



Высокотемпературные композиционные
материалы и покрытия на основе стекла и
керамики для авиакосмической техники

Ст.С. Солнцев

доктор технических наук, профессор

Сентябрь 2009

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Российский химический журнал», т. LIV, № 1, 2010 г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для авиакосмической техники

Ст.С. Солнцев

Всероссийский институт авиационных материалов

Актуальность создания и применения новых высокотемпературных материалов и покрытий, устойчивых к действию высоких (1000–1800°C) и сверхвысоких (2000–3000°C) температур в окислительной газовой среде обусловлена экстремальными условиями движения многоразовых авиакосмических летательных аппаратов в плотных слоях атмосферы, в частности, при спуске с космических орбит, а также необходимостью повышения тактико-технических, экологических и экономических характеристик авиационных и ракетных двигателей. В связи с этим высокотемпературные материалы и покрытия на основе силикатных, высококремнеземных, кварцевых и других стекол, оксидной и бескислородной керамики прочно вошли в современное авиакосмическое материаловедение.

Применение стекла, керамики в авиационной и ракетно-космической технике для решения целого комплекса материаловедческих проблем обусловлено, прежде всего, более высокой температуроустойчивостью этих материалов по сравнению с полимерами и жаропрочными никелевыми сплавами. К таким материалам можно отнести современные углестеклокерамические композиты, стеклокерамические, реакционно-отверждаемые и окситермогенные покрытия, а также керамические материалы, синтез которых ведут путем пиролиза керамообразующих полимеров. В аналитическом обзоре [1] приводится обширная аргументированная информация о том, как при создании перспективной авиакосмической техники конструкторские решения зависят от использования легких и прочных высокотемпературных материалов. На рис. 1 показаны расчетные значения

температур на поверхностях гиперзвуковой летающей лаборатории (ГЛЛ) применительно к одной из предполагаемых траекторий полета.

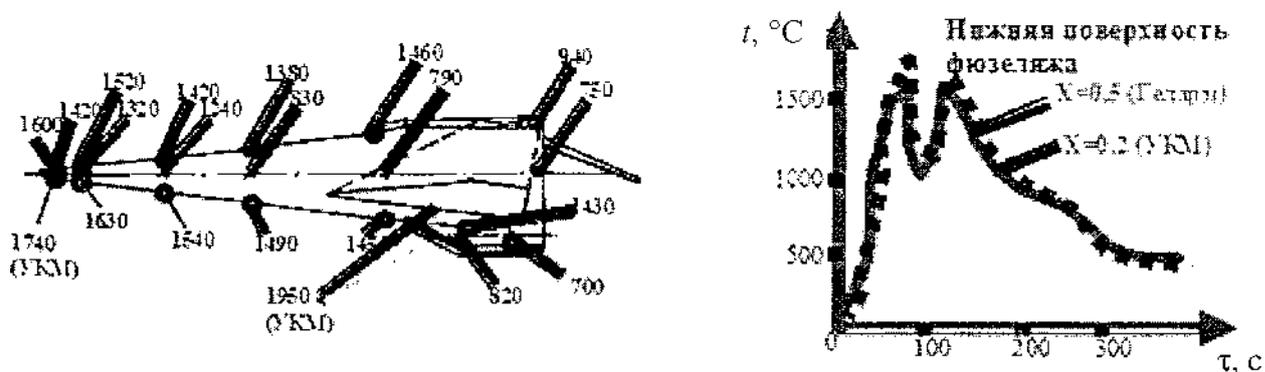


Рисунок 1. Расчетные температуры на поверхностях гиперзвукового летательного аппарата

Для обеспечения экологических требований строго контролируется уровень эмиссии оксидов азота авиадвигателями в зависимости от степени повышения давления и соответствие этого показателя нормам ИКАО. Известно, что повышение рабочих температур авиадвигателей сопровождается более полным сгоранием топлива и снижением уровня эмиссии. Согласно имеющимся программам за счет новых высокотемпературных материалов предполагается снизить эмиссию оксидов азота и углерода на 40–87%.

Самые смелые прогнозы в области высокотемпературных композиционных материалов (КМ) и покрытий на основе стекла и керамики не предвосхитили результатов исследования, масштабов разработки этих материалов и покрытий в ВИАМе и применения их в авиационной, космической и других отраслях новой техники.

ВИАМу принадлежит приоритет в создании ряда новых научных направлений в области высокотемпературных композиционных материалов и покрытий на основе стекла и керамики. Впервые в мировой практике в ВИАМе разработаны научные основы и создан обширный перечень композиций (составов) и технологий получения фритт, шликеров, технологических покрытий для защиты металлов и сплавов от окисления при технологических нагревах и горячей обработке давлением;

кислородостойких покрытий для защиты от возгорания деталей турбонасосных агрегатов жидкостных ракетных двигателей; жаростойких эмалей с высоким (более 60%) содержанием диоксида кремния для защиты от высокотемпературной газовой коррозии деталей камер сгорания, форсажных камер авиационных газотурбинных двигателей. Разработаны терморегулирующие эрозионностойкие влагозащитные покрытия для многоразовой плиточной теплозащиты космических (МКС «Буран») и гиперзвуковых летательных аппаратов; окситермогенные покрытия на рабочие температуры до 2000°C; армирующие покрытия для гиперзвуковой техники и звукотеплоизоляционных материалов; безобжиговые ремонтные покрытия, а также керамические покрытия для защиты платино-родиевых термопар [2, 3, 5, 6, 8].

