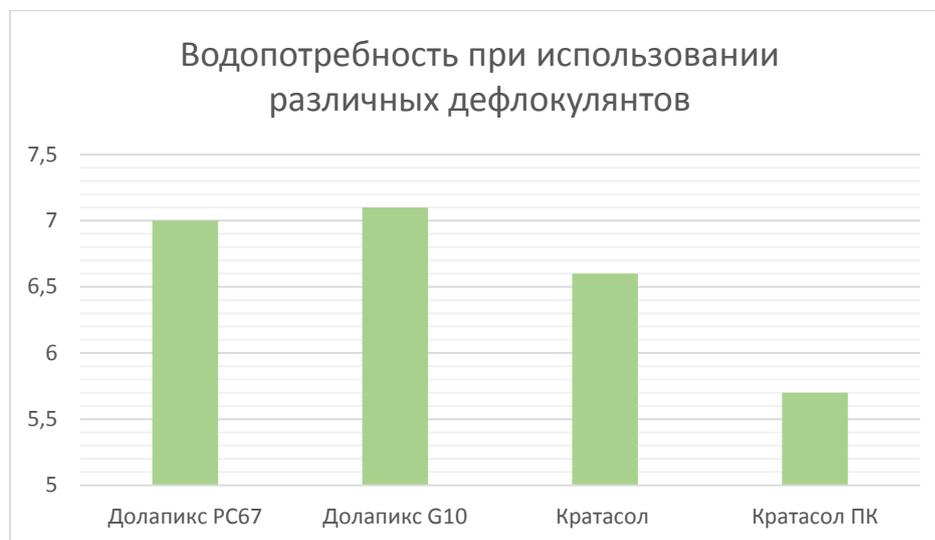


Рис.2. Минимальная влажность для формования массы

Оптимизация фракционного состава проводилась за счет введения фракции 0,2 – 0 путем замещения фракции 0,06-0,05 мм. Были выбраны два фракционных состава (таблица.1.) Для сравнительной оценки с

исходным составом было решено осуществлять формование при одинаковой влажности 7%, так как пористость в данном случае определяется степенью упаковки зерен.

Образцы обжигались при 1000°C, при данной температуре происходит полное разложение образовавшихся кристаллогидратов (рисунок.3.). При такой термической обработке можно оценить пористость материала без вклада связанной воды.

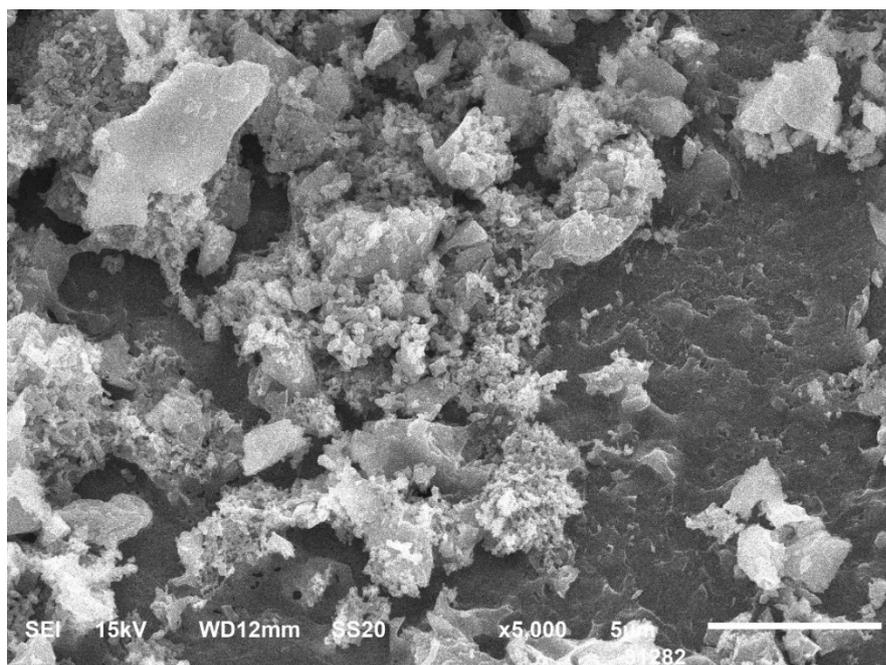


Рис.3. Микроструктура материала после термической обработки при 1000°C

Для выбранных составов пористость при влажности 7% составила 14,71% и 15,77% соответственно (таблица 1). Таким образом, было установлено, что введение фракции 0,2 – 0 свыше 5 масс.% приводит к повышению пористости.

Таблица 1. Пористость исходного состава и оптимизированных

Состав	Пористость, %
1	18,33
2	14,71
3	15,77

Применение составов из 7 фракций позволяет получать более плотную упаковку, что особенно актуально, так как требования по коррозионной стойкости материалов возрастают. Состав был дополнительно оптимизирован за счет введения фракции 0,02 - 0,014 мм (табл.3.), образцы формовались на 5,7% влажности.

Было установлено, что для такого фракционного состава пористость составила 13,86%, что является высоким значением.



Рис.4. Формование образцов на вибростоле при минимальной влажности

Из результатов исследования можно сделать вывод, что добавки серии Кратасол ПК на основе сополимеров карбоновых кислот обеспечивают большее снижение водопотребности, за счет лучшего разжижающего действия.

При термообработке вибролитых заготовок на основе карбида кремния в воздушной среде достигается пористость 13,59%.

За счет введения кремния и осуществления реакционного спекания в среде азота при температурах 1350-1450°С достигается прочность при сжатии в интервале 180 - 200Мпа.

Заключение

Введение дефлокулянтов позволяет снижать водопотребность масс для вибролитья. Снижение влажности оказывает положительное действие на пористость, плотность и прочность готовых материалов. Достигаемая при формовании, влажность близка к таковой для полусухих масс, формуемых методами прессования. Ключевым преимуществом метода вибролитья является возможность получения крупногабаритных, сложнофасонных изделий.

