

УДК 666:539

**О.Н. ГРИГОРЬЕВ, Г.А. ФРОЛОВ, Ю.И. ЕВДОКИМЕНКО, В.М. КИСЕЛЬ,
А.Д. ПАНАСЮК, Л.М. МЕЛАХ, В.А. КОТЕНКО, А.В. КОРОТЕЕВ***Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев***УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА
ДЛЯ АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ**

Ультравысокотемпературная керамика (УВТК) на основе боридов циркония и гафния представляет собой композиты с керамической матрицей и структурой, защищающей ее поверхность от окисления. Сравнительно небольшая плотность, высокие прочностные свойства при повышенных температурах и способность работать в окислительной среде при температурах выше 1700 °С обеспечивают ее эффективное применение в аэрокосмической технике и энергетическом машиностроении. Рассмотрены свойства, методы испытаний и области применения УВТК. Представлены системы $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$, разработанные в ИПМ НАН Украины, приведены результаты исследования их свойств, тепловых и термоэрозионных испытаний. Показано, что высокая стойкость УВТК к высокотемпературной коррозии определяется образованием на ее поверхности в процессе окисления самовосстанавливающегося защитного оксидного слоя переменного состава. Приведен пример полупромышленного производства жаровой трубы из УВТК опытной горелки для сжигания угольной аэрозвеси в плазменном факеле энергетического котла.

Ключевые слова: ультравысокотемпературная керамика, аэрокосмическая техника, теплофизические и механические свойства, тепловые и термоэрозионные испытания.

Введение

В последнее десятилетие в мире интенсивно ведутся работы по созданию конструкционной ультравысокотемпературной керамики (УВТК) на основе боридов циркония и гафния. Эти материалы способны длительно работать в окислительной среде при температурах до 1700 °С и десятки часов – до 2000 °С, имеют небольшую плотность и высокие прочностные свойства при повышенных температурах. Применение таких материалов особенно перспективно в аэрокосмической технике и энергетическом машиностроении [1, 2]. Во многих случаях применение УВТК связано с работой в высокотемпературных двухфазных потоках, где определяющим фактором оказывается ее исключительно высокая эрозионная стойкость. Большую проблему представляет защита носовых частей и кромок крыльев гиперзвуковых летательных аппаратов. Эту задачу удастся решить только благодаря применению ультравысокотемпературной керамики.

УВТК является новым классом конструкционных материалов, представляющих собой композиты с керамической матрицей и структурой, защищающей поверхность от окисления.

В общем случае композиты с керамической (или стеклянной) матрицей упрочняются непрерывными или дискретными волокнами, усами, пластинчатыми или изометричными частицами тугоплавких

соединений. Их применение наиболее рационально в условиях, когда требуется комбинация низкого веса, высокотемпературной прочности и стабильная работа в окислительной среде. Гетерофазная структура УВТК обеспечивает ей повышенную вязкость разрушения (сопротивления быстрому распространению трещин), высокую твердость, износостойкость и повышенную стойкость при термоударе по сравнению с монолитной однородной керамикой. Создание таких композитов достигается введением в монолитную конструкционную керамику добавок активаторов и вторых фаз, а также использованием технологий формирования при спекании необходимого структурного состояния и физико-химических свойств материала. При высокотемпературной эксплуатации материала необходим целенаправленный выбор добавочных фаз, который должен способствовать формированию в процессах окисления более стойких и прочных поверхностных защитных структур, чем у монолитной керамики. Такие структуры могут обеспечить залечивание поверхностных дефектов и, следовательно, повысить прочность материала. При этом можно существенно повысить такие характеристики материала как коррозионная стойкость, износостойкость в парах трения и эрозионной стойкости в газовых потоках, несущих частицы конденсированной фазы. Таким образом, правильный выбор добавочных фаз в композитах с керамической матрицей позволяет получать мате-

риалы, которые при соответствующем внешнем воздействии сами создают адаптивные защитные структуры с элементами самоупрочнения.

Ультравысокотемпературная керамика представляет собой композиты с матричным компонентом в виде боридов циркония и/или гафния, дисперсноупрочненных включениями из частиц карбида кремния и других тугоплавких соединений (силицидов, карбидов, нитридов). Типичным представителем УВТК является керамика системы ZrB_2-SiC , в которой при окислении на поверхности создается защитное многослойное покрытие ZrO_2-SiO_2 . Керамические материалы на основе этой композиции с различными дополнительными компонентами наиболее перспективны для использования в качестве конструкционных материалов, футеровочных пластин и газотермических покрытий в изделиях ракетно-космической техники при температурах до $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Материалы этого класса интенсивно исследовались в СССР и США в 50-х и 60-х годах прошлого столетия с целью их применения в ракетной технике. После периода относительно низкой активности, вызванного концентрацией усилий на разработке углерод-углеродных композитов и аблирующих теплозащитных материалов на полимерных связующих, в последнее десятилетие разработка УВТК приобрела новый импульс. Совершенствование высокотемпературной техники, накопление знаний о физико-химических процессах в УВТК при взаимодействии с высокотемпературными агрессивными средами и возросшие технические условия проведения исследований и производства позволили значительно повысить интерес к работам, связанным с УВТК. Как указывается в электронной энциклопедии современного материаловедения AZoM, наибольший прогресс в разработках такой керамики к настоящему времени достигнут в США, Японии, Италии, Китае и Украине [3].