В ВИАМе разработаны не уступающие зарубежным аналогам водородостойкие газоплотные покрытия для удержания водорода в замкнутых объемах бортовых электростанций, резистивные покрытия для пленочных нагревателей, квазипластичные нанокомпозиты на основе керамообразующих полимеров и углеродных наполнителей. Композиты типа «Геларм» на основе трехмерных каркасов (матов) из нитевидных кристаллов карбида кремния, волокон оксида алюминия, диоксида кремния выдерживают рабочие температуры до 1650°C. Разработанные композиционные материалы могут применяться – «Стекларм» при температурах до 700°C, «Карбокс» – в условиях с рабочей температурой до 1500°C при длительной и до 1650°C при кратковременной нагрузке (2,4–6,9).

Учитывая, что некоторые аспекты создания и исследования высокотемпературных композиционных материалов и покрытий на основе стекла и керамики не нашли соответствующего отражения в публикациях и могут быть безвозвратно утеряны, в данной статье приводится новая обобщенная информация по этой проблеме.

Можно выделить три главные особенности силикатных стекол и керамики: 1) преимущественно ковалентная химическая связь;

2) наноуровень строения; 3) отсутствие температурной точки плавления и ближний порядок упорядоченности структуры у стекол. Именно эти особенности обеспечивают возможность применения стекла и керамики при высоких и сверхвысоких температурах, высокие химическую стойкость, твердость, эрозионную и коррозионную стойкость. Небольшая удельная масса, недефицитность и невысокая стоимость сырья, относительно простая технология получения делают эти материалы конкурентоспособными.

Квазипластичные углеродкерамические композиционные материалы

Наноструктурные композиционные материалы на основе кремнийорганических полимеров представляют один из наиболее важных классов новых перспективных с практической точки зрения синтетических материалов.

Применение элементоорганических керамообразующих полимеров является одним из путей направленного повышения эксплуатационных свойств высокотемпературных стеклокерамических и керамических нанокomпозиционных материалов, а именно, повышение рабочей температуры, прочностных характеристик, термостойкости [6, 7].

Элементоорганические полимеры типа поликарбосиланов и полисилазанов являются перспективным сырьем для получения керамического квазипластичного композиционного материала с армированием высокопрочными углеродными волокнами (УКН-5000, ЛУ-24П) и тонкодисперсными модификаторами (SiC , Si_3N_4).

Для синтеза данного материала был проведен выбор основных компонентов, методов их подготовки, технологии получения отдельных компонентов и температурно-временных режимов формирования квазипластичного керамического композиционного материала.

Образование керамической матрицы проводилось путем термических превращений полимера. Характерной особенностью технологического процесса получения карбидокремниевых квазипластичных композиционных

материалов из полимерных предшественников является твердофазный синтез керамической матрицы.

Исследование изломов образцов наноструктурированного керамического композиционного материала (НККМ) методом сканирующей электронной микроскопии показало, что на границе волокно–матрица наблюдается торможение микротрещин, зарождающихся в наполненной наночастицами матрице. Можно видеть, что имеет место вытягивание волокон из матрицы (рис. 2).

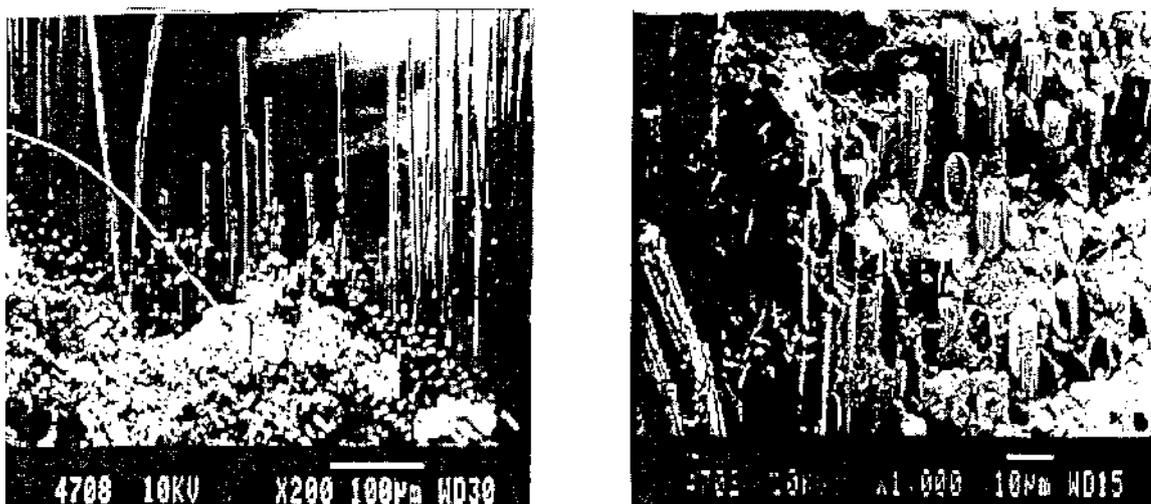


Рисунок 2. Структура образца НККМ после испытания на прочность при изгибе: Увеличение $\times 200$ (а), $\times 1000$ (б)

Указанные эффекты увеличивают усилия деформации, которые затрачиваются на разрушение НККМ, позволяют избежать разрушения образцов и способствуют повышению значения их прочности.