Дополнительная дошихтовка кремнием позволит провести азотирующий обжиг и получить реакционно – связанные материалы. Введение кремния за счет положительного эффекта реакции азотирования позволит дополнительно снизить пористость. Вместе с введением кремния в технологии вибролитья распространено введение реакционного глинозема и микрокремнезема, что позволяет дополнительно снизить водопотребность и открытую пористость. Введение данных компонентов, отработка низкоцементных составов и исследование послеобжиговых свойств будет предметом следующих исследований.

Полученные в работе результаты указывают на правильность выбранного направления исследования для получения крупногабаритных, сложнофасонных огнеупоров.

Список литературы

1. Поскотникова А.М., Галганова А.Л., Иконников К.И., Вершинин Д.И. Матрицы бетонной смеси в производстве крупноформатных корундовых огнеупоров повышенной плотности // Химия и химическая технология в XXI веке. – 2024. -№2 – С. 406 – 407.
2. Трубицин М.А., Лисняк В.В., Фурда Л.В., Воловичева Н.А., Тарасенко Е.А. Дефлокуляция высокоглиноземистых матричных систем

добавками поликарбоксилатных эфиров // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. - №7 – С. 91 - 100.

3. Трубицин, М. А., Фурда, Л. В., Воловичева, Н. А., Лисняк, В. В. Исследование влияния дефлокулянтов на реологическое поведение суспензий α оксида алюминия [Текст] / М. А. Трубицин, Л. В. Фурда, Н. А. Воловичева, В. В. Лисняк // Труды БГТУ. — 2022. — № 2. — С. 165 - 174.

4. Влияние поликарбоксилатных дефлокулянтов на реологические характеристики концентрированных водных высокоглиноземистых суспензий / В. В. Лисняк, М. А. Трубицын, Н. А. Воловичева [и др.] // VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC SSPCM), Казань, 23–26 октября 2023 года. – Казань: «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», 2023. – С. 166. – EDN UBANOP.

УДК 666.3

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНОГО МЕТАЛЛ-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Кузнецов Б.Ю.,^{1,2} Сорокин О.Ю.,¹ Власов И.И.,¹ Евдокимов С.А.,¹ Ткаленко Д.М.,¹ Прокофьев В.А.¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, г. Москва

² Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (Москва)

Аннотация

В работе представлены результаты исследования процессов структуро- и фазообразования границ раздела «тугоплавкий металл-сплав системы «Mo-Si-B»» для оптимизации состава и структуры высокотемпературного металл-керамического композиционного материала с многослойной структурой. Установлено влияние структуры межфазной границы на ряд основных физико-механических свойств.

Ключевые слова

Керамика, композиционный материал, многослойная структура, трещиностойкость, механические свойства, метод конечных элементов, модель упругости, модель пластичности.

Введение

В последние десятилетия совершенствование двигателей гражданской авиации было направлено на сокращение удельного расхода топлива и уровня эмиссии вредных веществ. Этот фактор существенно осложняет задачу охлаждения наиболее теплонагруженных компонентов двигателя из-за повышения температуры и давления воздуха на входе в камеру сгорания. Сложность применения керамических материалов в конструкции ГТД заключается в обеспечении должной надежности керамических деталей и конструкций, которая обуславливается

стойкостью к термическим ударам и циклическим нагрузкам. Композиционные материалы на основе матриц из нитрида кремния или карбида кремния представляют наибольший интерес для использования в конструкции ГТД. Повышение уровня механических характеристик (прочность, трещиностойкость, модуль упругости и др.) керамических матриц реализуется за счет введения жаропрочных армирующих наполнителей в форме волокон, частиц или «усов» на основе углерода, карбида кремния, муллита и других тугоплавких соединений [1]. Создание керамических материалов с повышенной трещиностойкостью базируется на принципе создания сложной, как правило, разнородной микроструктуры. Разработка композиционных материалов, представляющих собой иерархическую структуру из последовательно чередующихся слоев с высоким и низким значением модуля упругости, представляет интерес благодаря возможности «тонкой» настройки структуры, позволяющей реализовать необходимый уровень физико-механических свойств. Так, значительного увеличения (от 1,5 до 3 раз) значения трещиностойкости (K_{1C}) КМ удается достичь за счет периодического чередования керамического слоя с высоким модулем упругости и армирующей фазы с низким модулем упругости [2]. Данный эффект наблюдается как благодаря диссипации энергии, так и за счет отклонения распространения трещины вдоль межфазной границы «тугоплавкий металл - керамическая матрица». Эффект торможения роста трещины реализуется в случае недостаточного критического размера и нехватки ее энергии для преодоления межфазной границы. Благодаря этому происходит замедление скорости распространения трещины.

Композиционные материалы с многослойной структурой могут быть перспективными для изготовления деталей, эксплуатирующихся в условиях воздействия высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред. Они позволяют добиться баланса свойств –

жаропрочности, трещиностойкости, сопротивления ползучести в сочетании с пониженной плотностью [3, 4].

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов были использованы молибденовая фольга толщиной 100 мкм, а также следующие материалы: молибден марки МПЧ (ТУ 48-19-316-92), кремний полупроводниковый (ТУ 48-4-174-77), бор аморфный Б-99А (ТУ 1-92-154-90), карбид кремния (ГОСТ 26327-84, ГОСТ 3647-80), тетраборид кремния (ТУ 6-09-03-425-76), графит (ТУ 48-20-51-84), дисилицид молибдена (ТУ 6-09-03-395-74), диборид циркония (ТУ 6-09-03-46-75). Поверхность молибденовой фольги предварительно подвергалась пескоструйной обработке с целью активации поверхности и удаления оксидного слоя. Из порошковой смеси, полученной для большей гомогенизации совместным помолом в планетарной мельнице в барабанах с фурнитурой из WC, готовили суспензию с помощью ультразвукового диспергатора в водно-спиртовой среде (объемная доля изопропилового спирта – 20 %). Затем полученную суспензию наносили на поверхность молибденовой фольги.