1. Области применения и свойства УВТК

В аэрокосмической технике применение УВТК наиболее перспективно для создания систем тепловой защиты многоразовых космических аппаратов (КА), передних кромок крыльев и стабилизаторов гиперзвуковых летательных аппаратов, элементов прямоточных воздушно-реактивных и ракетных двигателей, их сопел и компонентов систем отклонения вектора тяги [4]. В докладе НАСА, посвященном разработке УВТК в Исследовательском центре Эймса (NASA Ames Research Center), указывается, что разработанные керамические материалы на основе композиций HfB_2-SiC и ZrB_2-SiC могут быть использованы для изготовления острых передних кромок крыла и носового конуса перспективных

многоразовых КА, которые обеспечивают лучшие аэродинамические характеристики и большую безопасность экипажа, чем традиционно применяемые затупленные кромки и конусы. Проведены наземные испытания таких кромок в струях плазматронов и два летных эксперимента по программе SHARP. В настоящее время работы ведутся в направлении улучшения тепловых и механических свойств материалов и разработки систем крепления изделий из них [5].

В работе, выполненной в Центре композиционных материалов Харбинского технологического института (Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, КНР), приведены результаты испытаний в сверхзвуковой струе воздушной плазмы образцов, изготовленных методом горячего прессования из УВТК состава $ZrB_2-20\text{ об. \% SiC}$. На первом этапе были проведены испытания в условиях ортогонального обтекания цилиндрических образцов с плоским торцом диаметром 30 мм, на которых исследовалась морфология поверхности и структура поперечного шлифа для выявления их изменений в процессе испытаний. Испытания моделировали условия входа возвращаемого КА в атмосферу в течение 600 секунд при двух уровнях тепловых потоков на поверхность образца. Было установлено, что при тепловом потоке $1,7\text{ МВт/м}^2$ и температуре поверхности $1600\text{ }^\circ\text{C}$, образец не претерпел заметных изменений веса и формы. Также сохранялся фазовый состав и микроструктура материала. При тепловом потоке $5,4\text{ МВт/м}^2$ температура поверхности образца достигала $2300\text{ }^\circ\text{C}$ и материал начинал работать в режиме аблирующей тепловой защиты с соответствующими изменениями веса и формы. При этом на его поверхности формировался слой толщиной около 0,5 мм с измененной микроструктурой и значительным содержанием оксидных фаз. На втором этапе проводились сравнительные испытания моделей острой кромки крыла, выполненных из исследуемой УВТК и композиции C-SiC. Модель представляла собой клин с углом полураскрытия 4° , радиусом передней кромки 3,5 мм, длиной 98 мм и шириной 40 мм. Натекающий на клин плазменный поток имел скорость, соответствующую числу Маха 2,7 М, и давление торможения 0,12 МПа. В процессе испытаний температура передней кромки обеих моделей составляла $1450\text{ }^\circ\text{C}$. Модель из УВТК после двухсот секунд испытаний не имела повреждений и изменений формы, в то время как у модели из армированного углеродным волокном карбида кремния к сотой секунде испытаний произошло полное разрушение передней кромки. По результатам исследования сделан вывод, что температурный предел исследуемого материала определяется температурой размягчения и образования ок-

сидной окалины [6].

В работе [7] горячеперессованная УВТК состава $ZrB_2-20 \text{ об. } \% SiC$ испытывалась на жаростойкость в струе кислород-ацителеновой горелки при температурах до $2200 \text{ }^\circ\text{C}$. При нагреве поверхности до этой температуры и выдержке в течение 10 минут массовая и линейная скорость окисления составила $0,23 \text{ мг/с}$ и $0,66 \text{ мкм/с}$, соответственно. После испытаний на поверхности наблюдалось небольшое количество повреждений в виде разорванных пузырьков и мелких кратеров. Исследования внутренней структуры испытанных образцов показали, что в ней отсутствуют макротрещины и отслаивания, что свидетельствует об очень высокой жаростойкости испытанного материала.

В работе [8] описана методика испытания образцов УВТК в струе воздушной плазмы при скорости потока на границе пограничного слоя $96-151 \text{ м/с}$ и температуре $5440 - 6460 \text{ }^\circ\text{C}$. Тепловой поток составлял $510 - 1160 \text{ кВт/м}^2$, температура поверхности $1485 - 1570 \text{ }^\circ\text{C}$. Суммарное время испытаний отдельных образцов достигало 99 минут в 9 пусках с постоянно возрастающими температурой от 1485 до $1520 \text{ }^\circ\text{C}$ и длительностью до 19 минут. Излучательная способность поверхности образцов составила $\epsilon = 0,73$ в первых пусках и при дальнейших испытаниях увеличилась до $\epsilon = 0,76$. Испытания проводились на плазматроне мощностью $150 - 210 \text{ кВт}$, расходе 16 г/с и динамическом вакууме $24 - 39 \text{ Па}$.

Цикл работ авторов работы [9] посвящен исследованию свойств покрытий из УВТК на углерод-углеродных композиционных материалах. Указывается, что применение покрытий из УВТК на элементах многоразовых КА нового поколения, выполненных из этих материалов, увеличивает их надежность, упрощает межполетное обслуживание, повышает их маневренность и полезную нагрузку. Это обеспечивается высокой стойкостью таких материалов к высокотемпературному окислению, термоудару, высокими излучательной способностью и температурой плавления.

Перспективы применения УВТК для ракетной техники с учетом ее механических свойств и стойкости к высокотемпературному окислению подробно рассмотрены в [10]. В работе [11] представлена обширная библиография работ последних лет, посвященных высокотемпературным свойствам и испытаниям УВТК различных составов.

Анализ многочисленных работ, посвященных перспективам применения УВТК в аэрокосмической технике, позволяет констатировать, что в настоящее время планируется применение УВТК в качестве материала острых передних кромок носового конуса, крыла и стабилизатора перспективных гиперзвуковых летательных и многоразовых КА, неподвиж-

ных элементов прямоточных воздушно-реактивных, ракетных и газотурбинных двигателей, в том числе передних кромок входного устройства ПВРД, облицовки горячего тракта ВРД, сопел реактивных двигателей всех типов, а также подвижных элементов устройств управления вектором тяги, газовых рулей, высокотемпературных подшипников и поверхностей трения таких устройств. УВТК на основе боридов представляет несомненный интерес для создания перспективных газозофазных ядерных ракетных двигателей.

2. Разработка и исследование УВТК в ИПМ НАН Украины

Работы по созданию ультравысокотемпературной керамики в ИПМ НАНУ ведутся с конца 80-х годов прошлого века. В данном разделе приведены результаты исследования керамики системы $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$, созданной на основе разработанных в ИПМ принципов структурного конструирования композитов с керамической матрицей, математического моделирования термохимических процессов с учетом влияния полей внутренних напряжений на формирование структурного состояния и свойств керамического материала. Такой подход позволил определить параметры композитов, оптимизировать их состав, размеры зерен и другие структурные характеристики. При разработке термостойкого и коррозионностойкого материала использовались имеющиеся технологии производства керамических композитов, включая синтез исходных порошков, формование, спекание под давлением, в том числе скоростное реакционное горячее прессование. Получены партии образцов заданной геометрии и размеров для исследования свойств, аттестации и разного рода испытаний. Изготовлены элементы изделий для натурных испытаний. Основные полученные результаты в части формирования структуры разработанной УВТК, физико-механических свойств и сопротивления высокотемпературному окислению приведены в [12-14].

2.1. Технология изготовления УВТК системы $ZrB_2-SiC-(ZrSi_2)$

При изготовлении керамики системы $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$ использовали порошки карбида кремния марки UF-10 фирмы Starck и диборида циркония, производимого методом карботермического восстановления оксида в ИПМ НАНУ. Как активизирующую спекание добавку использовали порошок силицида циркония производства Донецкого завода химреактивов. Порошок ZrB_2 соответствует номинальному составу $ZrB_2 + \text{до } 3,5 \% B_4C$. Порошки SiC и $ZrSi_2$ были

практически монофазными. Порошки предварительно размалывали в шаровой мельнице до размера частиц приблизительно 3 мкм. Окончательный и точный совместный размол до среднего размера зерна 2–3 мкм и смешение компонентов шихты проводили в планетарной мельнице в среде ацетона (время размола подбирали индивидуально, 3 – 9 часов). Горячее прессование под давлением 30 МПа проводили в полупромышленной установке СПД 120 с индукционным нагревом в графитовых пресс-формах без защитной атмосферы с одновременной регистрацией кинетики усадки. После горячего прессования проводили размерную обработку керамики шлифованием.

Основу шихты составлял порошок ZrB_2 , содержание SiC варьировалось в пределах 0–60 об. %, содержание $ZrSi_2$ – 0–14 об. %. Прессование образцов системы ZrB_2 -SiC проводили в условиях изотермической выдержки при температуре 2100–2175 °С в течение 15 минут.

Материалы трехкомпонентной системы готовили путем введения в смесь порошков добавок заданного количества порошка SiC. Температура прессования этих образцов составляла 2125 °С, время выдержки – 10–15 минут, а для составов с содержанием SiC 60 об. % – 20, 30 и 45 минут.

С целью исследования взаимодействия борида циркония с силицидом циркония готовили смеси с 20 об. % силицида, которые прессовали при температурах 1600–2100 °С.

3. Свойства УВТК системы ZrB_2 -SiC-($ZrSi_2$)

В общем случае к УВТК предъявляется широкий комплекс требований, обеспечивающих ее работоспособность в качестве высокотемпературного конструкционного материала. Наиболее важными из них являются требования высокой термостойкости и низкой скорости ползучести, высокое сопротивление окислению и коррозии, высокая низкотемпературная прочность и трещиностойкость. Необходимость обеспечения этих свойств керамики на высоком уровне часто приводит к противоречивым требованиям к ее структурному состоянию и составу. Поэтому разработка конструкционной керамики всегда включает оптимизацию на основе неких компромиссных подходов, диктуемых заданными условиями применения.

В процессе разработки керамики системы ZrB_2 -SiC- $ZrSi_2$ исследовали микроструктуру, пористость и механические свойства (прочность при трехточечном изгибе и твердость) образцов с различным содержанием компонентов в указанных диапазонах.

Типичная микроструктура керамики системы

ZrB_2 -SiC приведена на рис. 1, где светлая фаза представляет собой диборид циркония, а темная – карбид кремния. В этой системе горячее прессование приводит только к некоторому изменению политипного состава карбида кремния, в остальном фазовый состав керамики в сравнении с исходной шихтой практически не меняется, т. е. взаимодействие ZrB_2 с SiC не выявлено.

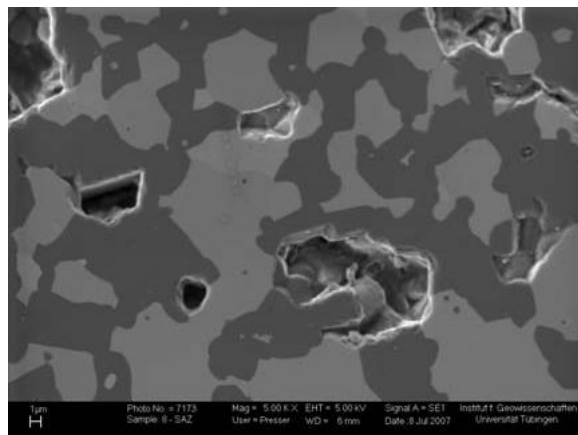


Рис. 1. Микроструктура керамики ZrB_2 -SiC

В системе ZrB_2 - $ZrSi_2$ при прессовании в указанном температурном интервале за счет распада силицида циркония и дальнейшего его взаимодействия с боридом образуется незначительное количество SiC (3С), а также новая фаза с кубической решеткой, периоды которой являются промежуточными между периодами решеток кубичных фаз ZrC и ZrO . Рентгенофазовый анализ подтверждает предположение, что при горячем прессовании этой системы образуется оксикарбоборид циркония $ZrCBO$ или оксиборид $ZrBO$. На рентгенограммах кроме основных фаз ZrB_2 и SiC также выявляются линии новой кубической фазы переменного состава, на что указывает их некоторое смещение с ростом температуры прессования и одновременным ростом интенсивности. Эта же фаза выявляется на рентгенограммах образцов трехкомпонентной системы ZrB_2 -SiC- $ZrSi_2$ наряду с теми же основными фазами. Периоды решетки диборида циркония в обоих случаях остаются неизменными, т. е. твердых растворов в его основе не выявлено.

В керамике, содержащей $ZrSi_2$, в области зерен диборида циркония присутствуют зерна новой фазы, идентифицированной микрорентгеноспектральным анализом как зерна ZrC и $Zr(BC)$ с кубическими решетками. Данные энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDX) также указывают на присутствие в этой фазе кислорода. Установленная корреляция между количеством выявленной новой кубической фазы и содержанием дисилицида циркония в шихте указывает на то, что эта фаза образу-

ется в результате взаимодействия дисилицида с компонентами шихты. Содержание кубической фазы стабилизируется на уровне 2,7 об. % при количестве $ZrSi_2$ больше 9 об. %, но при этом на рентгенограммах выявляется галоаморфная фаза, которая может приводить к утрате высокотемпературной стабильности материала.

Таким образом, структура полученной УВТК является гетерофазной. При этом во всех случаях размер зерен, выявленных структурных составляющих (ZrB_2 , SiC и третьей боридной фазы $Zr(BCO)$) исследованных композитов, достигает 2 – 20 мкм, а остаточная пористость не превышает 5%.

Анализ кривых усадки композитов при горячем прессовании в сравнении с данными о их прочности показал, что введение в состав шихты дисилицида циркония активизирует процесс спекания и сопровождается ростом скорости уплотнения, что создает наиболее благоприятные условия для получения плотного материала при снижении температуры горячего прессования керамики на 150–200 °С в сравнении с керамикой без добавки $ZrSi_2$. Активация спекания добавками дисилицида циркония также обеспечивает низкую пористость композитов с высоким содержанием SiC.

Прочность на изгиб в партиях из 4–12 образцов определялась по схеме трехточечного изгиба с базой 30 мм и (в некоторых случаях) при четырехточечной нагрузке с базой 10/20/10 мм. Модуль упругости определялся методом измерения скорости распространения акустического сигнала, твердость по Викерсу – при нагрузке 2–300 Н.

Результаты испытаний на прочность при изгибе по трехточечной схеме приведены на рис. 2.

Испытания образцов композитов ZrB_2 -SiC на изгиб показали, что максимальная прочность (460–440 МПа) реализуется при содержании SiC в количестве 17–23 об. %. Добавка в керамику 2–10 об. % $ZrSi_2$ несколько увеличивает ее прочность и твердость. Значения последней изменяются в очень широких пределах (например, 7–21 ГПа при нагрузке 10,5 Н) и определяется главным образом содержанием SiC. При этом максимум твердости находится в интервале 20 – 50 об. % SiC в зависимости от величины нагружения. В этом интервале сами значения твердости изменяются незначительно. Увеличение объемного содержания $ZrSi_2$ в керамике ZrB_2 -SiC- $ZrSi_2$ практически не влияет на ее трещиностойкость, которая находится на уровне $3 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$.

Испытания на прочность при изгибе проводили на машине НИКИМП 1246 при температурах до 1400 °С в воздушной среде. Машина была снабжена печью для нагрева и специальной керамической оснасткой для крепления и нагружения образцов. В результате предварительных испытаний было уста-

новлено, что при температурах выше 1000 °С прочность керамики с содержанием дисилицида циркония больше 8 об. % значительно уменьшается. Учитывая полученные результаты испытаний на жаропрочность и высокотемпературное окисление в дальнейшем исследовались композиции на основе состава ZrB_2 - 20 об. % SiC.

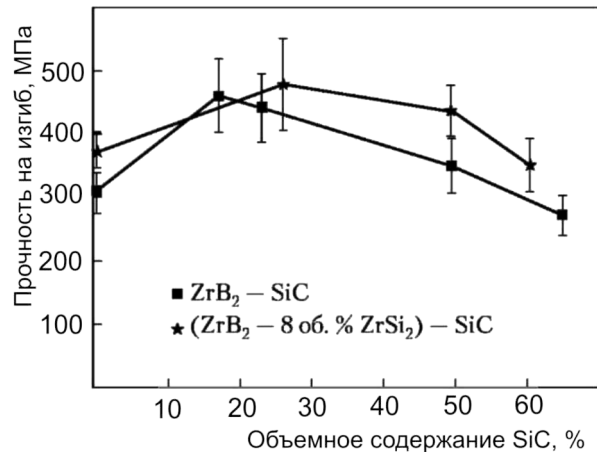


Рис. 2. Прочность при изгибе УВТК систем SiC- ZrB_2 и SiC- ZrB_2 - $ZrSi_2$ в зависимости от объемного содержания SiC

Прочность при четырехточечном изгибе керамики этого состава до 1200 °С остается постоянной и находится на уровне 500 МПа, а при 1400 °С снижается до 420 МПа. При введении в композит добавки 4 об. % $ZrSi_2$ прочность также до температуры 1200 °С не изменяется (480 МПа), а затем падает до 320 МПа. При более высоком содержании дисилицида циркония прочность на изгиб при повышении температуры постоянно снижается и при 6 об. % $ZrSi_2$ и температуре 1400 °С не превышает 240 МПа.

Таким образом, керамика указанного состава имеет удовлетворительную прочность на изгиб в широком диапазоне температур и рассматривается как базовый материал,

Кривая нагружения (величина прогиба образцов базового состава) при комнатной температуре практически линейна, модуль Юнга составляет 515 ГПа. При температуре 1400 °С проявляется значительная нелинейность диаграммы деформирования. Модуль Юнга на линейной части диаграммы деформации достаточно высок и составляет 510 ГПа (средний по кривой – 326 ГПа).

Как видно из приведенных данных, добавка $ZrSi_2$ приводит к заметному уменьшению прочности керамики при температуре выше 1000 °С. Дegradация прочностных свойств в этом случае связана с аморфной фазой на границах зерен и недостаточной вязкостью при высоких температурах. Как было показано выше, формирование аморфной фазы вы-

звано взаимодействием расплава дисилицида циркония с диборидом циркония, карбидом кремния и кислородом примесей, содержащихся в шихте. Таким образом, использование дисилицида циркония в качестве добавки-активатора для спекания и для повышения стойкости к высокотемпературному окислению связана с риском образования аморфных слоев на границах зерен, ответственных за ползучесть и нелинейность диаграммы деформации при высоких температурах.

4. Тепловые испытания УВТК системы $ZrB_2-SiC-(ZrSi_2)$

Важнейшим свойством УВТК является ее длительная стойкость к окислению и коррозии при температурах до 1700 °С. Исследования поведения материалов при столь высоких температурах в течение длительного времени (десятки и даже сотни часов) могут проводиться только в условиях печного нагрева и представляют собой весьма дорогостоящие эксперименты. Поэтому при планировании таких экспериментов, во-первых, проводится численное моделирование процессов термохимической кинетики взаимодействия компонентов системы между собой и с кислородом, во-вторых, – тщательная экспериментальная отработка композиций по критерию соответствия их свойств (в первую очередь механических) всему комплексу предъявляемых к материалу требований, и, в-третьих, – предварительные тепловые испытания в различных условиях нагрева (печи, высокотемпературные газовые потоки, концентрированное световое излучение) для оценки начальной динамики окисления и выявления его продуктов.

Из литературных данных и предварительных исследований кинетики и механизмов окисления индивидуальных фаз керамики $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$, установлено, что все фазы этой системы характеризуются относительно высокой стойкостью к окислению, обусловленной формированием на поверхности плотных оксидных слоев, несклонных к растрескиванию и отслаиванию. По мере роста этих слоев диффузия кислорода в основной материал замедляется, что обуславливает параболическую зависимость потери массы образцов от времени при фиксированной температуре.

В результате окисления диборида циркония на его поверхности формируется оксидная пленка, основными фазами которой являются моноклинные ZrO_2 и B_2O_3 , причем низкая температура плавления оксида бора, высокое давление его насыщенных паров и способность создавать аморфную фазу обеспечивают этому соединению достаточно высокую теплостойкость при температурах до 1200 °С.

Коррозионная стойкость карбида кремния объясняется формированием на нем защитной пленки SiO_2 , интенсивно происходящим при температурах выше 1400 °С.

В случае дисилицида циркония основными продуктами окисления оказываются моноклинный ZrO_2 и аморфные SiO_2 и $ZrSiO_4$ (циркон). Последний способен обеспечить защите против окисления основного материала при температурах до 1700 °С.

Керамика на основе композита ZrB_2-SiC обладает в значительной мере более высокой стойкостью к высокотемпературному окислению, чем ее компоненты. Процесс ее окисления происходит в две стадии: при температуре 1200 °С, когда окисление диборида циркония происходит с образованием ZrO_2 и жидкого оксида бора, и при более высоких температурах (до 1600 °С), когда начинается активное окисление карбида кремния с образованием оксида SiO_2 , который препятствует испарению B_2O_3 , связывая его в боросиликатное стекло.

Испытания УВТК систем ZrB_2-SiC и $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$ на стойкость высокотемпературному окислению в среде чистого кислорода были проведены в печи с программируемым нагревом «Bahr» Тюбингенского университета (Германия) при температуре 1500 °С. Режим испытаний включал:

- нагрев в среде аргона со скоростью 10 К/мин до 1400 °С, затем со скоростью 2 К/мин до 1500 °С;
- выдержка образцов при 1500 °С в среде кислорода;
- охлаждение в среде аргона со скоростью 2 К/мин до 1400 °С, затем со скоростью 10 К/мин до комнатной температуры.

Общая продолжительность выдержки образцов при 1500 °С в потоке кислорода в пяти циклах составляла 0,5; 3; 15; 30 и 50 часов нагрева.

В результате в системе ZrB_2-SiC образовалась защитная оксидная пленка, состоящая из боросиликатного стекла – в основном чистого в верхних слоях окалина и с включениями фаз ZrO_2 и $ZrSiO_4$ в слоях, прилегающих к основному материалу.

Типичная трехслойная окалина, образовавшаяся на поверхности образца после полного цикла испытаний, состоит из таких слоев: 1-й слой – $SiO_2 \pm B_2O_3$, 2-й слой – плотный диоксид циркония – циркон-кварц; 3-й слой – обедненная карбидом кремния зона диоксида циркония с постепенным увеличением зерен ZrB_2 , переходящая в неизменную основу ZrB_2-SiC . В целом, структура поверхностных окисленных слоев отвечает модели Чемберлена [15].

На рис. 3 приведены кривые изотермического окисления образцов при температуре 1500 °С, которые показывают существенное расхождение между скоростями окисления керамик исследуемых составов.

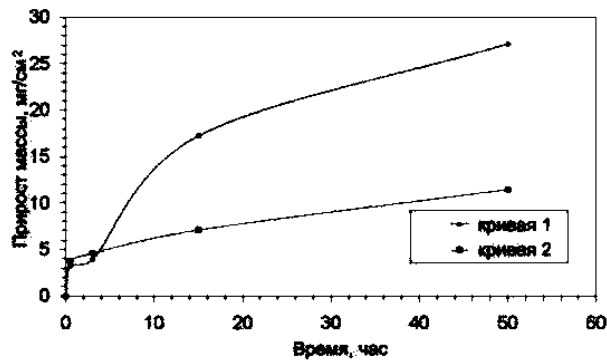


Рис. 3. Кривые изотермического окисления образцов при температуре в потоке кислорода 1500 °C: 1 – система ZrB_2-SiC ; 2 – система $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$

Очевидно, что небольшая добавка $ZrSi_2$ к керамике ZrB_2-SiC приводит к значительному повышению ее коррозионной стойкости. Вероятно, что снижение скорости окисления образцов тройной системы связано с проблемой диффузии кислорода на границах зерен из-за возможных включений аморфной остаточной фазы соединения $ZrSi_2$, формирующейся при разложении $ZrSi_2$. Взаимодействие кислорода с компонентами аморфной фазы должно приводить к образованию циркона, который действительно наблюдается в составе продуктов окисления. Замена аморфной фазы тугоплавкой кристаллической будет сопровождаться подавлением диффузии кислорода на границах зерен.

С увеличением содержания $ZrSi_2$ выше 8 об. % наблюдаются изменения состава продуктов окисления: присутствуют измененный остаточный силицид циркония и довольно большое количество нестойкой аморфной фазы. Эти факторы приводят к резкому росту скорости окисления. Таким образом, проведенные исследования показали, что тройная керамика оптимального состава (ZrB_2 – 50 об. % SiC – 4 об. % $ZrSi_2$) при окислении в течение 50 часов в среде чистого кислорода имеет в 2,7 раз более высокую стойкость к коррозии по сравнению с ZrB_2-SiC , при этом процесс окисления происходит по почти параболическому закону. В сравнении с другими керамиками такая коррозионная стойкость является исключительно высокой (потеря массы меньше 10 мг/см² при температуре 1500 °C в течение 50 часов окисления в чистом кислороде).

5. Термоэрозионные испытания УВТК системы $ZrB_2-SiC-(ZrSi_2)$

Термоэрозионные испытания УВТК состава $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$ проводили на универсальном термоструйном стенде УТС [16] в сверхзвуковой высокотемпературной двухфазной струе продуктов сгорания керосина в воздухе. В испытаниях

использовался газогенератор воздушного охлаждения ГВО-2М с диаметром критического сечения 11 мм, работающий на топливной паре керосин/воздух, соотношение компонентов было близким к стехиометрическому. Режим испытаний: давление в камере сгорания составляло 1,2 МПа, температура – около 2100 °C; расход воздуха и керосина – 75 г/с и 5 г/с, соответственно; расход абразива – $1,35 \pm 0,15$ г/с; расчетная скорость газового потока на выходе из горелки – 1650 м/с, температура – 1750 °C.

Целью испытаний было определение эрозионной стойкости образцов керамики исследуемой системы с одновременной отработкой методологии их проведения в различных условиях обтекания с использованием различных абразивов. Поэтому каждое последующее испытание основывалось на результатах предыдущего.

Образцы представляли собой плоские пластинки с размерами $34 \times 20 \times 5$ мм со скошенными на 10° длинными кромками для закрепления в державке. Комплект из шести пластин устанавливался для испытаний в неохлаждаемую державку, как показано на рис. 4. При этом испытывался один центральный образец (на рисунке – светлый).

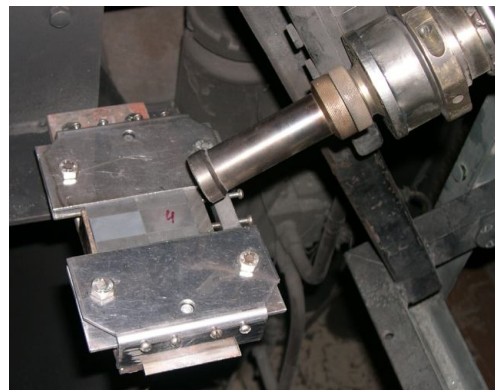


Рис. 4. Горелка ГВО-2М и державка с образцами на стенде УТС

Эрозионную стойкость оценивали отношением потери массы образца к массе выпавшего на него абразива. В процессе испытаний образец сначала выводили на максимально достижимую в данных условиях температуру поверхности и после ее стабилизации включали подачу абразива.

Температуру поверхности образца измеряли пирометром INFRATHERM Converter IGA 100 компании IMPAC Electronic GmbH с пределами измерения температур 350 – 1800 °C на длине волны $\lambda = 1,45 \dots 1,8$ мкм. Ошибка измерений не превышает 0,3% при температурах до 1500 °C и 0,5% при температурах свыше 1500 °C. Перед испытаниями была определена излучательная способность поверхности

материала методом печной калибровки при температурах до 980 °С. Измеренное значение составило $\varepsilon = 0,73 \pm 0,01$, что согласуется с данными [8] для неокисленной керамики этого типа.

Испытания проводили при углах натекания струи 30°, 45° и 75°. Образец во всех случаях располагался на расстоянии от среза сопла 80 мм (рис. 5). При указанных углах натекания температура поверхности составляла 1250 °С, 1310 °С и 1490 °С, соответственно.

В качестве абразива использовались порошки оксидов алюминия дисперсностью 63...80 мкм (абразив №1, средняя скорость частиц на выходе из сопла 480 м/с), инструментального корунда – 200...250 мкм (абразив №2, 290 м/с) и печного шлака – 100 мкм (абразив №3, 420 м/с).

При использовании абразива №1 коэффициент эрозионного уноса (отношение уноса массы образца к массе выпавшего абразива) составил $3,8 \times 10^{-5}$ и $2,8 \times 10^{-4}$ при углах натекания 30° и 45°, соответственно. При этом внешний вид образцов практически не изменился, произошло лишь матирование его первоначально шлифованной до глянцевого блеска поверхности.



Рис. 5. Испытания УВТК при угле натекания 30°

При использовании абразива №2 и угле натекания 30° коэффициент эрозионного уноса вырос до $4,4 \times 10^{-2}$. В этом случае поверхность была усеяна крупными кратерами от ударов частиц, причем размеры кратеров значительно превышают размеры частиц, что указывает на изменение характера разрушения с эрозионного на ударное.

При использовании абразива №3 и угле натекания 90° образец, подвергшийся воздействию 30 г шлака, имел отчетливые следы эрозионного уноса и изменение цвета, указывающее на оседание на поверхности расплавленного шлака или ее химическое преобразование, что не позволило определить величину коэффициента уноса.

Качественное сравнение полученных данных с результатами испытаний в аналогичных условиях других высокотемпературных материалов (в частно-

сти, карбидов кремния и бора, нитрида кремния, оксида алюминия, а также углерод-углеродных композитов) позволяет отнести исследуемую УВТК к материалам с наиболее высокой эрозионной стойкостью в диапазоне температур 1200 – 1500 °С.

6. Практические результаты

В ИПМ НАН Украины разработана полупромышленная технология производства из УВТК систем $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$ и ZrB_2-MoSi_2 элементов жаровых труб опытных горелок для сжигания угольных аэросмесей на тепловых электростанциях (рис. 6). Эти изделия имеют габариты до 200×90×15 мм и изготавливаются из отечественного сырья.

Жаровая труба работает в потоке горячей угольной аэровзвеси, стабилизированном плазменным факелом плазмотрона. Условия работы жаровой трубы близки к условиям в горячем тракте двигателей: рабочая температура – 1800 °С, ресурс – не менее 1000 часов, количество термоциклов – не менее 200. В этих условиях материал помимо эрозионной стойкости и способности противостоять высокотемпературному окислению также должен обладать коррозионной стойкостью по отношению к расплавам породы, содержание которой в сжигаемых углях достигает 30 %. В настоящее время жаровая труба из УВТК проходит промышленные испытания на одном из котлов Приднепровской ТЭС (г. Днепропетровск).



Рис. 6. Кольца жаровой трубы горелки для сжигания угольной аэросмеси из УВТК $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$

Выводы

1. Ультравысокотемпературная керамика на основе боридов циркония и гафния является наиболее стойким материалом к окислению при темпера-

турах более 1500 °С и представляет собой композит с керамической матрицей и поверхностной структурой, защищающей от окисления.

2. Сравнительно небольшая плотность, высокие прочностные свойства при повышенных температурах и способность работать в окислительной среде при температурах выше 1700 °С обеспечивают эффективное применение УТВК в ракетном и авиационном двигателестроении, для изготовления наружных элементов гиперзвуковых ЛА и многоразовых КА, сопел реактивных двигателей всех типов, а также – в энергетическом машиностроении.

3. При температурах до 1200 °С прочность УТВК на сжатие может достигать 1000 МПа, на изгиб – 500 МПа, а твердость сохраняется на уровне 20 ГПа.

4. К наиболее перспективным композициям УВТК относится система ZrB₂-SiC, сочетающая высокую стойкость к окислению и эрозионную стойкость при высоких температурах с механической прочностью с относительно невысокой стоимостью исходного сырья и экономичностью производственного процесса.

5. Добавка небольшого количества (до 8 об. %) дисилицида циркония в качестве активирующей спекание присадки снижает пористость керамики системы ZrB₂-SiC и существенно повышает ее стойкость к высокотемпературному окислению. Однако в этом случае следует учитывать снижение ее прочностных характеристик и трещиностойкости.

6. Разработана полупромышленная технология производства УВТК систем ZrB₂-SiC-ZrSi₂ и ZrB₂-MoSi₂ из отечественного сырья и изделий из нее с габаритами 200×90×13 мм.

Литература

1. *Состояние и перспективы разработки ультравысокотемпературных керамических материалов для применения в гиперзвуковых авиакосмических объектах [Текст] / И. Ю. Келина, А.С. Шаталин, Л.А. Чевыкалова и др.] // Авиационная промышленность: ежекварт. науч.-техн. журн. – 2011. – N 1. – С. 40 – 45.*

2. *UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications [Text] / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy // Interface. – 2007. – Vol. 16, № 4. – P. 30 – 36.*

3. *Fahrenholtz, W.G. Ultra-High Temperature Ceramics – An Introduction to Ultra-High Temperature Ceramics [Электронный ресурс] / William G. Fahrenholtz, Greg E. Hilmas // The A to Z of Materials. –*

21.02.2010– Режим доступа к ресурсу: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5127>. – 22.05.2012г.