С учетом установленных закономерностей получены образцы квазипластичных керамических КМ с прочностью при изгибе $\sigma_{\text{изг}}^{20^\circ} = 180\text{--}300$ МПа, плотностью $1,8\text{--}2,0$ г/см³ с максимальной температуростойчивостью до 1500°C .

Преимущества данного типа материала связаны, прежде всего, с возможностью регулирования его свойств, которое можно осуществлять путем подбора составляющих компонентов, их количественного соотношения, равномерного распределения и ориентации наночастиц в объеме квазипластичного наноструктурированного композита и дополнительной системы защиты.

Стеклокерамический теплозащитный композиционный материал «Геларм»

Создание новых тепловых агрегатов различного направления, термокамер испытательных машин определяется уровнем свойств новых материалов, работоспособных при температурах выше 1400°С. В качестве таких материалов для работы в агрессивных средах разработан многофункциональный высокотемпературный стеклокерамический композиционный материал (СККМ) типа «Геларм» из отечественных недефицитных дисперсных армирующих наполнителей алюмосиликатного состава вместо дорогостоящих НК–SiC.

Отличительной особенностью и неоспоримым достоинством данного материала является «холодная» золь-гель технология его получения, не требующая затрат энергии на высокотемпературный обжиг, характерный для традиционной керамики. Основным физико-химическим процессом получения покрытий и композитов типа «Геларм» является управляемый синтез керамических гель-покрытий и гель-матриц непосредственно на поверхности армирующих волокон и рост геля в пустотах армирующего каркаса с последующим термохимическим уплотнением.

Созданная безобжиговая малоэнергоемкая технология изготовления теплозащитных крупногабаритных панелей (рис. 3) обеспечивает стабильные свойства панелей в широком интервале температур и позволяет получать материал разной толщины с регламентированными физико-химическими свойствами: температура эксплуатации – до 1650°С; плотность – не более 1,5 г/см³; предел прочности при сжатии 15–37 МПа; теплопроводность 0,5–0,8 Вт/м·К; коэффициент линейного температурного расширения (ТКЛР) $(2,8–3,0) \cdot 10^{-6}$; излучательная способность более 0,8; толщина образцов материала 1–15 мм.

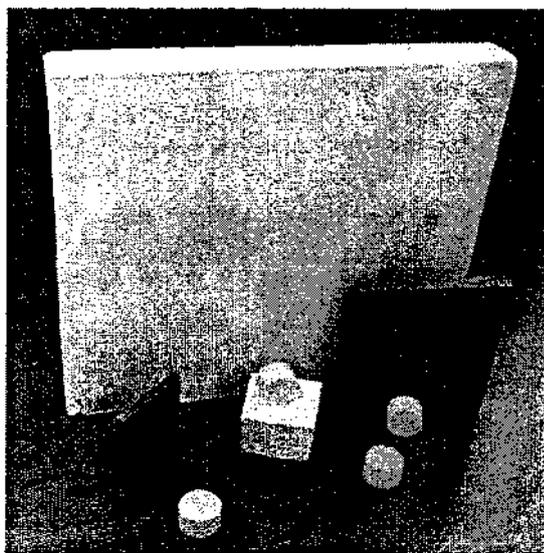


Рисунок 3. Крупногабаритная панель и образцы из стеклокерамического композиционного материала типа «Геларм»

Следует также отметить разработку термостойких ремонтных составов холодного отверждения и ресурсосберегающей технологии ремонта и восстановления крупногабаритных панелей, позволяющую производить восстановление теплозащитных конструкций без их разборки и снятия с изделия.

В Летно-исследовательском институте им. М.М. Громова были проведены испытания эрозионной стойкости разработанных теплозащитных материалов типа «Геларм» с безобжиговым защитным покрытием ЭВГС в струе самолетного двигателя на испытательном стенде. Скоростной напор q составил $\approx 6000 \text{ кг/м}^2$ в течение 160 с. Температуры на наружной поверхности материалов составляли 330–480°C. Образцы успешно выдержали испытания.

Разработанные материалы могут быть использованы в качестве теплозащиты и теплоизоляции для нагревательных устройств (печи, калориферы и др.) в различных отраслях промышленности.

Композиционные материалы на основе керамики

Наибольшее влияние на структуру и свойства дисперсноупрочненного квазиизотропного карбидкремниевого композиционного материала оказывает высокотемпературный синтез, при котором происходят физические (испарение–конденсация, перекристаллизация через жидкую

фазу, диффузионно-вязкое течение и др.) и химические процессы образования непрерывного карбидного каркаса.