Молибденовую фольгу с нанесенной суспензией укладывали в графитовую пресс-форму для последующего проведения диффузионной сварки под давлением на горячем прессе. Приложенное в процессе прессования давление составляло не менее 30 МПа. Температура прессования от 1400 до 1600 °С.

Кажущуюся плотность и открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 473.4-81.

Синтез образцов МККМ с многослойной структурой проводили методом искрового плазменного спекания. Главное преимущество метода искрового плазменного спекания состоит в том, что благодаря высоким

скоростям нагрева/охлаждения, а также интенсификации процесса спекания за счет искрового разряда, возникающего между частицами. Это приводит к минимизации температуры и длительность процесса спекания.

Подготовка шлифов полученного МККМ осуществляли с помощью шлифовально-полировальной машины и отрезного прецизионного станка.

Исследование микроструктуры выполняли методом растровой электронной микроскопии проведено на растровом электронном микроскопе, оснащенный энергодисперсионным спектрометром по ГОСТ Р ИСО 22309-2015 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектрометрии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше».

Испытание на трехточечный изгиб проводили на универсальной электродинамической испытательной машине. Испытанию подвергались образцы шириной и высотой 5 мм и длиной 55 мм с нанесенным концентратором напряжений в виде надреза. Испытания проводились согласно ГОСТ Р 57749-2017 (ИСО 17138:2014) «Композиты керамические. Метод испытания на изгиб при нормальной температуре».

Определение критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1C} (трещиностойкости) образцов МККМ с многослойной структурой проводили на испытательной машине в соответствии с ASTM 1421-10

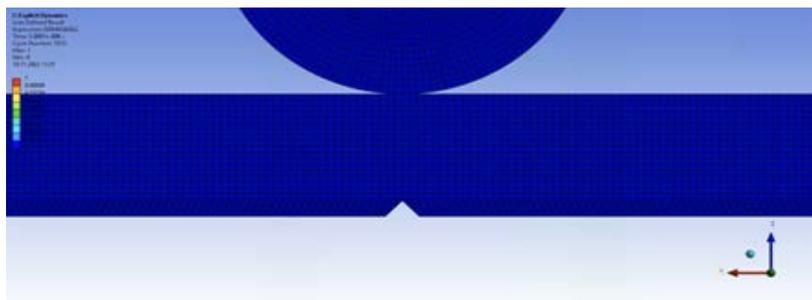
Моделирование механизма разрушения металл-керамического композиционного материала с многослойной структурой

В данной работе для анализа механизмов разрушения предложены математические модели разрушения при изгибе с V образным концентратором напряжений материала, состоящего из чередующихся металлических (Mo) и керамических (SiC) слоев. Расчеты были проведены

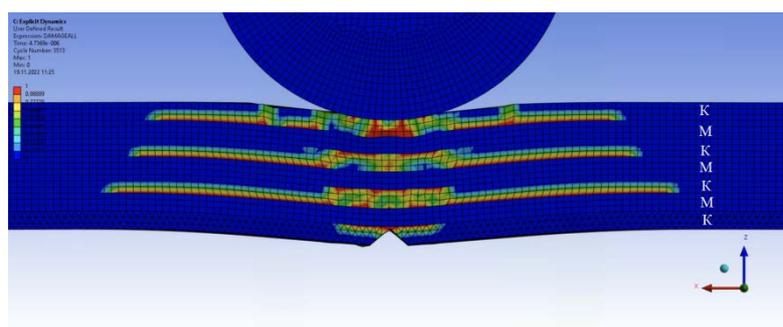
в программном комплексе методом конечных элементов. Моделирование напряжений, возникающих при трехточечном изгибе, а также вероятности возникновения трещин выполнялось на образце, геометрия которого соответствует ГОСТ 24409-80. Модель образца, подвергающегося изгибающим нагрузкам, включает в себя семь слоев: три металлических и четыре керамических. Слои в структуре КМ жестко закреплены друг относительно друга и не имеют возможности к проскальзыванию. Модель не учитывает присутствие диффузионной границы, которая существует в структуре реального материала. Это условие может вносить значительные погрешности в количественный прочностной расчет, поскольку диффузионная граница, является концентратором напряжений и отличается определенной дефектностью. Описанные факторы в совокупности будут приводить к снижению прочностных характеристик по сравнению с расчетными.

Однако основной задачей данного моделирования было качественное определение механизмов разрушения многослойного металл-керамического композиционного материала с многослойной структурой, а не проведение прочностного расчета конкретной конструкции.

Расчет модели по критерию разрушения показал, что при подобном типе нагрузки крупные магистральные трещины возникают практически в каждом керамическом слое, но появляются они последовательно от верхнего слоя к нижнему (рисунок 14). Вместе с тем энергии возникших трещин недостаточно для того, чтобы продолжить свой рост в металлических слоях, в связи с этим они изменяют свое направление, отклоняются и начинают распространяться вдоль нижней границы структурных составляющих.



а)



б)

Рисунок 1 – Компьютерное моделирование при воздействии на образец изгибающих напряжений: а – исходное состояние; б – упругодеформированное состояние (синим цветом обозначена нулевая вероятность разрушения материала, красным – 100%-ная)

Подобный механизм приводит к расслаиванию в реальном материале, однако скорости распространения трещины и, как следствие, разрушения, будут существенно ниже по сравнению с монолитной керамикой.

Таким образом, на основе выполненного компьютерного моделирования механизмов разрушения металл-керамического композиционного материала с многослойной структурой установлен его сложный характер разрушения, который может считаться квазипластичным.

Созданная качественная математическая модель металл-керамического композиционного материала, позволяет прогнозировать его разрушение для выполнения расчета деталей сложной формы. Определены

механизмы возникновения и распространения трещин в структуре материала при различных видах нагружения.

