УДК 666.3/.7:629.7

Д. В. Гращенков, М. Л. Ваганова, Ю. Е. Лебедева,
О. Ю. Сорокин, А. С. Чайникова

Перспективы применения высокотемпературных керамических и стеклокерамических материалов и антиокислительных покрытий в авиационной технике

Рассмотрены перспективы и преимущества применения высокотемпературных керамических и стеклокерамических материалов и антиокислительных покрытий для изготовления элементов конструкций высокоскоростных летательных аппаратов. Представлены достижения ФГУП «ВИАМ» в области получения керамических материалов, их соединения с применением гибридного метода искрового плазменного спекания, золь-гель метода и термохимического синтеза. Показаны результаты исследований в области разработки антиокислительных покрытий для углерод-керамических материалов.

Ключевые слова: керамический материал, метод гибридного искрового плазменного спекания, *SPS/FAST*, соединение, пайка, золь-гель синтез, антиокислительное покрытие.

Для изготовления теплонагруженных элементов корпуса, деталей горячего тракта двигателей, элементов конструкций радиотехнического назначения перспективных изделий авиационной техники необходимы конструкционные керамические композиционные материалы с высокой прочностью, твердостью, коррозионной и эрозионной стойкостью в совокупности с длительным жизненным циклом в условиях высокотемпературного окисления. Проблему повышения коррозионной стойкости может решить применение и антиокислительных покрытий для защиты керамических материалов.

В ходе анализа научной литературы были выявлены основные методы получения керамических композиционных материалов: реакционное спекание в инертной среде или в вакууме, *CVI* (химическая инфильтрация из газовой фазы), *CVD* (химическое осаждение из паровой фазы), метод горячего прессования в инертной среде или вакууме, реакционное спекание и энергосберегающая золь-гель технология. Один из новых и наиболее перспективных – искровое плазменное спекание (*Spark Plasma Sintering, SPS*) [1, 2] – инновационная технология спекания порошков, позволяющая получать широкий спектр материалов: высокотемпературных, композиционных, наноструктурных, градиентных и многих других. Технология *SPS* основана на

прохождении импульса постоянного тока непосредственно через заготовку, при этом генерируются очень высокие скорости нагрева и охлаждения (до 600 °С/мин). Данный метод позволяет достигнуть 100 % уплотнения заготовки при более низких температурах и меньших временных затратах, чем обычный обжиг или горячее прессование, что позволяет исключить нежелательный рост зерен матрицы и деградацию наполнителя во время обжига, а также делает *SPS* экономически выгодной технологией.

Лидирующими компаниями по производству установок искрового плазменного спекания являются: *FCT Systeme GmbH* (Германия), *Sumitomo Coal Mining Co. Ltd.* (Япония), *SPS Syntex Inc. Ltd.* (Япония), *Thermal Technology LLC* (США) и др. Усовершенствованной модификацией искрового плазменного спекания является технология спекания с активацией электрическим полем (*Field Assisted Sintering Technology, FAST/SPS*), которая дает возможность дополнительного индукционного нагрева спекаемой заготовки в сочетании с нагревом за счет пропуска импульсов постоянного тока. Такой метод называют гибридным (комбинированным) *FAST/SPS*.

Основные преимущества гибридного метода *FAST/SPS* по сравнению с классическим методом горячего прессования:

- сверхбыстрый нагрев и исключительная малая продолжительность рабочего цикла;
- низкий градиент температур по объему заготовки;

© Гращенков Д. В., Ваганова М. Л., Лебедева Ю. Е.,
Сорокин О. Ю., Чайникова А. С., 2016

- кратковременность выдержки при температуре спекания;
- подавление роста зерна и получение равновесного состояния прессуемого материала;
- энергосберегающая технология, позволяющая экономить значительный объем электроэнергии по сравнению с традиционными методами спекания.

Установка искрового плазменного спекания с комбинированным нагревом (*FAST/SPS* + индукционный нагрев) производства компании *FCT Systeme GmbH* (Германия) позволяет создавать керамические композиционные материалы с повышенными физико-механическими характеристиками (прочностью выше 400 МПа, микротвердостью более 20 ГПа) и плотностями, близкими к теоретическим. Данная установка была успешно введена в эксплуатацию во втором полугодии 2014 г. во ФГУП «ВИАМ».