Процесс реакционного спекания, протекающий по механизму твердофазного спекания в присутствии жидкой фазы, позволяет направленно управлять такими свойствами как плотность, пористость, уровень разрушающего напряжения и др. за счет изменения структуры композита. Прочность материалов типа «Карбокс» практически не зависит от температуры испытания в исследованных диапазонах температур. Эти материалы отличаются весьма высокой окислительной стойкостью. При температурах до 1500°C потеря массы материала в течение длительного времени (до 500 ч) отсутствует, напротив, отмечается увеличение массы образцов. Такое поведение материала связано с образованием тонкой аморфной пленки на основе SiO₂ на поверхности зерен карбида кремния. Применение внешних защитных покрытий предотвращает окисление композита и позволяет направленно регулировать скорость и глубину окисления материала. Образцы композита SiC–SiC на стенде ЗМКБ «Прогресс» (Украина) при термоциклических нагрузках в продуктах сгорания топлива по режиму 1500°C↔800°C выдержали более 5000 циклов (1 ц –1 мин) без разрушения.

Композиционные материалы на основе армированного стекла

Боросиликатные, высококремнеземные и кварцевые стекла, а также ситаллизирующиеся стекла армировали непрерывными углеродными волокнами. Материалу присвоили марку «Стеklarм» (стекло армированное). Впервые в нашей стране созданы научные основы синтеза и технологии получения стеклообразующих, керамических, стеклокерамических, стеклокристаллических матриц с углеродными жгутами, тканями, нитевидными кристаллами и волокнами карбида кремния, волокнами диоксида кремния.

Ситалловые матрицы позволяют формировать заготовки композиционного материала при сравнительно низких температурах, что

уменьшает вероятность снижения прочности углеродных волокон из-за окисления. При ситаллизации в стекломатрице происходит направленная кристаллизация, что существенно повышает температуру деформации материала под нагрузкой и рабочую температуру. Зарубежные материалы на основе стеклокристаллических матриц, армированных углеродными, SiC волокнами обладают прочностью 1000–1500 МПа, рабочая температура 1250–1500°С. На рис. 4 показана микроструктура композиционного материала из боросиликатного стекла, армированного непрерывными углеродными волокнами.



Рисунок 4. Микроструктура образца композиционного материала «Стеklarм»

Армирующие покрытия трехмерных волокнистых каркасов

Эксплуатационные свойства теплозащитных, теплоизоляционных и звукопоглощающих материалов из стеклянных и других штапельных (коротких) и непрерывных неорганических волокон могут существенно улучшиться, если на поверхность волокон нанести специальное покрытие, которое модифицирует поверхность и одновременно скрепляет волокна в местах контакта. Такие покрытия получили название «армирующие», их действие эффективно проявляется на механических свойствах при термическом воздействии на композиционный материал. Применение этих покрытий можно рассматривать как способ повышения термопрочностных и конструкционных характеристик волокнистых теплозащитных и др. материалов [2].

Характерной особенностью технологического процесса получения армирующих покрытий из полимерных предшественников является

твердофазный синтез керамического регламентированного слоя на поверхности волокон по всему объему материала.

Синтез армирующих покрытий осуществляли на основе диоксида, карбида и нитрида кремния. Покрытия сложного состава получали в результате процесса пиролитического разложения полисилазанов, поликарбосиланов и полиборэтоксисилоксанов с добавками термодинамически устойчивых нанодисперсных кислородных и бескислородных соединений (рис. 5, 6) [9].

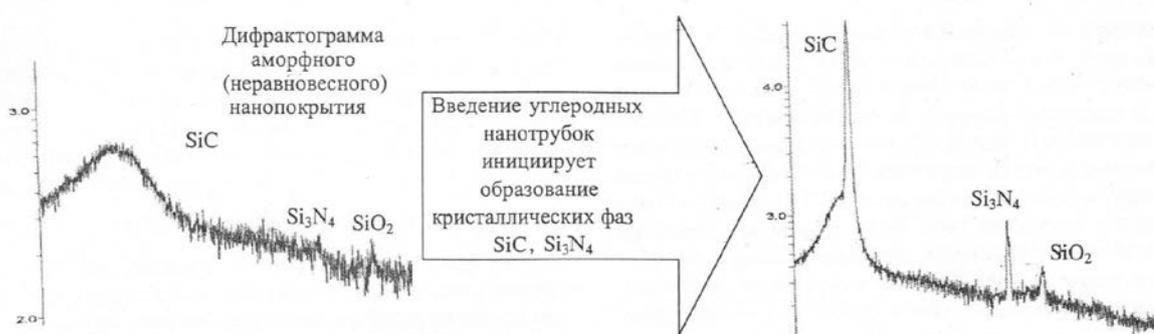


Рисунок 5. Схема образования кристаллических фаз в нанопокртии при введении углеродных нанотрубок