Получены данные о распределении напряжений в его отдельных структурных составляющих, установлено, что наличие в структуре пластической фазы обеспечивает армирование керамики, изменяя характер разрушения с хрупкого на квазипластичный. Полученные результаты выполненного компьютерного моделирования были положены в основу при синтезе партии образцов высокотемпературного металл-керамического композиционного материала с многослойной структурой на основе системы «Mo-Si-B» обладающего повышенной трещиностойкостью.

Исследование процессов структурообразования металлкерамического КМ с многослойной структурой

Получение композиционных материалов, в частности многослойных металлкерамических композиционных материалов требует термодинамической и кинетической оценки совместимости компонентов. Для сохранения стабильных физико-механических свойств необходима термодинамическая стабильность керамической и металлической фаз в диапазоне рабочих температур вплоть до температуры спекания. Активное химическое взаимодействие компонентов в структуре композиционного материала способствует образованию новых соединений, которые могут приводит к изменению физико-механических свойств. Для сохранения квазипластичного поведения материала при разрушении композиционного материала с многослойной структурой, толщина диффузионного слоя межфазной границы должна оставаться стабильной в течение всего срока эксплуатации при воздействии повышенных температур.

В роли армирующего компонента – тугоплавкого металла, призванного понизить модуль упругости композиционного материала, был выбран молибден из-за его высокой удельной прочности, невысокой стоимости, наилучшей проработанности методик защиты молибдена от длительной высокотемпературной газовой коррозии.

Для оценки термохимической совместимости материалов в структуре КМ проводили синтез образцов, представляющих собой два элементарных слоя: молибденовой фольги и матричных материалов различного состава на основе смеси порошков:

- 1) Mo- MoSi₂-B;
- 2) Mo-SiB₄-Si;
- 3) Mo-SiB₄-ZrB₂;
- 4) Mo-SiB₄-SiC.

Так как в процессе высокотемпературного синтеза имеет место протекание диффузионных процессов, благодаря которым, с одной стороны, происходит консолидация порошковых компонентов, а с другой, образование новых химических соединений, в том числе на границе раздела фаз «тугоплавкий металл-высоколегированный сплав». Вследствие того, что основной движущей силой процессов диффузии в твердых телах является градиент концентраций, легкие элементы такие как Si и B насыщают собой металлическую фольгу. На начальных этапах этого процесса имеет место образование твердых растворов, после достижения пределов растворимости наступает следующий этап – образование химических соединений. При этом, в рассматриваемой системе, представленной тремя элементами (Mo, Si, B) образованные новые соединения имеют большой молекулярный объем относительно тугоплавкого металла, этот критерий можно оценить с помощью формулы:

$$\frac{V_f}{V_{Me}} = \frac{M_f \cdot \rho_{Me}}{m \cdot \rho_f \cdot A_{Me}}, \text{ где} \quad (1)$$

V_f – молекулярный объем фазы, V_{Me} – молекулярный объем металла, M_f – молекулярная масса фазы, ρ_f – плотность фазы, m – число атомов металла в фазе, A_{Me} – атомная масса металла.

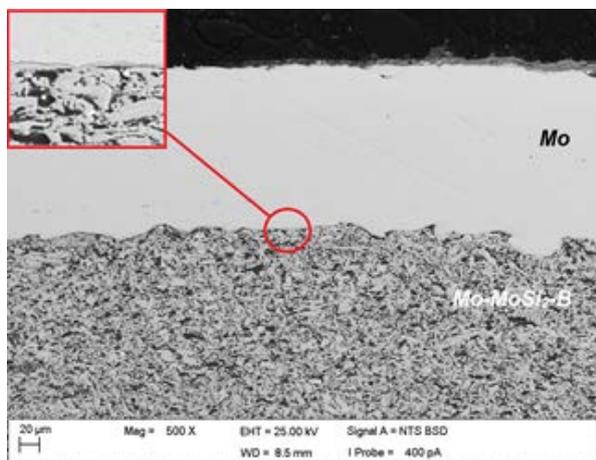
В рассматриваемой системе «Mo-Si-B» на границе раздела фаз «тугоплавкий металл-керамика» имеет место образование, в частности, дисилицида молибдена ($MoSi_2$), при расчете отношения по формуле итоговое значение для этой реакции составляет 2,17, таким образом объем образованного соединения в области диффузионной границы существенно больше объема металла, затраченного на образование этого соединения. Вместе с тем площадь поверхности границы раздела фаз конечна, из-за чего образованные соединения формируют сложные структуры (складки, воронки, и т. п.) отличающиеся дефектностью, вследствие нахождения в них пор и трещин, которые приводят к снижению физико-механических характеристик всего материала в целом.

Однако, присутствие диффузионной границы в структуре многослойного композиционного материала необходимо, так как она создает необходимый уровень адгезии между разнородными слоями в структуре материала, и определяет, в частности, предел прочности при сдвиге такой многослойной структуры. Именно поэтому, важное значение при создании материалов такого класса имеет понимание процессов, влияющих на кинетику роста и структуру диффузионной зоны.

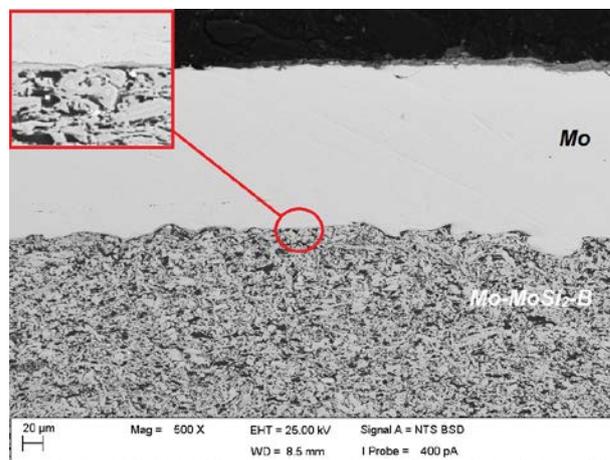
Наиболее простым инструментом для этого является выбор оптимальных параметров синтеза (температура спекания, время выдержки, давление прессования), при которых диффузионная граница представляет собой в большей степени твердые растворы, а образование новых соединений на границе структурных составляющих не происходит. Так как с ростом температуры диффузионные процессы в твердых телах протекают

с большей скоростью, то снижение температуры спекания обуславливает и снижение скорости образования и роста диффузионной границы.