4. *Cotton, J. Ultra-High-Temperature Ceramics [Text] / J. Cotton // Advanced materials and processes. – June 2010. – P. 26 – 28.*

5. *Johnson, S.M. UHTC Concepts, Projections, Trends, and Development at NASA Ames [Электронный ресурс] / Sylvia M. Johnson. – Workshop UHTC-Based Hot Structures, Capua, Italy, October 2008. – Режим доступа к ресурсу: http://www.uhtc.cira.it/presentazioni/2.2_HPartridge_NASA.pdf. – 22.05.2012г.*

6. *Ablation behavior of ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions [Text] / X. Zhang, P. Hu, J. Han, S. Meng // Composites Science and Technology. – 2008. – Vol. 68, Iss. 7 – 8. – P. 1718 – 1726.*

7. *Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2200°C [Text] / J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, W. Han // Composites Science and Technology. – 2008. – Vol. 68, Iss. 3 – 4. – P. 799 – 806.*

8. *Testing of UHTC Samples in the VKI Plasma-tron [Text] Final Report / Von Karman Institute for Fluid Dynamics; рук. D. G. Fletcher; исполн. C. Asma et al. – Waterloo (Belgium). – 2006. – 22 с. – Contract № AFOSR/EOARD Grant 063078.*

9. *High Temperature Mechanical Behavior of UHTC Coatings for Thermal Protection of Re-Entry Vehicles [Text] / G. Pulci, M. Tului, J. Tirillò et al. // Journal of Thermal Spray Technology. – 2011. – Vol. 20, No 1 – 2. – P. 139 – 144.*

10. *Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropulsion use [Text] / S.R. Levine, E.J. Opila et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – № 22. – P. 2757 – 2767.*

11. *UHTC composites for hypersonic applications [Text] / A. Paul, D.D. Jayaseelan, S. Venugopal, et al. // American Ceramic Society Bulletin. – 2012. – Vol. 91, No. 1. – P. 22 – 30.*

12. *Розробка керамічного термоміцного та корозійностійкого матеріалу для виготовлення жаростійкої труби для пальників котлів теплових електростанцій [Текст] / О.М. Григорьев, В.В. Скороход, А.Д. Панасюк и др. // Наука та інновації. – 2012. – Т. 8, № 1. – С. 18 – 41.*

13. *Grigoriev, O.N. Mechanical properties of ZrB₂-SiC(ZrSi₂) ceramics [Text] / O.N. Grigoriev, B.A. Galanov, V.A. Kotenko et. al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 2173–2181.*

14. *Oxidation of ZrB₂-SiC(ZrSi₂) ceramics in oxygen [Text] / O.N. Grigoriev, B.A. Galanov, V.A. Lavrenko et. al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 2397 – 2405.*

15. *Chamberlain, A.L. HighStrength diboride-based ceramics [Text] / A.L. Chamberlain, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Vol. 87, № 6. – P. 1170 – 1172.*

Поступила в редакцию 1.06.2012

Рецензент: д-р техн. наук, старш. науч. сотруд., вед. научн. сотр. К.Б. Исаев, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина.

УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНА КЕРАМІКА ДЛЯ АВІАЦІЙНО-КОСМІЧНОЇ ТЕХНІКИ

*О.М. Григорьев, Г.О. Фролов, Ю.І. Євдокименко, В.М. Кисіль,
А.Д. Панасюк, Л.М. Мелах, В.А. Котенко, О.В. Коротеєв*

Ультрависокотемпературна кераміка (УВТК) на основі боридів цирконію і гафнію являє собою композити з керамічною матрицею і структурою, яка захищає її поверхню від окислення. Порівняно невелика щільність, високі міцнісні властивості при підвищених температурах і здатність працювати в окислювальному середовищі при температурах вище 1700 °С забезпечують її ефективне застосування в аерокосмічній техніці і енергетичному машинобудуванні. Розглянуті властивості, методи випробувань та області використання УВТК. Представлені системи ZrB_2 -SiC- $ZrSi_2$, які розроблені в ІПМ НАН України, приведені результати дослідження їх властивостей, теплових та термоерозійних випробувань. Показано, що висока стійкість УВТК до високотемпературної корозії визначається створенням на її поверхні в процесі окислення самовідновного захисного оксидного шару змінного складу. Приведено приклад напівпромислового виробництва з УВТК жарової труби дослідного пальника для спалювання вугільно-повітряної зависі в плазмовому факелі енергетичного котла.

Ключові слова: ультрависокотемпературна кераміка, застосування в аерокосмічній техніці, теплофізичні та механічні властивості, теплові та термоерозійні випробування

ULTRA HIGH TEMPERATURE CERAMICS FOR AEROSPACE TECHNICS

*O.N. Grigoriev, G.O. Frolov, Yu.I. Evdokimenko, V.M. Kysil,
A.D. Panasjuk, L.M. Melah, A.V. Kotenko, A.V. Koroteev*

Ultra high temperature ceramics (UHTC) based on borides of zirconium and hafnium represents composites with a ceramic matrix and the structure protecting a surface from oxidation. Rather small density, high strength properties at the raised temperatures and ability to work in the oxidising environment at temperatures above 1700 °C provide its effective application in the space technics and power mechanical engineering. Properties, test methods and UHTC scopes are considered. ZrB_2 -SiC- $ZrSi_2$ systems developed in IPMS NAS of Ukraine are presented, results of research of their properties, thermal and thermoerosive tests are resulted. It is shown, that high firmness of UHTC to high-temperature corrosion is defined by formation on its surface in the course of oxidation of the self-restored protective oxide layer of variable structure. The example of half-industrial production of the thermal pipe from UHTC of a experimental torch for burning of a coal aerosuspension in a plasma torch of a power copper is resulted.

Key words: high temperature ceramics, space technics, thermalphysic and mechanical properties, thermal and thermoerosive tests.

Григорьев Олег Николаевич – член-корреспондент НАНУ, профессор, заведующий отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: oleggrig@ipms.kiev.ua.

Фролов Геннадий Александрович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: g_frolov@nbi.com.ua.

Євдокименко Юрій Игоревич – научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: yevd@meta.ua.

Кисель Вячеслав Михайлович – старший научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: vyacheslav.kysil@gmail.com.

Панасюк Алла Денисовна – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: oleggrig@ipms.kiev.ua.

Мелах Людмила Михайловна – инженер Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: oleggrig@ipms.kiev.ua.

Котенко Валерий Антонович – старший научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: oleggrig@ipms.kiev.ua.

Коротеєв Александр Владимирович – научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: oleggrig@ipms.kiev.ua.