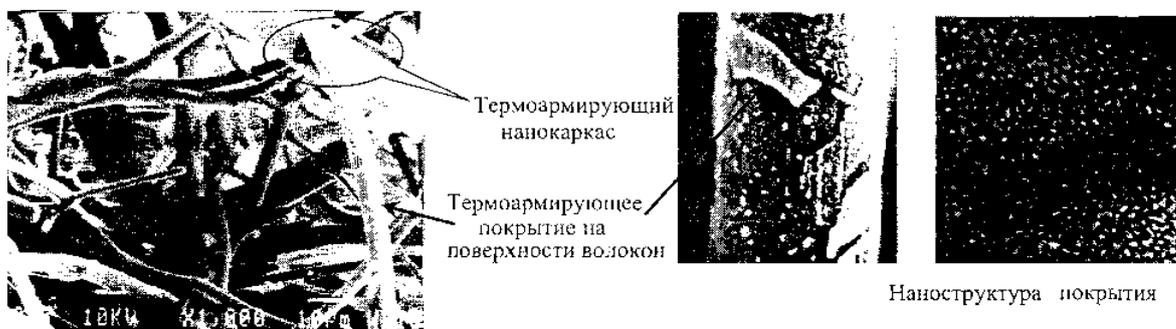


Рисунок 6. Микрофотографии структуры трехмерного каркаса с армирующим нанопокртием

Проведены исследования температурно-временных режимов формирования покрытий, механических свойств и коэффициента звукопоглощения образцов с армирующими покрытиями. Установлено, что материал ТЗМК с армирующим покрытием термоустойчив при температурах до 750°C в течение 1000 ч и при 1500°C в течение 2 ч, механическая прочность ($\sigma_{сж}$, $\sigma_{изг}$) образцов возрастает в 2–3 раза.

Показано, что перфорирование образцов приводит к снижению входного акустического сопротивления и значительному росту коэффициента звукопоглощения, достигающему в широкополосном максимуме величины $\alpha=0,75-1$ при полосе звукопоглощения 800–5000 Гц.

Термостойкие тонкопленочные защитные покрытия для пористого истираемого материала из металлических волокон

Разработан состав термостойкого тонкопленочного покрытия (ТПП) из полимерных предшественников и технология его получения. Характерной особенностью технологии получения ТПП является многостадийный твердофазный синтез, позволяющий обеспечить высокий выход керамического остатка при минимальном содержании в нем кислорода, что является необходимым условием для повышения жаростойких и термостойких характеристик пористых истираемых металлических материалов. Полученный пористый истираемый материал с термостойким тонкопленочным защитным покрытием обладает уникальными свойствами: высокой термостойкостью, жаростойкостью, эрозионной стойкостью, малой плотностью. Покрытие обеспечивает повышение рабочих температур на 200–300°C и ресурса эксплуатации в 1,5–2 раза. Разработана технология нанесения ТПП на композиционный волокнистый материал, определены режимы его формирования.

Предлагаемый уплотнительный материал с покрытием может быть использован в проточной части компрессора и турбины газотурбинного двигателя, а также на газо-, нефтеперекачивающих установках для изготовления фильтров, работающих при высоких температурах и в качестве шумоглушителя.

Окситермогенные покрытия

ВИАМ развивает целый ряд высокоэффективных новых научных направлений в области физикохимии и технологии стеклообразующих и керамических систем. В результате научных исследований созданы защитные

технологические, реакционноспекаемые, эрозионностойкие терморегулирующие реакционно-отверждаемые, резистивные покрытия.

Защитные технологические покрытия. Комплексное исследование покрытий осуществлено на базе следующих основных положений.

1. Защитное технологическое покрытие (ЗТП) является сложной по химическому и фазовому составам композицией, образующейся при нагреве металлических заготовок и деталей.

2. Поверхность сплава не только объект защиты, но и фактор, влияющий на образование, состав и защитное действие покрытий, изменяющийся в соответствии с законами многофазных гетерогенных поверхностей.

3. Защитное действие покрытий определяется совокупностью экстремальных процессов, зависящих от состава защитного слоя, особенностей воздействия печных газов на покрытие и защищаемую поверхность, взаимодействия на поверхностях раздела контактирующих фаз, условий термомеханической обработки системы «покрытие–сплав» и факторов, присущих технологии обработки металлов.

4. Технологические покрытия наряду с защитными могут выполнять одновременно функции высокотемпературных технологических смазочных материалов и теплоизолирующих слоев в соответствии с закономерностями изменения их вязкости и теплофизических свойств.

Теория ЗТП предполагает, что покрытие является компонентом динамической системы, развитие которой происходит в соответствии с законами химической термодинамики. Характерная черта состоит в том, что компоненты системы покрытие–сплав находятся во взаимодействии с газовой средой, составляя динамическое единство. Зарождение, развитие и разрушение защитных слоев этих покрытий в значительной мере определяется термическим фактором.

В связи с этим можно выделить различные этапы их термогенезиса: 1) перенос компонентов (кислорода, водяных паров) из газовой среды в пористое покрытие и к сплаву; 2) образование сплошного (беспористого)

расплавленного слоя покрытия; 3) гетерогенные реакции; 4) накопление продуктов реакций на границах покрытия и сплава, растворение продуктов реакций в покрытии; 5) самоудаление покрытия с металлической поверхности при охлаждении до комнатной температуры. Стадии первого и второго этапов рассматриваются соответственно с позиций первого и второго законов Фика. Третий, четвертый и пятый этапы обсуждаются обычно с позиций электрохимической коррозии металлов с кислородной деполяризацией. Защитные технологические покрытия напоминают в некоторой степени биологические объекты. ЗТП зарождаются и формируются в сплошной защитный слой под действием тепловой энергии, самозалечиваются, обеспечивают защиту от окисления, захватывают окисный слой и вместе с ним самоуудаляются с поверхности защищаемого сплава, прекращая свое существование.

Реакционноспекаемые покрытия на рабочие температуры до 2000°C. Нетрадиционное направление, описанное в работе [2] как термогенезис покрытий, основано на использовании кислорода и других газов, входящих в состав земной атмосферы. Синтез и самоорганизация неорганических материалов в процессе их работы при высоких температурах подобен процессам в листьях растений, которые поглощают углекислый газ, или в некоторых живых организмах, поглощающих кислород.

В основе нашего способа лежит использование кислорода земной атмосферы и энергии от аэродинамического нагрева, других источников тепла для синтеза тугоплавких оксидов, оксикарбидов, силицидов и т.п. в покрытиях, поверхностных слоях узлов и деталей.

Способность вещества покрытия направленно взаимодействовать с газовой средой с образованием новых соединений, в частности вязких и жидких, предполагает возможность залечивания трещин и пор, релаксации напряжений, снижения акустических и вибрационных нагрузок. Взаимодействие кислорода атмосферы с компонентами покрытия связывает

кислород, уменьшает его диффузию к подложке и вероятность окисления и разупрочнения несущих конструкций [3].

Реакционно-отверждаемые терморегулирующие эрозионностойкие покрытия для теплозащиты многоразовых космических аппаратов

Черные, белые, безобжиговые и ремонтные покрытия разрабатывались применительно к многоразовой теплозащите МКС «Буран». Черные реакционно-отверждаемые и белые эрозионностойкие терморегулирующие покрытия наряду с комплексом уникальных теплофизических свойств формировались на материале плитки из супертонкого кварцевого волокна с низкой эрозионной стойкостью. Пористость плитки $>90\%$ и без эрозионностойкого покрытия применение таких теплозащитных материалов невозможно.

Для реализации окситермосинтеза эрозионностойких реакционно-отверждаемых терморегулирующих теплозащитных покрытий и материалов использовали три типа химических реакций: окисления–восстановления, стеклообразования, спекания.

В реакциях окисления–восстановления исходных компонентов покрытий могут участвовать, например, атмосферный кислород, кремний, бор, бориды, силициды типа SiB_4 .

Особый интерес представляют процессы образования новых структурных форм из бескислородных соединений и оксидов, имеющих один, два и даже три одинаковых элемента-стеклообразователя. К ним относятся прежде всего кремний и бор. При разработке эрозионностойких покрытий для плиточной теплозащиты МКС «Буран» автором совместно с сотрудниками была создана технология получения и изготовлены опытные партии тетраборида (SiB_4) и гексаборида (SiB_6) кремния. Применение этих соединений в «черных» покрытиях обеспечило не только весьма высокую (более 0,9) степень черноты, низкие каталитические характеристики поверхности многоразового космического корабля, но и за счет окситермических реакций бориды кремния с матричным высококремнеземным стеклом весьма высокую

термостойкость, термостабильность, и огненнополированную поверхность плиток с высоким аэродинамическим качеством [4].

Возможность получения столь высоких характеристик покрытия объясняется, по нашему мнению, формированием уникальной структуры материала в результате химических реакций между кислородом атмосферы, боридом кремния и матричным высококремнеземным стеклом. При этом важнейшее значение имеет образование уникальной химической связи между оксидной и бескислородной составляющими покрытия. В результате покрытие, вероятно, работает как вязкоупругое тело, что обеспечивает высокие термостойкость и термоупругость.

Безобжиговое эрозионностойкое защитное покрытие для гибкой теплоизоляции

Необходимость проведения работ по созданию безобжиговых эрозионностойких защитных покрытий для гибкой теплоизоляции вызвана тем, что гибкая теплозащита без эрозионностойкого покрытия обладает недостаточной стойкостью к воздействию высокоскоростного воздушного потока и к механическим повреждениям. Сложность этой задачи обусловлена тем, что покрытия не должны лишать теплоизоляцию гибкости.

В результате проведенной работы разработаны составы фиксирующих и эрозионностойких безобжиговых покрытий на основе коллоидных, полидисперсных порошковых систем и компонентов органического синтеза керамообразующих полимеров для гибкой теплоизоляции из высококремнеземных стекловолокна ГТЗИ-Н и ткани МКХТ-8. Разработанное безобжиговое эрозионностойкое защитное покрытие для гибкой теплоизоляции ЭВГС-1 предназначено для предотвращения эрозионного разрушения матов, тканей гибкой волокнистой теплоизоляции при воздействии высокотемпературного скоростного воздушного потока. Такие покрытия рекомендуются для применения в изделиях авиационно-космического и электротехнического назначения.

Технические характеристики покрытия: температура эксплуатации – до 1000°С, плотность – не более 2 г/см³, термостойкость – более 100 циклов. Применение покрытий обеспечивает повышение стойкости теплоизоляции к воздействию циклических термонагрузений в 2–5 раз, повышение устойчивости к раздвижке нитей в 1,5–2 раза и снижение осыпаемости нитей в 1,5–3 раза.

Покрытия для работы в среде мощных окислителей, высоких температур и давлений

При запуске и работе турбонасосных агрегатов жидкостных реактивных двигателей (ЖРД) в результате воздействия мощных окислителей (атомарный кислород и др.), давления в сотни атмосфер и высокой температуры, а также при образовании ювенильной поверхности происходит интенсивное окисление (возгорание) металлических деталей. Большая масса металла (двигатель) за очень короткое время катастрофически разрушается. Кроме того, опыт эксплуатации кислородных систем показал, что присутствие даже незначительного количества посторонних частиц в потоке генераторного газа и напряжений при определенных условиях приводит к образованию ювенильной поверхности и возгоранию элементов двигателя.

В США для защиты от возгорания деталей ЖРД применяют покрытия из золота и платины.

Проведенный комплекс исследований показал, что покрытия на основе силикатного стекла характеризуются высокой сплошностью, газоплотностью и прочным сцеплением с металлической подложкой, выдерживают воздействие атомарного кислорода при высоких температурах и давлениях, доступны и недороги.

Аморфная структура матрицы покрытия, наличие объемной микрокристаллизации, оптимизация химического состава и регулирование соотношений тугоплавких и стеклообразующих составляющих позволила создать покрытия, отвечающие необходимым техническим требованиям. Покрытия применяются для защиты патрубков, роторов и статоров из

сплавов ЭП-202, ЖСЗДК и др., существенно повышают стойкость материалов в агрессивных средах, позволяют увеличить температуру рабочей среды на 100–150°C. Применение покрытий повышает число запусков двигателей с 1 до 10–12.

Водородостойкие газоплотные покрытия. Для удержания водорода в замкнутом объеме разработаны стеклоэмалевые покрытия типа ЭВ-27 с плотно упакованной структурой. Температура формирования покрытий не превышает температуру интенсивного роста микрзерна в стали и не снижает ее основных механических характеристик.

Покрытия обладают высокой вакуумной стойкостью, сплошностью, термостойкие при резкой смене температур. Водородопроницаемость покрытий при толщине слоя 120 мкм составляет $1,6 \cdot 10^{-4}$ н·см³/(см²·ч), что обеспечивает полный ресурс работы бортовых ядерных электростанций более 4000 ч.

Жаростойкие эмали. В отличие от известных зарубежных авиационных эмалей, основу которых составляют SiO₂ (35–45 масс. %) и BaO (30–40%) нами созданы высококремнеземные (55–65% SiO₂) многоборные с малым содержанием BaO жаростойкие эмали на 150–200°C, превосходящие зарубежные аналоги по жаростойкости и обладающие уникальными технологическими свойствами: уквивистостью, смачивающей способностью, сплошностью, пластичностью, прочным сцеплением с основой, хорошей термостойкостью.

Окисляемость сплавов с эмалевыми покрытиями при высоких температурах изучали с применением изотопа O¹⁸ и метода активационной автордиографии. Стеклоэмали различались по химическому составу и температуре начала размягчения (T_g): Na₂O–B₂O₃–SiO₂ (500°C), K₂O–B₂O₃–SiO₂ (650°C), BaO–B₂O₃–SiO₂ (720°C), MgO–Al₂O₃–SiO₂ (800°C) [2].

Если повреждение определяется процессом диффузии атмосферных газов из газовой среды, то механизм защитного действия покрытий сводится к физической изоляции металла от окислительной атмосферы. В таком случае

задача разработки покрытий состоит в подборе составов с заданным коэффициентом диффузии агрессивного агента. Защита обеспечивается, если время, за которое диффузионный поток агрессивных газов достигнет поверхности металла, будет больше времени, которое требуется, чтобы нагреть металл. Следовательно, при нагреве металла с покрытием в нейтральной атмосфере или в вакууме повреждений его поверхности быть не должно. В противном случае качество поверхности металла регламентируется взаимодействием с покрытием. Полностью выполнить отмеченные условия затруднительно, но они могут служить необходимыми ориентирами при разработке практических составов покрытий.

Если коэффициент диффузии кислорода больше 10^{-8} см/с, то влияние диффузионных процессов на защиту металла от окисления атмосферным кислородом резко возрастает. В этом случае при толщине 0,1–0,2 мм покрытие не является надежным изолирующим слоем, так как диффузионный поток достигает поверхности металла за время не более 10–15 мин.

Для защиты обширной номенклатуры деталей из жаропрочных сплавов (камеры сгорания, форсажные камеры, жаровые трубы, стабилизаторы и др.) разработана серия новых жаростойких покрытий (ЭВК-103, ЭВК-103М, ЭВК-112, ЭВК-75, ЭВК-127 и др.).

Покрытия отличаются прочным сцеплением с поверхностью жаропрочных сплавов, объемной микрокристаллизацией, газоплотностью, прочной химической связью, высокой жаростойкостью и термостойкостью и устойчивы в скоростных агрессивных газовых потоках при температурах 900–1100°C длительно и 1200°C кратковременно.

Создание ремонтных эмалей холодного отверждения с высокими эксплуатационными характеристиками позволяет повысить ресурс работы изделий, а также значительно снизить трудоемкость и энергоемкость операции ремонта серийных покрытий.

Для оперативного восстановления работоспособности деталей с поврежденным в процессе рихтовки, сборки, транспортировки и

эксплуатации эмалевым покрытием в ВИАМе разработан целый ряд ремонтных эмалей. Применение ремонтных эмалей холодного отверждения на моторостроительных предприятиях отрасли позволит снизить энергоемкость и трудоемкость операции ремонта серийных покрытий в условиях производства в 3–5 раз, окисляемость стали и сплавов в 4–6 раз, повысить срок эксплуатации эмалированных деталей в ~1,5–2 раза.

Стеклокерамические резистивные, диэлектрические покрытия и пасты

На основе теоретических исследований и экспериментальных данных разработана концепция синтеза, определены методологические подходы к созданию паст и покрытий, состоящих из термодинамически устойчивого каркаса (матрицы) и комплексного наполнителя.

В результате проведенных исследований были синтезированы диэлектрические и защитные покрытия и пасты ДС5, ДС5-1 и резистивные пасты ПР-1, ПР-3. Основными преимуществами разработанных паст и покрытий по сравнению с зарубежными аналогами (фирмы Dupont, Ferro) является то, что они изготавливаются из недефицитных материалов, не содержат соединений серебра и палладия, отличаются повышенной стабильностью, надежностью, экономичностью.

Основные характеристики диэлектрических защитных паст и покрытий: работоспособность в жестких условиях от -180 до +500°С при резких перепадах температур; устойчивость к радиационным воздействиям; сопротивление изоляции при 20°С порядка 10^{11} – 10^{14} Ом; сопротивление изоляции при температурах до 500°С – 10^8 Ом. Пасты обеспечивают экологическую чистоту производства при эксплуатации изделий.

Основные характеристики резистивных паст: удельное сопротивление от 0,05 до 20 Ом/м, удельная электрическая мощность, рассеиваемая пленочной частью изделия, до 40 Вт/см², предельная рабочая температура до 500°С.

Разработанные пасты и покрытия внедрены в качестве электроизоляционного слоя и нагревательных элементов, толстопленочных

нагревательных приборов промышленного и бытового назначения, крупноформатных коммутационных плат.

Покрyтия для защиты бериллия и бериллиевых сплавов

Разработана комплексная система покрытий, обеспечивающая одновременно защиту бериллия и его сплавов при технологических нагревах и в процессе длительной эксплуатации. Достоинством данной системы покрытий является низкая температура формирования по сравнению с температурой эксплуатации. Покрытие формируется при 520–560°C, работает до 900°C.

Повышенные защитные свойства комплексной системы защиты объясняются химическими превращениями на границе раздела «пассивирующая пленка–защитное покрытие», образованием соединений бериллия и хрома, которые растворяются в защитном слое стеклопокрытия, повышая его тугоплавкость и инертность.

Применение современных высокотемпературных материалов и покрытий на основе стекла и керамики [10, 11]:

Рабочая температура, °C

700–2500	гиперзвуковые летательные аппараты
600–1650	термомеханическая обработка металлов и сплавов
600–2000	многоцветные авиакосмические системы типа «Буран»
550–1250	газотурбинные двигатели
до 500	жидкостные реактивные двигатели
до 500	пленочные нагреватели, резистивные пасты

Список литературы:

1. Работы ведущих авиадвигателестроительных компаний по созданию перспективных авиационных двигателей (аналитический обзор). Под ред. В.А. Скибина, В.И. Солонина. ЦИАМ, Москва, 2004, 421 с.

2. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение, 1984, 255 с.
3. Солнцев С.С. Авиакосмическая техника и технология, 2004, № 4, с. 29–38.
4. Солнцев С.С., Берсенев Ф.Ю., Розененкова В.А. и др. Третий межд. аэрокосмический конгресс. IAC2000, 2000, с. 95–96, с. 110–113.
5. Solntsev S., Isaeva N., Shalin R. FOURTH EURO–CERAMICS, 1995, v. 9, p. 407–409, Faenza, Itali.
6. Kablov E., Minakov V., Solntsev S., Rosenenkova V., Shvets N. CIMTEC 2002, Advanced inorganic structural fiber composites IV, p. 163–167.
7. Son S.J., Hinoki T., Kohyama F. High Temperature Ceramic Matrix Composites 5 (HTCMC 5), 2004, p. 619–625. The American Ceramic Society, PO Box 6136, Ohio, USA.
8. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Стекло и керамика, 2007, № 6, с. 24–27.
9. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Там же, 2007, №4, с. 31–33.
10. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В., Швагирева В.В. Авиационные материалы. Тр. ВИАМ, 2002, с. 137–150.
11. Солнцев С. С. Защитные покрытия металлов при нагреве. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009, 248 с.