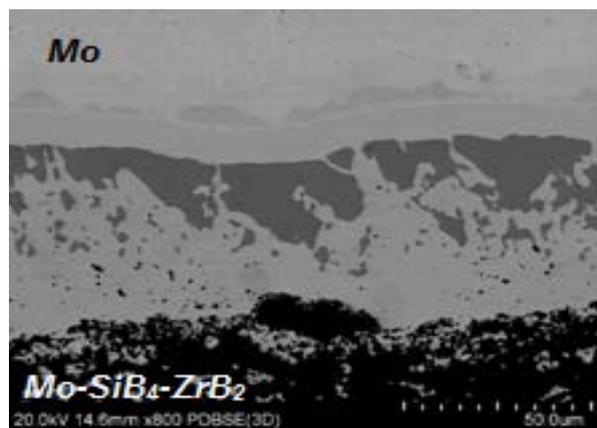
На рисунке 2 представлены микрофотографии областей межфазных границ «молибден-матрица».



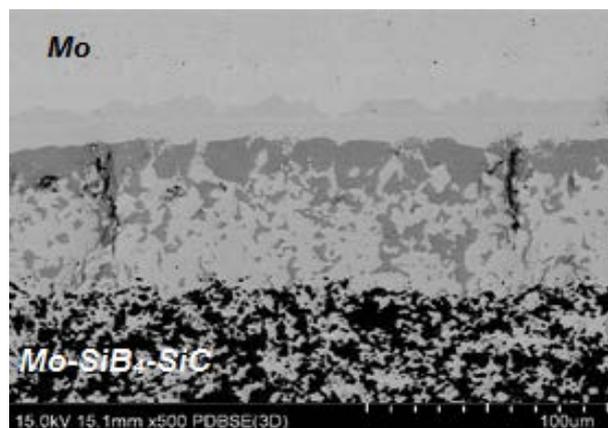
1



2



3



4

Рисунок 2 – Микроструктура образцов соединений составов: Mo-MoSi₂-B (1), Mo-SiB₄-Si (2), Mo-SiB₄-ZrB₂ (3), Mo-SiB₄-SiC (4) с молибденом.

Исходя из вышесказанного, было выполнено исследование химического состава диффузионной зоны с целью определения образовавшихся фаз в процессе синтеза. Результаты структурного исследования представлены на рисунках 3, 4, 5.

Полученные результаты свидетельствуют о существенной разнице взаимодействия в процессе высокотемпературного синтеза между структурными компонентами КМ. Для образцов составов 1,2, содержащих в своем составе большую долю молибдена и представляющих собой по сути высоколегированный сплав системы «Mo-Si-B» отличаются незначительным ростом диффузионной зоны в процессе синтеза, при этом ее толщина находится на уровне 2-10 мкм, в то время как составы 3 и 4 имеют многофазную реакционную зону толщиной от 50 до 100 мкм. При этом реакционная зона характеризуется неравномерным составом по всей своей толщине, а также дефектностью структуры в виде пор и трещин. Для составов 3 и 4 можно выделить несколько зон разного химического состава, данная структура является продуктом физико-химических реакций, происходящих в неравновесных условиях в процессе спекания (приложение внешнего давления, изменение температуры), поэтому моделирование процессов структурообразования с применением цифровых методов является сложно реализуемой задачей.

Микроструктура образца 3 представляет собой соединение одного слоя металлической фольги Mo с толщиной от 120 до 140 мкм и керамической матрицы состава $\text{Mo-SiB}_4\text{-ZrB}_2$ между которыми наблюдается диффузионная зона шириной от 85 до 100 мкм.

Керамическая матрица представляет собой зерна диборида циркония (ZrB_2), бориды молибдена (MoB , Mo_2B_5) а также дисилицид молибдена (MoSi_2).

Диффузионный слой состоит из силицидов молибдена с различным содержанием кремния. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что около молибденовой фольги присутствуют: силицид молибдена с содержанием кремния $\sim 20\%$ (Mo_3Si), силицид молибдена с содержанием кремния $\sim 40\%$ (Mo_5Si_3) и силицид молибдена с содержанием кремния \sim

60% (MoSi_2). Изменение химического состава диффузионной зоны по толщине представлены на рисунке 3.

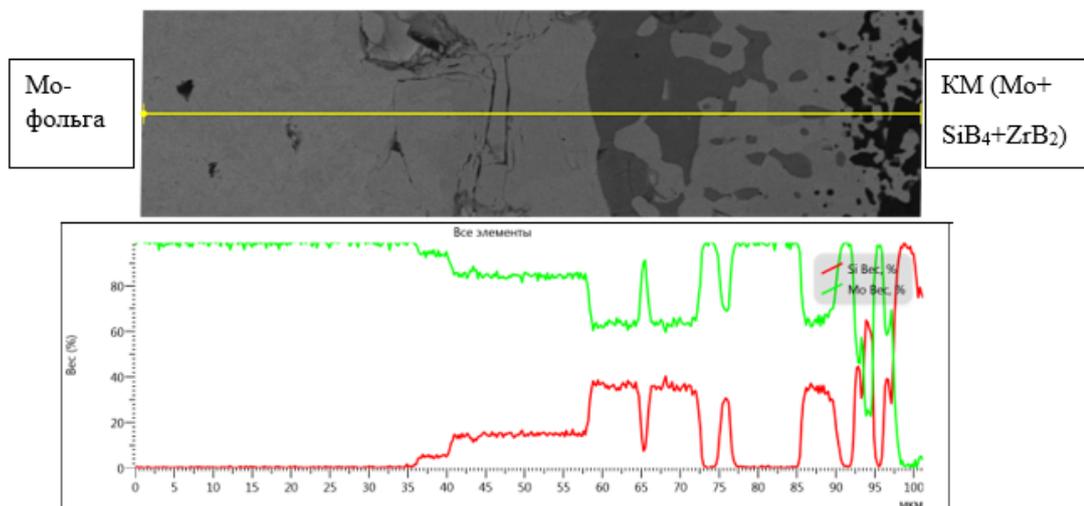


Рисунок 3 – Распределение элементов по толщине реакционной зоны образца соединения керамической матрицы состава $\text{Mo-SiB}_4\text{-ZrB}_2$ с молибденом.