Применение гибридного метода нагрева, включающего в себя как метод искрового плазменного спекания *FAST/SPS*, так и индукционный нагрев за счет дополнительного интегрирования в систему индукционной катушки, позволило значительно расширить спектр спекаемых соединений, в том числе тугоплавких (металлические и керамические порошки, керметы, интерметаллические соединения и др.). С применением гибридного метода *FAST/SPS* во ФГУП «ВИАМ» разработан ряд керамических композиционных материалов на основе тугоплавких соединений редких и редкоземельных металлов (гафния, тантала и некоторых других), обладающих свойствами:

Рабочая температура, °C	1800–2000
с кратковременными забросами	> 2000
Термостабильность при рабочих температурах, °C	900–1200
Прочность на изгиб, МПа	400–430

Совместно с ИПМех РАН, МГТУ им. Н. Э. Баумана, ФГУП «ЦАГИ», ФГУП «ЦИАМ им. П. И. Баранова» проведены высокотемпературные стендовые испытания, которые показали высокую термохимическую стойкость керамического композиционного материала. Применение разработанных материалов и технологий позволит обеспечить

работоспособность в окислительной среде элементов конструкций перспективных летательных аппаратов.

Обработка деталей из полученных высокотемпературных керамических материалов крайне затруднена из-за их высокой твердости. Метод искрового плазменного спекания позволяет избежать дополнительной механической обработки материалов, поскольку в процессе консолидации керамических порошков можно изготовить детали с заданными размерами. Еще одним преимуществом установки гибридного искрового плазменного спекания компании *FCT Systeme GmbH* является возможность изготовления изделий сложной формы. Пресс-форма, разработанная во ФГУП «ВИАМ», позволила получить изделие из сверхвысокотемпературной керамики с равномерным распределением плотности, не требующее дополнительной обработки, что стало возможным благодаря равномерному распределению тепла за счет использования системы гибридного разогрева.

Исследования на сканирующем электронном микроскопе позволили оценить плотность спеченного конуса (рис. 1).

Гибридный метод *FAST/SPS* также успешно применяется для развития технологий соединения деталей из керамических материалов. В силу своей специфики различные технологии получения керамических материалов имеют ограничения при получении изделий сложной формы, в то время как все большее количество изделий в авиации, космической отрасли, атомной энергетике, электронике требуется изготавливать в виде сложнопрофильных конструкций. В связи с этим актуальной является разработка различных технологических подходов для соединения керамических материалов [3].

Во ФГУП «ВИАМ» разработан эффективный способ пайки карбидокремниевых малоразмерных деталей с применением гибридного метода *FAST/SPS*. Созданы состав и технология получения клеевой композиции на основе карбида кремния, которая в виде пастообразного припоя наносится на место соединения керамических деталей, после чего проводится пайка карбидокремниевых образцов на

Рис. 1. Изготовление деталей сложной формы методом искрового плазменного спекания:
а, в – детали сложной формы из высокотемпературного керамического материала;
б, г – 3D-моделирование детали и микроструктура беспористого материала

установке искрового плазменного спекания в режиме комбинированного нагрева. Разработанный состав припоя и технологические режимы пайки позволяют получать равномерный по своей структуре беспористый шов (рис. 2).

На рис. 2, б представлена микроструктура паяного соединения, полученного из припоя оптимального состава. Граница раздела карбидокремниевых материалов и шва еле различима, что косвенным образом подтверждает близость их фазовых составов. Это было также

подтверждено результатами рентгенофазового анализа паяного соединения, который показал наличие модификаций β -SiC, α -SiC(15R, 6H) и незначительного количества карбида бора, углерода и кремния.

При проведении термоциклических испытаний карбидокремниевых образцов, соединенных клеевой композицией методом пайки с применением искрового плазменного спекания, отслоение происходило не по шву, а по объему карбидокремниевых материалов

Рис. 2. Микроструктура керамического композиционного материала без соединения (а) и микроструктура зоны соединения образцов керамического композиционного материала с применением композиции системы Si-C-SiC-B (б)

Рис. 3. Образцы после проведения экспериментов по термоциклированию:
а – отслоение точно по шву;
б – отслоение с образованием лунки

с образованием лунки (рис. 3). Это свидетельствует о прочности паяного соединения за счет образования в месте пайки диффузного слоя, близкого по своему фазовому составу к со-

единяемому материалу. Хорошее смачивание в процессе пайки припоем материала-подложки способствует глубокой диффузии припоя в объем соединяемого материала. Высокая устойчивость паяного материала к термоциклическому воздействию обеспечивается близостью значений коэффициентов термического расширения соединяемых материалов и материала образующегося шва.

Во ФГУП «ВИАМ» проводятся совместные работы по разработке новых керамических и стеклокерамических композиционных материалов, антиокислительных покрытий с применением уникальных технологий при участии РХТУ им. Д. И. Менделеева, ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, ИПМех РАН.

Разработана технология получения наноструктурированного трещиностойкого композиционного материала марки ВМК-12П в системе C/SiC-Si₃N₄ с применением прекурсоров керамообразующих полимеров на основе поликарбосиланов и полисилазанов, обладающих следующими свойствами:

Рабочая температура, °С	1400–1500
Прочность на изгиб, МПа	250–300
Плотность, кг/м ³	1800–2800
Термостабильность, цикл	≥ 50

Совместно с ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова» создана технология изготовления из материала марки ВМК-12П сложноконтурных крупногабаритных деталей камеры сгорания

вспомогательной силовой установки изделия МД120.

В результате совместной работы ФГУП «ВИАМ» и ИОНХ РАН была разработана технология получения композиционного материала на основе тугоплавкой керамической матрицы марки ВМК-11, модифицированного наноразмерными нитевидными кристаллами карбида кремния с применением золь-гель и термохимического синтеза [4]. Данный материал перспективен для создания элементов с рабочей температурой 1400...1600 °С для применения в конструкциях горячего тракта газотурбинных двигателей.

Основным процессом, оказывающим наибольшее влияние на структуру и свойства разработанного керамического композиционного материала типа SiC–SiC, является высокотемпературный термохимический синтез, при котором происходят физические (испарение–конденсация, перекристаллизация через жидкую фазу, диффузионно-вязкое течение) и химические процессы, в результате которых образуются матрица и композит в целом. В результате высокотемпературного термохимического синтеза происходит направленное формирование в объеме композиционного материала на микро- и наноуровнях непрерывного карбидокремниевого каркаса, где упрочняющие частицы включаются в структуру матрицы, образующуюся в процессе синтеза из исходных компонентов.

Создание перспективной авиационной, ракетной и космической техники нового поколения требует разработки совершенных изделий радиотехнического назначения, обладающих низкой диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями, высокой температурой эксплуатации, механической прочностью и эрозионной стойкостью при высокоскоростных полетах.

Анализ научной и патентной литературы показал, что с точки зрения возможности достижения требуемого уровня свойств, технологичности и экономичности к наиболее перспективным материалам можно отнести бесщелочную стеклокерамику и композиты на ее основе, получаемые путем армирования различными наполнителями, а также использова-

ние энергоэффективной золь-гель технологии на стадии синтеза стеклокерамики.

Во ФГУП «ВИАМ» была разработана технология золь-гель синтеза высокотемпературной стеклокерамической матрицы на основе бесщелочной системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Ее доминирующая кристаллическая фаза – это моноклинный стронциевый анортит ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), характеризующийся высокой температурой плавления (1670 °С), хорошими механическими свойствами (модулем упругости $E = 100$ ГПа, прочностью на изгиб $\sigma_{\text{изг}} = 100...120$ МПа), низким значением температурного коэффициента линейного расширения, равным $(26...48) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Установлено, что разработанная Sr-анортитовая стеклокерамика имеет высокую стойкость к воздействию температур до 1400 °С и характеризуется оптимальными значениями радиотехнических характеристик, стабильных в широком диапазоне частот. Внешний вид полученных образцов стеклокерамики различной формы показан на рис. 4.

Рис. 4. Внешний вид образцов Sr-анортитовой стеклокерамики

Для углеродсодержащих композиционных материалов, обладающих относительно невысокой окислительной стойкостью (450 °С), требуется специальная система защиты от окисления. Во ФГУП «ВИАМ» разработано высокотемпературное антиокислительное покрытие марки ВПКА-1 для обеспечения работоспособности изделий из углеродсодержащего материала при темпера-

турах 1400...1600 °С в окислительной среде, в том числе в условиях воздействия высокоэнтальпийных потоков [5]. Образцы углерод-углеродного материала с покрытием ВПКА-1 термостабильны при рабочих температурах в окислительной среде в течение 100 ч, при этом изменение массы образцов не превышает 2 %. Проведенные совместно с ИПМех РАН исследования термохимической стойкости образцов углеродсодержащих материалов с антиокислительным покрытием показали, что покрытие ВПКА-1 обеспечивает защиту подложки в условиях воздействия высокоэнтальпийных воздушных потоков при температурах 1400...1600 °С в течение до 600 с.

Следующим шагом в области создания антиокислительных покрытий стала разработка комплексной объемной и локальной системы защиты углеродсодержащих композиционных материалов в условиях воздействия окислительной среды и потоков диссоциированного воздуха при 1800...1900 °С. Разработана технология, позволяющая получить комплексное многослойное покрытие на основе тугоплавких соединений гафния. Оно позволяет обойтись без сложного, дорогостоящего оборудования при температурах ниже температуры эксплуатации на 500–600 °С. Нанесение и формирование покрытия на материал осуществляется шликерно-обжиговым методом. Кроме того, этот метод позволяет получать покрытие на крупногабаритных деталях, выполненных из материалов типа C–C, C–SiC, SiC–SiC.

Были проведены испытания образцов углерод-керамического композиционного материала с комплексным антиокислительным покрытием на высокочастотном 100-киловаттном плазмотроне ВГУ-4 (ИПМех РАН) под воздействием высокоскоростных потоков диссоциированного воздуха при постоянной температуре 1800...1900 °С в течение 10 мин. В ходе проведенных испытаний на поверхности образцов наблюдалось повышение температуры в пределах 2100...2500 °С, при этом разрушения образцов не произошло, изменение их массы не превысило 2,15 %. Исследование проводилось в водоохлаждаемой оснастке (рис. 5, а), позволяющей проводить испытания

а

б

Рис. 5. Испытание образцов УКМ с антиокислительным покрытием в водоохлаждаемой оснастке (а) и евромодели (б)

при максимальных температурах, и в евромодели (рис. 5, б), обеспечивающей равномерное распределение теплового потока по поверхности образца.

Свойства антиокислительного покрытия приведены в таблице.

Таким образом, во ФГУП «ВИАМ» были разработаны конструкционные керамические композиционные материалы и покрытия с применением энергоэффективных технологий нового поколения, в том числе метода искрового спекания в плазме, золь-гель и термохимического синтеза. Материалы не уступают по свойствам лучшим зарубежным аналогам, а по некоторым характеристикам превосходят их. Применение данных материалов в теплонагруженных узлах и деталях перспективных изделий будет содействовать решению проблем по-

Свойства антиокислительного покрытия для углерод-углеродных и углерод-керамических покрытий

Свойство	Результаты испытаний	Условия испытаний
Рабочая температура, °C	1800–1900	–
Время испытаний, мин	10	1800–1900 °C
Термостабильность (изменение массы), % масс.	0,16–2,15	В потоке диссоциированного воздуха, 1800–1900 °C в течение 10 мин

вышения весовой эффективности, улучшения характеристик рабочих процессов, проблем, связанных с выбросом вредных веществ, надежности, долговечности летательных аппаратов.

Список литературы

1. Ghaffari S. A., Faghihi-Sani M. A., Golestani-Fard F., Mandal H. Spark plasma sintering of TaC–HfC UHTC via disilicides sintering aids // Journal of the European Ceramic Society. 2013. Vol. 33. Pp. 1479–1484.
2. Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems, and applications / Handbook of Advanced Ceramics. 2013. Ch. 11.2.3. Pp. 1149–1177.
3. Сорокин О. Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с крем-

нием (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 65–70.

4. Симоненко Е. П., Симоненко Н. П., Севастьянов В. Г., Гращенков Д. В., Кузнецов Н. Т., Каблов Е. Н. Функционально градиентный композиционный материал SiC/(ZrO₂–HfO₂–Y₂O₃), полученный с применением золь-гель метода // Композиты и наноструктуры. 2011. № 4. С. 52–64.

5. Гращенков Д. В., Исаева Н. В., Солнцев С. С., Евдокимов С. А. Высокотемпературные антиокислительные покрытия для углеродкерамических композиционных материалов // Вопросы материаловедения. 2013. № 3 (75). С. 76–81.

Поступила 23.11.16

Гращенков Денис Вячеславович – кандидат технических наук, начальник научно-исследовательского отдела ФГУП «ВИАМ», г. Москва.

Область научных интересов: неметаллические композиционные материалы и покрытия.

Ваганова Мария Леонидовна – кандидат химических наук, начальник лаборатории ФГУП «ВИАМ», г. Москва.

Область научных интересов: керамические материалы, высокотемпературные и эмалевые покрытия.

Лебедева Юлия Евгеньевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заместитель начальника лаборатории ФГУП «ВИАМ», г. Москва.

Область научных интересов: сверхвысокотемпературная керамика, покрытия на SiC-материалы.

Сорокин Олег Юрьевич – кандидат технических наук, начальник сектора ФГУП «ВИАМ», г. Москва.

Область научных интересов: углеродные и карбидокремниевые материалы.

Чайникова Анна Сергеевна – кандидат технических наук, начальник сектора ФГУП «ВИАМ», г. Москва.

Область научных интересов: стеклокерамические композиционные материалы.

Prospects for using high-temperature ceramic and glass-ceramic materials and antioxidant coatings in aeronautical engineering

The study focuses on the prospects and advantages of high-temperature ceramic, glass-ceramic materials and oxidation-resistant coatings use for fabrication of high-speed aircraft structures. The paper describes achievements of Federal State Unitary Enterprise “All-Russian Research Institute of Aircraft Materials” in the field of ceramic materials development via hybrid method of spark plasma sintering, sol-gel method and thermochemical synthesis. Moreover, the article shows the research results concerning the development of oxidation-resistant coatings for C/SiC and C/C materials.

Keywords: ceramic material, hybrid spark plasma sintering method, *SPS/FAST*, compound, brazing, sol-gel synthesis, antioxidant coating.

Graschenkov Denis Vyacheslavovich – Candidate of Engineering Sciences, Head of the Research Department, Federal State Unitary Enterprise “All-Russian Research Institute of Aircraft Materials”, Moscow.

Science research interests: non-metallic composite materials and coatings.

Vaganova Maria Leonidovna – Candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory, Federal State Unitary Enterprise, All-Russian Research Institute of Aircraft Materials, Moscow.

Science research interests: ceramic materials, high-temperature and enamel coatings.

Lebedeva Yulia Evgenevna – Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher, Deputy Head of the Laboratory, Federal State Unitary Enterprise “All-Russian Research Institute of Aircraft Materials”, Moscow.

Science research interests: ultra-high-temperature ceramics, coatings on SiC-materials.

Sorokin Oleg Yurevich – Candidate of Engineering Sciences, Head of the Sector, Federal State Unitary Enterprise “All-Russian Research Institute of Aircraft Materials”, Moscow.

Science research interests: carbon and silicon carbide materials.

Chaynikova Anna Sergeevna – Candidate of Engineering Sciences, Head of the Sector, Federal State Unitary Enterprise “All-Russian Research Institute of Aircraft Materials”, Moscow.

Science research interests: glass-ceramic composite materials.