Микроструктура образца 4 представляет собой соединение одного слоя металлической фольги Mo с толщиной от 80 до 100 мкм и керамической матрицы состава $\text{Mo-SiB}_4\text{-SiC}$, между которыми наблюдается диффузионная зона шириной от 90 до 100 мкм.

Керамическая матрица представляет собой зерна карбидов бора и кремния (B_4C , SiC), бориды молибдена (Mo_2B_5) а также дисилицида молибдена (MoSi_2).

Методом микрорентгеноспектрального анализа было установлено, что реакционный слой состоит из зерен SiC , молибдена и силицидов молибдена с различным содержанием кремния. Изменение химического состава диффузионной зоны по толщине представлены на рисунке 4.

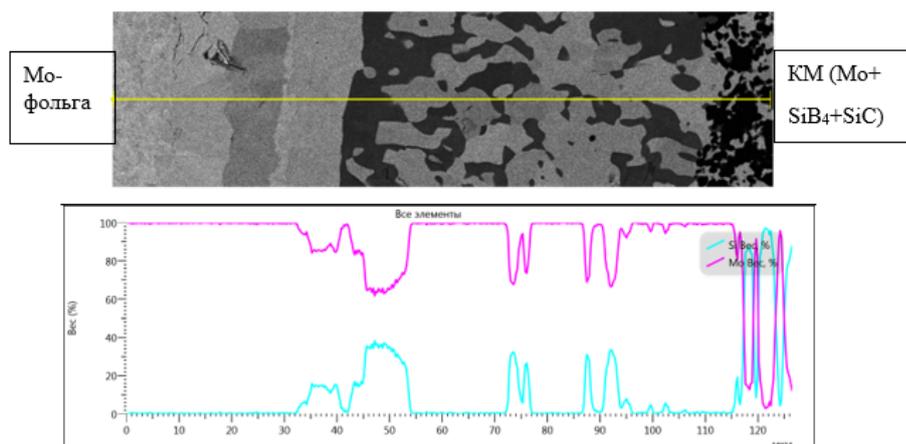


Рисунок 4 – Распределение элементов по толщине реакционной зоны образца соединения керамики состава Мо-SiB₄-SiC с молибденом.

Так как для образцов 1 и 2 характерна незначительная толщина диффузионной зоной, то для них были построены карты распределения основных элементов в структуре соединения матрицы и металлического слоя, результаты представлены на рисунке 5.

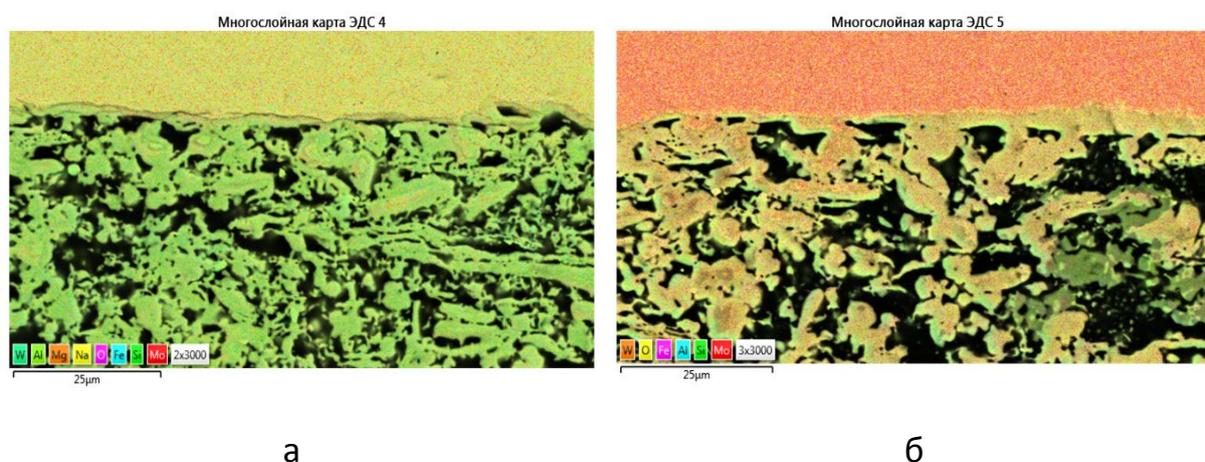


Рисунок 5 – Распределение элементов в структуре образцов соединений составов: Мо-MoSi₂-B (а), Мо-SiB₄-Si (б) с молибденом.

Исходя из представленных результатов, можно сделать вывод о том, что для составов 1 и 2 имеет место незначительное химическое взаимодействие исходных компонентов на межфазной границе «металл-керамика». Это обусловлено в первую очередь более высоким содержанием молибдена (до 50 масс. %) в составах 1 и 2, и меньшей

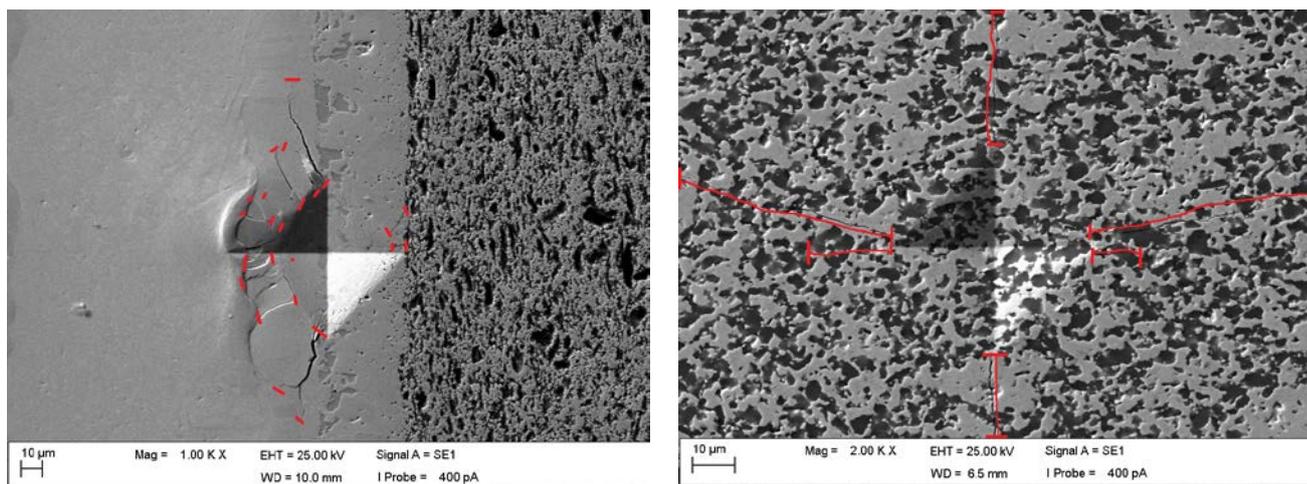
концентрацией легких элементов (Si, B), которые в свою очередь, отличаются большей диффузионной активностью при повышенных температурах вследствие небольшого значения атомного радиуса. Кроме того, в процессе высокотемпературного синтеза в структуре матрицы имеет место образование фаз, которые составляют значительную реакционную зону в образцах 3 и 4. Исходя из полученных результатов, также можно сделать вывод о худшей термохимической совместимости составов 3 и 4 по сравнению с образцами 1 и 2, что окажет негативное влияние на изменение свойств композиционного материала в условиях воздействия высокотемпературного окислительного газового потока в процессе длительной эксплуатации в составе конструкции перспективного ГТД.

Определение трещиностойкости МККМ с многослойной структурой при изгибе

С целью установления влияния структуры диффузионной зоны на трещиностойкость КМ были синтезированы образцы металл-керамического композиционного материала с многослойной структурой на основе двух типов керамических материалов, а именно:

- высоколегированный сплав состава Mo-MoSi₂-B;
- керамическая матрица состава Mo-SiB₄-ZrB₂.

Было определено значение трещиностойкости отдельных структурных элементов КМ методом индентирования. Расчёт выполнен на основе модели медианных трещин (МСТ) и модели Палмквиста (РСМ) [6, 7]. Микрофотографии отпечатка индентора, по которым выполняли определение длины трещин, представлены на рисунке 7. Значения для каждой из структурной составляющей КМ представлены в таблице 1.



а

б

Рисунок 7 – Микрофотографии отпечатка индентора при исследовании трещиностойкости диффузионной зоны (а) и матрицы состава $\text{Mo-SiB}_4\text{-ZrB}_2$ (б) в структуре ММКМ с многослойной структурой

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о неравномерном уровне свойств в области реакционной зоны. Реакционная зона вблизи керамической матрицы отличается большей пластичностью из-за чего трещины по границам отпечатка отсутствуют, а зона, находящаяся со стороны металла, наоборот отличается существенной хрупкостью из-за чего происходит образование трещин не только от вершин отпечатка, но и от его сторон (начало и конец трещины обозначены линиями на рисунке 7 а). Также важно отметить, что трещины, возникшие в реакционной зоне, затухают в металлическом слое, при этом наблюдаются характерные волнообразные области, которые свидетельствуют о механизме затухания трещины, который реализуется за счет процесса пластической деформации.

Таблица 1 – Результаты определения трещиностойкости структурных составляющих образцов КМ с многослойной структурой

Структурная составляющая	Длина трещины, мкм	Твердость, ГПа	Нагрузка (9,9 Н)	
			K_{1C} , МПа·м ^{1/2} (PCM)	K_{1C} , МПа·м ^{1/2} (MCM)
Слой (Mo-SiB ₄ -ZrB ₂)	75	24,4	4,3	2,7
Слой (Mo-MoSi ₂ -B)	54	13,6	4,3	3,42
Реакционная зона	12	7,5	6,2	6,4
Молибден*	-	1,3	22,5	

Реакционная зона характеризуется средним значением трещиностойкости, который выше чем у керамики, но ниже, чем у металлического молибдена. Однако неравномерность свойств по ее длине снижает физико-механические характеристики всего материала в целом.

Проведены испытания на изгиб образцов МККМ с многослойной структурой с целью определения критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1C} (трещиностойкости). В результате испытаний было установлено, что введение в состав дополнительной армирующей фазы в виде молибденовых слоев в состав позволяет в 3 раза увеличить трещиностойкость материала в сравнении со значением керамического материала и повысить значение показателя с 4,3 до 14,4 МПа·м^{1/2}. Фото образцов до и после проведения экспериментов по определению трещиностойкости образцов ККМ приведены на рисунке 8. Результаты проведения испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 22 – Результаты испытаний по определению вязкости разрушения образцов МККМ с многослойной структурой

Образец	Длина трещины, мм	Разрушающая нагрузка, Н	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}
МККМ (Mo/Mo-SiB ₄ -ZrB ₂)	~1,6	207	8,6
МККМ (Mo/Mo-MoSi ₂ -B)	~5,3	160	14,4



а)



б)



в)

Рисунок 8 – Фотографии образцов при определении трещиностойкости при изгибе:
а – исходного образца $\text{Mo/Mo-SiB}_4\text{-ZrB}_2$; б – образца $\text{Mo/Mo-SiB}_4\text{-ZrB}_2$ после испытаний; в – образцов после испытаний состава $\text{Mo/Mo-MoSi}_2\text{-B}$

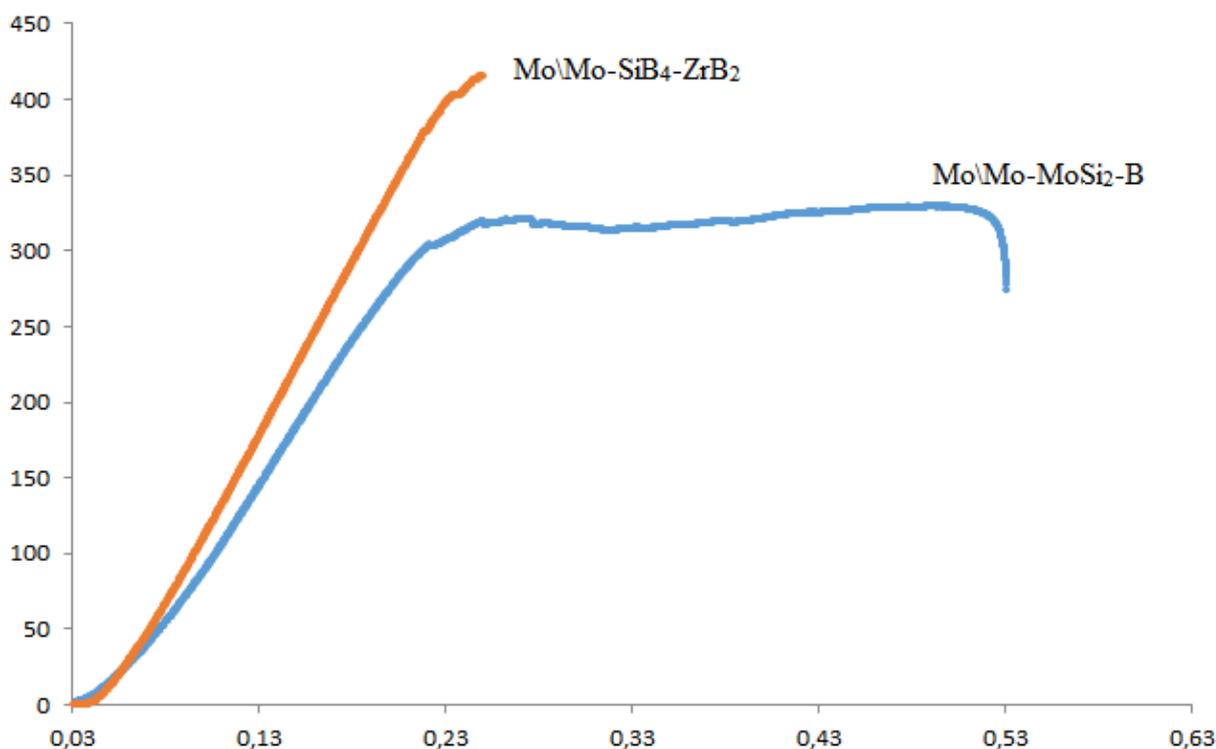


Рисунок 9 – Диаграммы разрушения образцов при изгибе

Анализируя данные рисунка 9 можно сделать выводы о том, что многослойный композиционный материал состава Mo\Mo-MoSi₂-B имеет хорошее сопротивление процессу разрушения, которое происходит последовательно, начиная с верхних слоев к нижним, что хорошо согласуется с проведенным ранее компьютерным моделированием. Кроме того, появлению трещины предшествует значительная пластическая деформация.

Напротив, образец Mo\Mo-SiB₄-ZrB₂ разрушается хрупко, без послойного разрушения и пластической деформации, характеризуясь при этом более низким значением трещиностойкости.

Выводы

В работе выполнено компьютерное моделирование механизмов разрушения металлокерамического композиционного материала со

слоистой структурой в сравнении с реальными экспериментами. Создана качественная математическая модель металлокерамического композиционного материала, которая позволяет прогнозировать характер его разрушения. Исследованы процессы структуро- и фазообразования на межфазной границе «молибден – керамика» при синтезе металл-керамического композиционного материала с многослойной структурой. Определено влияние межфазной границы на механизм возникновения и распространения трещин в структуре материала.

Список литературы

- 1 Nozhnitsky Y.A., Fedina Y.A., Rekin A.D., etc. Development and investigation of ceramic parts for gas-turbine engines /International Gas Turbine and aeroengine congress and exhibition // 1997. Orlando. Florida. 2-5 June. P. 1-8.6. Hebsur M.G. MoSi₂-base composites. / In: Bansal N.P. (eds.) Handbook of Ceramic Composites. Springer. Boston. MA. 2005. P.173-196.
- 2 Jain M. K., Subrahmanyam J., Ray S.. Development of Mo and Ta foil reinforced (MoSi₂+20 vol.% SiCp) matrix laminated composites/ Advanced Materials Research. Vol. 585. 2012. P. 306-310.
- 3 Laifei Cheng, Mengyong Sun, Fang Ye. Structure design, fabrication, properties of laminated ceramics: A review // International Journal of Lightweight Materials and Manufacture. – 2018. – Vol. 1. – P. 126–141.
- 4 Ковтунов, А.И. Слоистые композиционные материалы: учебное пособие / А.И. Ковтунов, С.В. Мямин, Т.В. Семистенова. – Тольятти: Изд-во ТГУ. – 2017.
- 5 Z. Shuwei, T. Rabczuk, Zhuang X. Phase field modeling of quasi-static and dynamic crack propagation: COMSOL implementation and case studies / Advances in Engineering Software // №122. 2018. P. 31–49.

6 Niihara, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. // J. Mater. Sci. Lett –1983. – V.2. – P. 221–223.

7 Niihara, K., Morena, R. and Hasselman, D. P. H. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. J. Mater. Sci. Lett., 1982, 1, 13–16.

Системные требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 6 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru