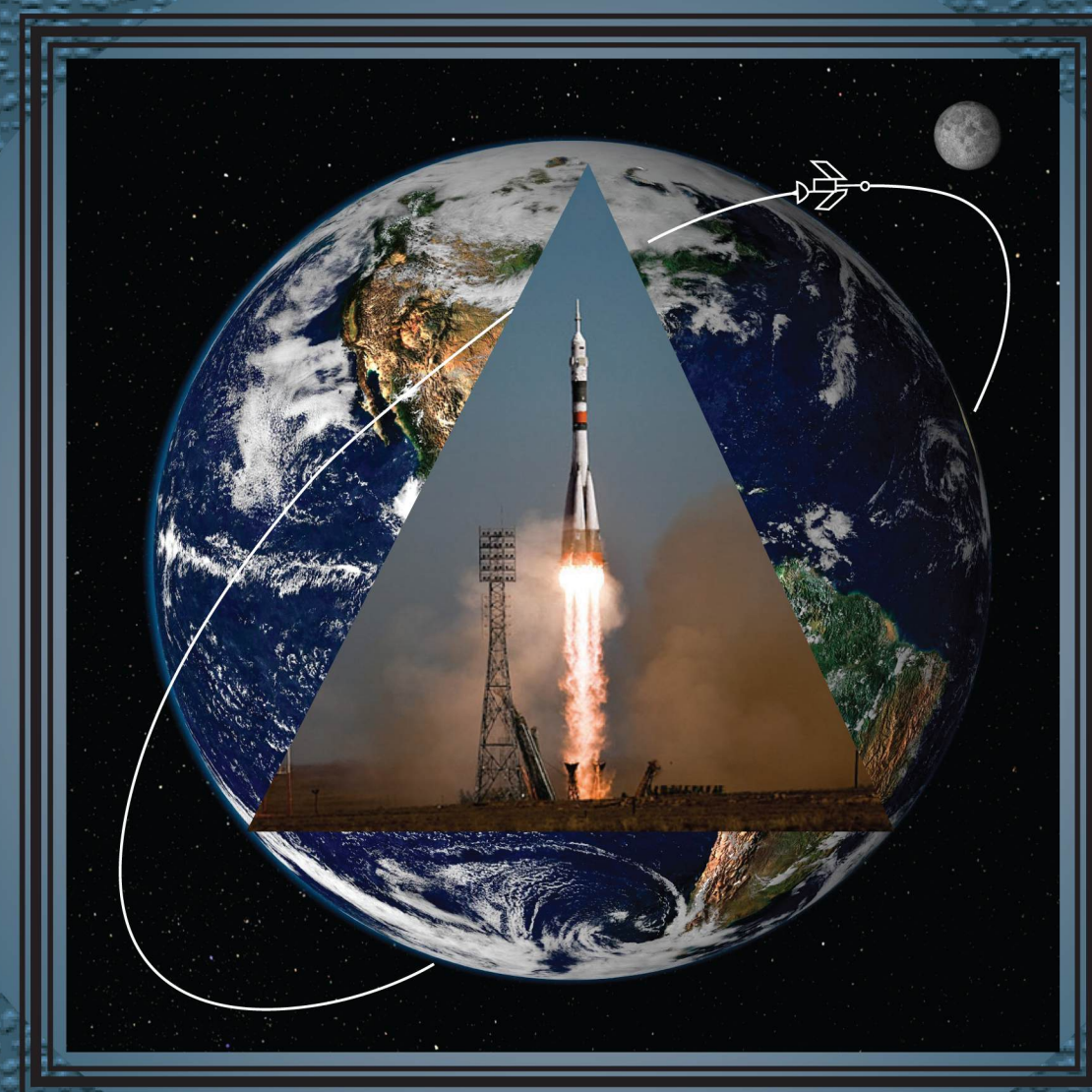


КОНСТРУКЦИИ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1



Москва 2020



Все новейшие достижения и современные разработки предприятий оборонного комплекса — в научно-технических журналах ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас»

ФГУП «Научно-технический центр оборонного комплекса «Компас» является издателем следующих научных журналов:



Межотраслевой научно-технический журнал

Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России
(4 выпуска)

Подписной индекс **79379**

Издается с 1984 года



Межотраслевой научно-технический журнал

Конструкции из композиционных материалов
(4 выпуска)

Подписной индекс **80089**

Издается с 1981 года



Научно-технический журнал

Информационные технологии в проектировании и производстве
(4 выпуска)

Подписной индекс **79378**

Издается с 1976 года



Межотраслевой научно-практический журнал

Экология промышленного производства
(4 выпуска)

Подписной индекс **80090**

Издается с 1993 года



Научно-практический журнал

Вопросы защиты информации
(4 выпуска)

Подписной индекс **79187**

Издается с 1974 года

Все издания ФГУП "Научно-технический центр оборонного комплекса «Компас»:

✓ включены решением ВАК Министерства образования и науки России в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук;

✓ метаданные выпусков включены в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ).

Более подробную информацию об изданиях, подписке, дополнительных услугах можно получить по тел.: 8 (495) 491-43-17, 8 (495) 491-77-67, 8 (495) 491-77-20 (подписка);
факс: 8 (495) 491-44-80.
E-mail: secretariat@ntckompas.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ОБОРОННОГО КОМПЛЕКСА "КОМПАС"»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАКЕТНЫЙ ЦЕНТР имени АКАДЕМИКА В. П. МАКЕЕВА»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ИНФОРМАЦИОННЫЕ СПУТНИКОВЫЕ СИСТЕМЫ»
имени АКАДЕМИКА М. Ф. РЕШЕТНЕВА»

МЕЖОТРАСЛЕВОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

КОНСТРУКЦИИ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Орган Научного совета РАН по механике
конструкций из композиционных материалов

Выпуск 1 (157)

Издается с 1981 г.

Москва 2020

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТОДЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИЙ

Бокучава П. Н., Евстафьев В. А., Бабук В. А. Численное исследование влияния расположения кольцевых ребер на массу композитной сетчатой цилиндрической оболочки..... 3

Жидкова О. Г., Бородавин А. В., Митюшкина Д. В., Берсекова Н. В. Проектирование радиопрозрачных конструкций из композиционных материалов..... 6

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, ОБРАБОТКИ И СОЕДИНЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Смотров С. А., Гарифуллин М. Ф. Влияние технологии изготовления и контроля качества на выбор проектных параметров силовых элементов авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов..... 13

Бушуев В. М., Никитин М. В. Обоснование возможности изготовления футеровки крупногабаритных реакторов специализированных установок для силицирования с герметичными камерами и контейнерами для размещения в них теплоизоляционного материала 20

КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Смышляева Т. В., Порозова С. Е., Максимов Д. А. Перспективные материалы теплозащитных по-

крытий для деталей авиационных газотурбинных двигателей (Обзор)..... 26

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Костин Г. Ф., Калашиников С. Т., Гусев В. В., Решетников Н. А., Тукачева Т. В. Применение аппроксимационно-суперпозиционного метода для восстановления теплофизических характеристик материалов по результатам тепловых испытаний..... 37

Острик А. В. Построение уравнений состояния многокомпонентных смесей в области сжатия по ударным адиабатам их компонентов 43

Щетанов Б. В., Дмитриева В. В., Дворецков Р. М., Ефимочкин И. Ю. Влияние барьерных покрытий монокристаллических волокон α -Al₂O₃ на межфазные связи и прочность композиционных материалов на основе Nb—Si-эвтектики..... 48

Каменева А. Л., Ключков А. Ю., Гилев В. Г., Каменева Н. В., Сушенцов Н. И., Степанов С. А. Зависимость трибологических свойств покрытия Zr_{1-x}Al_xN от его элементного и фазового состава.. 58

Болдырев Н. А., Шилкина Л. А., Резниченко Л. А., Назаренко А. В. Структура, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики керамики (1-x-y)BiFeO₃—xPbFe_{0,5}Nb_{0,5}O₃—yPbTiO₃ 64

Главный редактор В. Г. Дегтярь, акад. РАН, д-р техн. наук,
генеральный директор, генеральный конструктор АО «ГРЦ Макеева»

Заместитель главного редактора Н. А. Тестоедов, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук,
генеральный директор АО «ИСС»

Ответственный секретарь Л. А. Жарких,
ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас»

Редакционная коллегия:

А. В. Беляков, д-р хим. наук, проф., РХТУ им. Д. И. Менделеева; **А. А. Боков**, д-р физ.-мат. наук, проф., Университет им. Саймона Фрайзера, Канада; **П. И. Болтаев**, д-р техн. наук, АО "ГРЦ Макеева"; **О. Н. Будадин**, д-р техн. наук, проф., АО «ЦНИИСМ»; **С. В. Бухаров**, д-р техн. наук, проф., МАИ (НИУ); **В. В. Васильев**, акад. РАН, д-р техн. наук, ИПМ РАН; **В. Г. Дмитриев**, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, проф., ФГУП "ЦАГИ"; **С. Т. Калашников**, канд. техн. наук, АО "ГРЦ Макеева"; **А. Л. Каменева**, д-р техн. наук, доцент, ПНИПУ; **А. Н. Лихачев**, д-р техн. наук, проф., БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова; **Е. С. Лукин**, д-р техн. наук, проф., РХТУ им. Д. И. Менделеева; **С. А. Оглезнева**, д-р техн. наук, доцент, ПНИПУ; **А. В. Острик**, д-р техн. наук, проф., ИПХФ РАН; **Н. Г. Паничкин**, канд. физ.-мат. наук, доцент, ФГУП "ЦНИИМаш"; **Л. А. Резниченко**, д-р физ.-мат. наук, проф., НИИ физики ЮФУ; **С. Б. Сапожников**, д-р техн. наук, проф., НОЦ "Нанотехнологии" ЮУГУ; **Б. С. Сарбаев**, д-р техн. наук, проф., МГТУ им. Н. Э. Баумана; **И. Д. Симонов-Емельянов**, д-р техн. наук, проф., МИРЭА-Российский технологический университет (ИТХТ им. М. В. Ломоносова); **А. А. Смердов**, д-р техн. наук, МГТУ им. Н. Э. Баумана; **М. И. Соколовский**, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, проф., ПАО "НПО Искра"; **А. Н. Тимофеев**, д-р техн. наук, ОАО "Композит"; **В. И. Халиманович**, канд. физ.-мат. наук; проф., АО "ИСС"; **В. И. Хлыбов**, д-р физ.-мат. наук, АО "ГРЦ Макеева"; **Б. В. Щетанов**, д-р техн. наук, проф., ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ

Тел. (495) 491-77-67
E-mail: izdanie@ntckompas.ru

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе электронной, без предварительного письменного разрешения редакции не допускаются.

- © Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр оборонного комплекса «Компас» (ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас»), 2020;
- © Акционерное общество «Государственный ракетный центр имени академика В. П. Макеева» (АО «ГРЦ Макеева»), 2020;
- © Акционерное общество «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева» (АО «ИСС»), 2020

Численное исследование влияния расположения кольцевых ребер на массу композитной сетчатой цилиндрической оболочки

П. Н. БОКУЧАВА; В. А. ЕВСТАФЬЕВ, канд. техн. наук; В. А. БАБУК, д-р техн. наук
Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова, Санкт-Петербург, Россия

С использованием пакета конечно-элементного моделирования ANSYS выполнено исследование влияния количества и расположения кольцевых ребер сетчатой цилиндрической оболочки из эпоксидного углепластика на ее массу в случаях наличия ограничений на устойчивость. Оболочки находились под действием продольного сжимающего и перерезывающего усилий. Результаты работы могут быть использованы при проектировании аналогичных конструкций.

Ключевые слова: сетчатые конструкции, композиционные материалы, анализ, устойчивость.

Сетчатые композитные оболочки имеют высокую массовую эффективность и все более широко применяются в ракетно-космической технике [1]. Кольцевые ребра способствуют сохранению формы поперечного сечения таких оболочек при действии сжимающих нагрузок. Существует несколько распространенных вариантов расположения кольцевых ребер по высоте цилиндрической оболочки [2]. Однако влияние их расположения на массу оболочки изучено недостаточно. В настоящей работе, которая продолжает серию работ [3–5], представлены результаты численного исследования влияния расположения кольцевых ребер по высоте сетчатой оболочки из эпоксидного углепластика (рис. 1), нагруженной продольными сжимающими и перерезывающими усилиями на верхнем торце, на ее оптимальную массу. Расчеты проводили с использованием пакета конечно-элементного моделирования ANSYS.

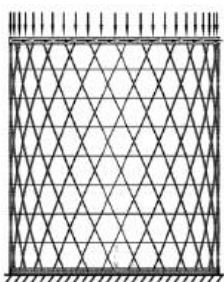


Рис. 1. Сетчатая оболочка из эпоксидного углепластика

Бокучава Петр Нугзариевич, ассистент кафедры "Космические аппараты и двигатели".

E-mail: bokuchava.peter@ya.ru

Евстафьев Виктор Александрович, профессор кафедры "Космические аппараты и двигатели".

E-mail: virata@rambler.ru

Бабук Валерий Александрович, заведующий кафедрой "Космические аппараты и двигатели".

E-mail: babuk@peterlink.ru

Статья поступила в редакцию 28 октября 2019 г.

© Бокучава П. Н., Евстафьев В. А., Бабук В. А., 2020

Исследуемая сетчатая оболочка имела радиус 0,6 м, высоту 1,2 м, количество пар спиральных ребер 25. К верхнему торцу оболочки были приложены равномерно распределенные продольное сжимающее усилие 25000 Н и перерезывающее усилие 15000 Н. Нижний торец был закреплен. Торцевые ребра считались абсолютно жесткими.

Механические характеристики композита определяли по характеристикам углеродных волокон и эпоксидной смолы в соответствии со структурным подходом, изложенным в [6]. Объемное содержание волокон однонаправленного углепластика составляло 35 %, продольный модуль упругости — 93 ГПа. Модель сетчатой оболочки состояла из балочных конечных элементов.

Рассмотрены три варианта расположения кольцевых ребер [1]:

- чуть ниже или выше мест пересечения встречных спиральных ребер (на минимальном расстоянии, исключая пересечение трех ребер); всего 10 кольцевых ребер, включая торцевые (рис. 2, а);
- с двух сторон от мест пересечения спиральных ребер (на минимальном расстоянии, исключая пересечение трех ребер); всего 18 кольцевых ребер, включая торцевые (рис. 2, б);
- на равном удалении от мест пересечений спиральных ребер; всего 9 кольцевых ребер, включая торцевые (рис. 2, в).

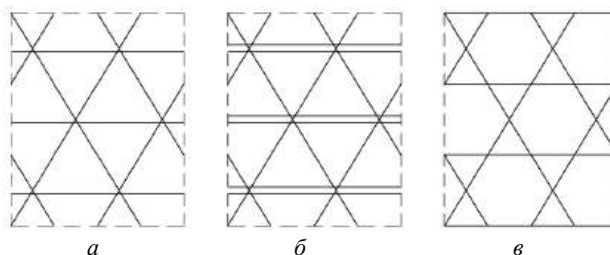


Рис. 2. Варианты расположения кольцевых ребер

На рис. 3 приведена зависимость массы сетчатой оболочки m от отношения толщины спиральных ребер a_s к толщине оболочки b для указанных вариантов расположения кольцевых ребер. На рис. 4 указаны размеры ребер.

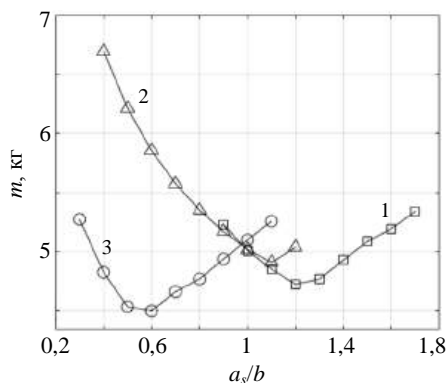


Рис. 3. Зависимость массы оболочки (m) от отношения a_s/b для вариантов расположения кольцевых ребер, приведенных на рис. 2:

1 — на рис. 2, а; 2 — на рис. 2, б; 3 — на рис. 2, в

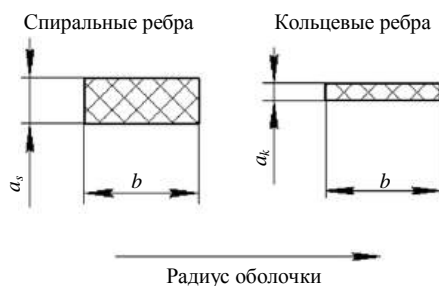


Рис. 4. Размеры спиральных и кольцевых ребер (a_k — толщина кольцевых ребер)

Из рис. 3 следует, что наиболее эффективным по массе является вариант с кольцевыми ребрами, расположенными на равном удалении от мест пересечений спиральных ребер (см. рис. 2, в). Разница в массах оптимальных оболочек с расположением ребер, показанным на рис. 2, в и рис. 2, б, составляет 8 %.

Размещение кольцевых ребер с двух сторон от мест пересечения спиральных ребер (рис. 2, б) может быть удобным с точки зрения крепления к оболочке распределенных масс. В этом случае представляет интерес оптимизация размера промежутка между кольцевыми ребрами (рис. 5).

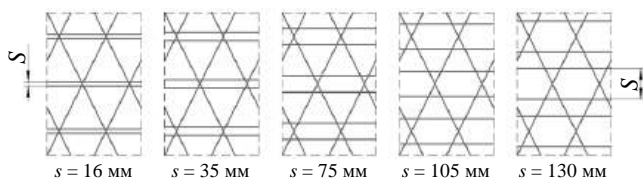


Рис. 5. Варианты расположения кольцевых ребер относительно мест пересечения спиральных ребер

На рис. 6 показана зависимость массы оболочки от расстояния между кольцевыми ребрами s .

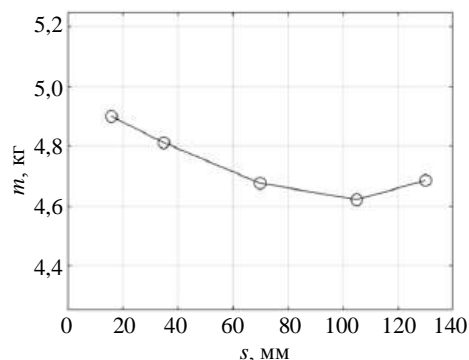


Рис. 6. Зависимость массы оболочки m от расстояния между кольцевыми ребрами s

Оптимальное значение расстояния s соответствует случаю, когда участок между пересечениями спиральных ребер разделен кольцевыми ребрами на равные промежутки. Выигрыш по массе при этом может составлять 6 %.

Рассмотрено также влияние на массу оболочки количества кольцевых ребер, установленных равномерно между пересечениями спиральных ребер (рис. 7). Варианты № 4—6 на рис. 7 отличаются от вариантов № 1—3 наличием кольцевых ребер около мест пересечения спиральных ребер.

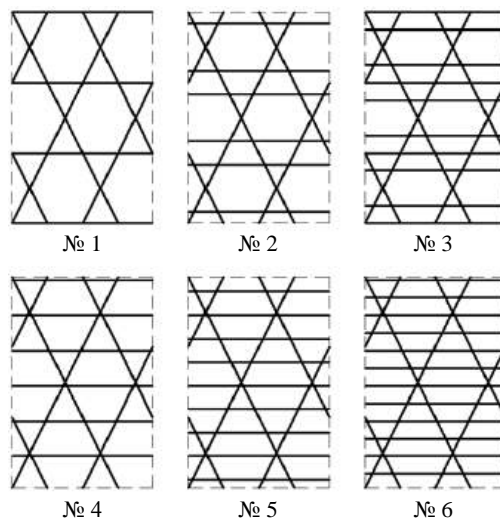


Рис. 7. Варианты расположения кольцевых ребер

На рис. 8 приведена зависимость масс указанных оболочек от соотношения сторон поперечного сечения спиральных ребер a_s/b и отношения толщин кольцевых и спиральных ребер a_k/a_s . Отметим, что каждая точка на рис. 3, 6 и 8 соответствует оптимальной по массе сетчатой оболочке при коэффициенте запаса устойчивости, равном 1.

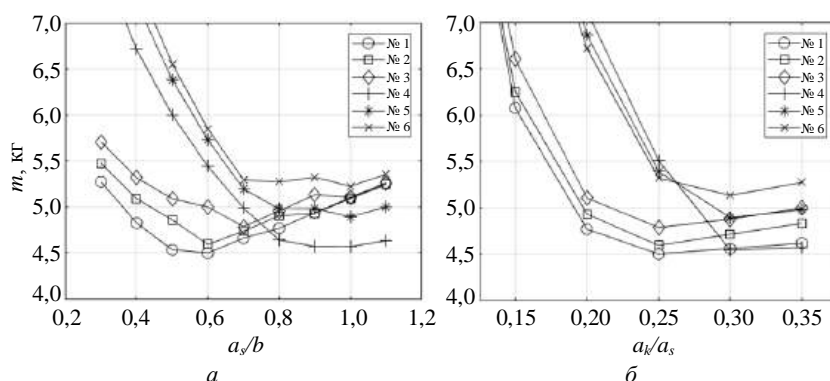


Рис. 8. Зависимость массы оболочки m от a_s/b (а) и a_k/a_s (б)

Наименьшую массу имеет оболочка со схемой расположения кольцевых ребер № 1. При этом массы оболочек № 1, 2 и 4 отличаются незначительно. Оптимальные отношения a_s/b и a_k/a_s примерно одинаковы для оболочек № 1, 2, 3 ($a_s/b = 0,6—0,7$; $a_k/a_s = 0,25$) и оболочек № 4, 5, 6 ($a_s/b = 1$; $a_k/a_s = 0,3$).

Выводы

Наименьшую массу имеют оптимальные сетчатые оболочки с кольцевыми ребрами, установленными на равном удалении от мест пересечений спиральных ребер (рис. 2, в).

При размещении кольцевых ребер с двух сторон от мест пересечений спиральных ребер (рис. 5) оптимальные оболочки имеют наименьшую массу в том случае, когда участок между пересечениями спиральных ребер разделен кольцевыми ребрами на равные промежутки.

Из рассмотренных шести вариантов расположения кольцевых ребер, приведенных на рис. 7, наименьшую массу имеют оптимальные оболочки, выполненные по схемам № 1, 2 и 4. Массы этих оболочек отличаются незначительно. Оптимальные отношения a_s/b и a_k/a_s для оболочек № 1, 2, 3 примерно одинаковы. Для оболочек № 4, 5, 6 они другие, но также одинаковы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. В., Барынин В. А., Разин А. Ф., Петровский С. А., Халиманович В. И. Анизотропные композитные сетчатые конструкции — разработка и приложение в космической технике // Композиты и наноструктуры. 2009. № 3. С. 38—50.
2. Поликовский В. П. Исследование влияния расположения кольцевых ребер на несущую способность композитных сетчатых отсеков нерегулярной структуры // Полет. 2009. № 9. С. 14—18.
3. Бокучава П. Н., Евстафьев В. А., Бабук В. А. Численное исследование устойчивости композитных сетчатых цилиндрических оболочек летательных аппаратов с переменными по высоте параметрами сетки // Конструкции из композиционных материалов. 2014. № 4. С. 5—7.
4. Бокучава П. Н., Евстафьев В. А., Бабук В. А. Численное исследование влияния количества кольцевых ребер на устойчивость композитных сетчатых цилиндрических оболочек летательных аппаратов // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 4. С. 3—5.
5. Бокучава П. Н., Евстафьев В. А., Бабук В. А. Численное исследование влияния количества и расположения продольных ребер на массу композитных сетчатых цилиндрических оболочек летательных аппаратов // Конструкции из композиционных материалов. 2018. № 3. С. 19—22.
6. Васильев В. В., Протасов В. Д., Болотин В. В. и др. Композиционные материалы: справочник / под общ. ред. Васильева В. В., Тарнопольского Ю. М. — М.: Машиностроение, 1990. — 512 с.

Numerical analysis of the influence of the circular ribs location on lattice cylindrical shells composite mass

P. N. BOKUCHAVA, V. A. EVSTAFYEV, V. A. BABUK

Baltic State Technical University "VOENMECH" name after D. F. Ustinov, St.-Petersburg, Russia

Using the ANSYS package, the influence of the quantity and displacement of circular ribs of lattice cylindrical carbon-epoxy composite shell on their mass was investigated in cases where stability constraints exist. The shells were loaded with longitudinal compressive and shear forces. The results can be used in the design of similar structures.

Keywords: lattice structures, composite materials, analysis, stability.

УДК 629.7

Проектирование радиопрозрачных конструкций из композиционных материалов

О. Г. ЖИДКОВА; А. В. БОРОДАВИН; Д. В. МИТЮШКИНА; Н. В. БЕРСЕКОВА
Специальное конструкторско-технологическое бюро "Пластик", г. Сызрань, Самарская обл., Россия

Рассмотрены вопросы проектирования радиопрозрачных головных антенных обтекателей летательных аппаратов (ЛА). Приведены обоснования выбора стеклопластика как композиционного материала (КМ), наиболее подходящего для изготовления изделия. Описаны элементы аналитических прочностных расчетов радиопрозрачных обтекателей (РПО). На примере разработанной конструкции обтекателя из КМ описаны особенности математического моделирования. Показана важность роли конечно-элементного анализа при оценке работоспособности конструкции на разных этапах эксплуатации. Проведено сравнение результатов напряженно-деформированного состояния при разных видах нагрузок.

Ключевые слова: радиопрозрачный обтекатель, стеклопластик, аэродинамические нагрузки, прочностной расчет, метод конечных элементов, математическое моделирование, напряженно-деформированное состояние.

Постоянный рост скоростей и маневренности ЛА является тенденцией развития авиационной и ракетной техники, что приводит к повышению требований, предъявляемых к радиопрозрачным элементам конструкции — антенным головным обтекателям ЛА.

Независимо от функционального назначения радиопрозрачный обтекатель является одним из важных элементов конструкции ЛА, в большой степени определяющим аэродинамические характеристики. Большой комплекс требований к ним является сложным и противоречивым.

Инфракрасные и радиолокационные системы управления широко применяются в авиационной и ракетной технике. Обтекатели ЛА должны удовлетворять требованиям по радиотехническим характеристикам (РТХ), а именно не искажать радиоволны заданного спектра частот и не уменьшать мощность электромагнитного потока. Удовлетворение требований по РТХ обеспечивается определенной толщиной стенки вдоль образующей оболочки обтекателя, что накладывает ограничения на

прочностные и теплозащитные характеристики РПО. К данному виду конструкции предъявляются такие требования, как минимальная масса, достаточные прочность и надежность.

Нелегкой задачей при проектировании обтекателей ЛА является подбор материала конструкции, обеспечивающего заданную стабильность диэлектрических свойств в целях минимального искажения электромагнитного поля в заданном спектре частот при всех условиях эксплуатации [1]. Условием обеспечения стабильной рабочей температуры для радиотехнической аппаратуры в носовом отсеке ЛА является создание РПО из материала, обладающего хорошими теплоизолирующими свойствами, в том числе низкой теплопроводностью и достаточной теплоемкостью. Если применять КМ с более высоким коэффициентом теплопроводности, обеспечивая тем самым понижение температурных напряжений в стенке обтекателя, то это приведет к росту температуры внутри конструкции и повреждению радиотехнической аппаратуры. Компромиссным решением является установка теплозащитного слоя, что ухудшает прохождение электромагнитных волн и требует дополнительного уточнения диэлектрических характеристик конструкции.

Материалов, удовлетворяющих изложенные требования, существует множество, но наиболее перспективными являются керамические материалы, стеклопластики, органопластики [1].

Стеклопластики на основе полимерной матрицы и армирующего стекловолокнутого материала сочетают в себе высокую прочность, небольшую плотность, хорошие диэлектрические свойства и приемлемую стоимость, что делает их наиболее распространенным композитом для радиопрозрачных изделий. Возможность различных соотноше-

Жидкова Ольга Геннадьевна, заместитель генерального конструктора по научной работе.

E-mail: opriokr-prg@sktb-plastik.ru

Бородавин Андрей Викторович, заместитель начальника отдела проектных разработок и опытно-конструкторских работ.

E-mail: opriokr-zn3@sktb-plastik.ru

Митюшкина Диана Викторовна, ведущий инженер по тепловым расчетам.

E-mail: opriokr-prg@sktb-plastik.ru

Берсекова Наталья Васильевна, инженер 2-й категории по расчетам на прочность.

E-mail: opriokr-prg@sktb-plastik.ru

Статья поступила в редакцию 31 октября 2019 г.

© Жидкова О. Г., Бородавин А. В., Митюшкина Д. В., Берсекова Н. В., 2020

ний армирующих и связующих компонентов позволяет создавать КМ с широким диапазоном регулируемых свойств [2].

Краткий обзор конструкций радиопрозрачных обтекателей

По функциональному назначению выделяют различные виды радиопрозрачных обтекателей:

- обтекатели бортовых радиолокационных комплексов (БРЛК) для авиационной и наземной техники;
- обтекатели для радиолокационных станций (РЛС) головок самонаведения;
- судовые РПО и т. д.

Обтекатели изготавливают из стеклопластиков радиотехнического назначения методами автоклавного формования, прессования и пропитки под давлением. На рис. 1 представлен полушаровый обтекатель БРЛК "Арбалет" вертолета Ка-52, являющийся составной частью фюзеляжа и вписываемый в аэродинамический контур. Обтекатель разработан и изготовлен в ООО "СКТБ "Пластик".



Рис. 1. Радиопрозрачный обтекатель БРЛК [3]

На рис. 2 показаны пилон, РПО и антенна РЛС самолета дальнего радиолокационного обнаружения (ДРЛО).

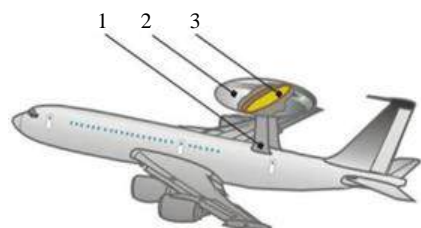


Рис. 2. Самолет ДРЛО [4]:

- 1 — пилон;
2 — РПО;
3 — антенна РЛС

Радиопрозрачные обтекатели ЛА имеют сложную структуру, т. к. они должны соответствовать требованиям по аэродинамическим параметрам и несут значительную нагрузку, являясь частью конструкции этих объектов. Форма РПО в большей степени зависит от места установки радиолокатора и его антенны. На рис. 3, а и б показаны РПО для зенитно-ракетной системы и для РЛС для подводных лодок и надводных кораблей.

На рис. 3, в представлен разработанный и изготовленный методом прессования в ООО СКТБ "Пластик" широкополосный радиопрозрачный об-

текатель из микросферостеклотекстолита для антенного поста самолета МИГ-29.



а



б



в

Рис. 3. Радиопрозрачные обтекатели: для зенитно-ракетной системы С-200 [5] (а), трехдиапазонный для РЛС подводных лодок и надводных кораблей [6] (б), антенного поста самолета МИГ-29 [3] (в)

Носовые радиопрозрачные обтекатели ракет имеют, как правило, заостренную форму (рис. 4). В условиях полета в плотных слоях атмосферы набегающий поток воздуха воздействует на РПО и создает значительные аэродинамические нагрузки (статические и динамические), вибрацию и аэродинамический нагрев. Аэродинамические нагрузки определяются формой и местом расположения обтекателя, скоростью и высотой полета [7–10]. Большие скорости полета вызывают существенный аэродинамический нагрев поверхности обтекателей (часто 1000 °С и выше) [7] и температурные перепады, что сужает выбор материалов для них.



Рис. 4. Ракета с носовым радиопрозрачным обтекателем заостренной формы [10]

К ракетным РПО предъявляются более высокие требования по эрозионной стойкости, прочности в условиях высоких температур, радиопрозрачности. Для их изготовления используют армирующие термостойкие материалы (ткани на основе кварцевых и кремнеземных волокон) и термостойкие связующие (кремнийорганические, эпоксикремнийорганические, модифицированные фенольные, полиимидные и т. п.) [2].

Элементы прочностных расчетов радиопрозрачных обтекателей

В общем случае выход из строя РПО может быть обусловлен возникновением в материале изделия напряжений, превышающих предел прочности, или потерей формоустойчивости [2].

Носовые РО ракет чаще имеют заостренную форму, приближающуюся к конической. Если на оболочку, выполненную в виде полного конуса, жестко зашпеленного по краям, действует внешнее давление P , то критическая нагрузка рассчитывается по уравнению [11]:

$$\bar{P} = \frac{P}{E} = 2,8 \left(\frac{h}{L} \right)^{5/2} \frac{\text{ctg}^{3/2} \omega}{(1 - \mu^2)^{3/4}}, \quad (1)$$

где L — длина образующей конуса;

ω — половина угла при вершине конуса;

E, μ — модуль упругости и коэффициент Пуассона материала оболочки;

h — толщина оболочки.

Как показывает практика, формулу (1) следует использовать, если $10^\circ < \omega < 70^\circ$. Если же угол $\omega < 10^\circ$, то при вычислении критических нагрузок коническую оболочку можно заменить на цилиндрическую с радиусом, равным среднему радиусу конической оболочки.

Далее приведем формулы для расчета критических нагрузок, приводящих к потере формоустойчивости цилиндрических оболочек [12, 13].

При воздействии на цилиндрическую оболочку внешнего давления P (рис. 5) его критическое значение составляет:

$$\bar{P} = \frac{P}{E} = \frac{n^2}{12(1 - \mu^2)} \left(\frac{h}{R} \right)^3 \left[1 + \frac{1}{n^2} \left(\frac{\pi R}{L} \right)^2 \right]^2 + \frac{h}{R} \left(\frac{\pi R}{L} \right)^4 \frac{1}{n^6 \left[1 + \frac{1}{n^2} \left(\frac{\pi R}{L} \right)^2 \right]}, \quad (2)$$

где R — радиус цилиндрической оболочки.

Критическое значение \bar{P} находится путем минимизации числа окружных волн n ($n > 4$).

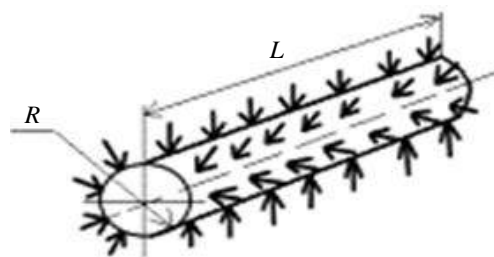


Рис. 5. Нагружение цилиндрической оболочки внешним давлением

При меньших значениях n ($n = 2$ и 3) следует применять формулу [14]

$$\bar{P} = \frac{1}{12(1 - \mu^2)} \frac{1}{n^2 - 1} \left(\frac{h}{R} \right)^3 \times \left\{ 1 + \left[\left(\frac{\pi R}{L} \right)^2 + n^2 \right]^2 - 2 \left[\mu \left(\frac{\pi R}{L} \right)^2 + n^2 \right] \right\} + \frac{h}{R} \left(\frac{\pi R}{L} \right)^4 \frac{1}{(n^2 - 1) \left[\left(\frac{\pi R}{L} \right)^2 + n^2 \right]^2}. \quad (3)$$

В целях улучшения согласования расчетных и экспериментальных данных авторы работы [11] рекомендуют вводить в полученные уравнения поправочные коэффициенты K , значения которых приведены в таблице.

Поправочные коэффициенты K для определения критических нагрузок

Форма оболочки и характер нагрузки	Значения поправочных коэффициентов K при различных отношениях R/h			
	< 250	500	750	1000
Сфера, внешнее давление	0,25	0,20	0,17	0,13
Цилиндр, осевое сжатие	0,30	0,23	0,20	0,17
Цилиндр, внешнее давление	0,70	0,60	—	0,50

В отличие от изотропных материалов стеклопластики характеризуются ярко выраженной анизотропией физико-механических свойств, которые существенно зависят от ориентации армирующих стеклянных волокон. В связи с этим использование классических уравнений, справедливых для изотропных материалов, при расчете конструкций из стеклопластиков может приводить к ошибкам.

В первом приближении стеклопластик на основе стеклоткани может быть представлен как ортотропный материал, характеризующийся различными значениями модуля упругости и коэффициента Пуассона в основных направлениях армирования [2].

В этом случае при воздействии на цилиндрическую оболочку внешнего давления P при $m = 1$ (m — число полуволн в продольном направлении) и $n > 1$ (n — число волн в окружном направлении) расчетное уравнение для определения критической нагрузки имеет вид

$$\bar{P} = \frac{A+B}{C}, \quad (4)$$

где

$$A = \frac{1}{12(1-\mu_1\mu_2)} \frac{E_r}{E_{oc}} \left(\frac{h}{R}\right)^2 \left(\frac{L}{\pi R}\right)^2 \frac{n^4}{m^2} \times \left\{ 1 + 2 \left[\mu_{oc} + 2 \frac{G_c}{E_r} (1-\mu_1\mu_2) \right] \left(\frac{\pi R}{L}\right)^2 \left(\frac{m}{n}\right)^2 + \frac{E_{oc}}{E_r} \left(\frac{\pi R}{L}\right)^4 \left(\frac{m}{n}\right)^4 \right\}, \quad (5)$$

где E_{oc}, μ_{oc} — модуль упругости и коэффициент Пуассона материала в осевом направлении;

E_r, μ_r — модуль упругости и коэффициент Пуассона материала в окружном направлении;

G_c — модуль сдвига стеклопластика в плоскости армирования;

$$B = \frac{\frac{m^2}{n^4} \left(\frac{\pi R}{L}\right)^2}{1 + \left(\frac{E_{oc}}{G_c} - 2\mu_{oc}\right) \left(\frac{\pi R}{L}\right)^2 \left(\frac{m}{n}\right)^2 + \frac{E_{oc}}{E_r} \left(\frac{\pi R}{L}\right)^4 \left(\frac{m}{n}\right)^4}; \quad (6)$$

$$C = \frac{R}{L} \left(\frac{L}{\pi R}\right)^2 \left(\frac{n}{m}\right)^2. \quad (7)$$

Приведенные уравнения могут быть использованы и для решения обратной задачи — определения требуемой толщины оболочки при известной нагрузке [2].

Проектирование и роль конечно-элементного моделирования в создании радиопрозрачных обтекателей ЛА

Конструктивно-технологические решения, разрабатываемые при создании РПО из КМ, являются сложной трудоемкой задачей, которая затрагивает не только методы изготовления, но и свойства исходных материалов, расчет и проектирование конструкций и условия эксплуатации [15]. На начальных этапах проектирования аналитическая зависимость позволяет выбрать принципиальную конструкцию РПО и назначить минимальные толщины. Детальное проектирование радиопрозрачных конструкций с учетом сложного характера внешних воздействий и экстремальных условий эксплуатации невозможно без систем инженерного проектирования и анализа, позволяющих моделировать процессы как деформации, так и разрушения конструкций [16].

Проектирование опытной конструкции радиопрозрачного обтекателя ЛА (рис. 6) из стеклопластика сопровождалось исследованием НДС и осуществлялось с помощью программного комплекса конечно-элементного анализа NX Nastran [17].

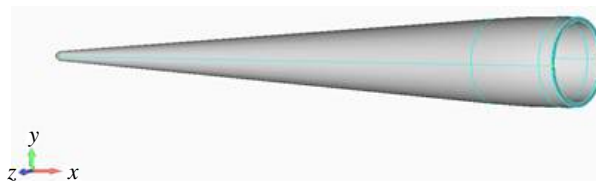


Рис. 6. Опытная радиопрозрачная конструкция радиопрозрачного обтекателя летательного аппарата

При оценке НДС конструкции с использованием метода конечных элементов (МКЭ) для достижения необходимой точности результатов важно правильно выбрать тип элемента, с помощью которого будет построена конечно-элементная модель (КЭМ). В отличие от аналитического метода решения задач МКЭ имеет некоторые погрешности, связанные не только с вычислительной процедурой, но и с построением математической модели. К ним относятся:

- погрешности дискретизации;
- погрешности, возникающие из-за различия реальной границы моделируемой конструкции и ее аппроксимации;
- погрешности выбора базисной функции, обусловленные разницей между точным решением и его представлением некоторой функцией в пределах элемента [18, 19].

В качестве критерия сходимости численного решения к точному решению используется экспериментальная проверка расчетов, так как аналитические критерии сходимости той или иной задачи

МКЭ сложны и представляют собой область отдельных исследований.

Метод конечных элементов получил очень широкое распространение и стал одним из основных методов расчета конструкций. Это объясняется универсальностью подхода, лежащего в основе МКЭ и заключающегося в представлении геометрии любого деформируемого тела в виде совокупности элементов простейшей формы: треугольной, четырехугольной и т. д. Элементы могут быть одномерными, плоскими и пространственными, с прямолинейными и криволинейными сторонами, что позволяет практически точно построить КЭМ конструкции [20].

В соответствии с результатами оценки НДС определяют предельное состояние конструкции. Благодаря математическому моделированию выясняют наиболее нагруженные места конструкции РПО. Это позволяет с помощью установленных в определенных местах тензодатчиков измерить деформации. На всех этапах создания конструкции, а также на стадии экспериментальной отработки в процессе испытаний важную роль в решении задач прочности, жесткости, температурных деформаций играет КЭМ. В случае несоответствия между расчетными и экспериментальными значениями (расхождение значений более 10 %) проводятся мероприятия по корректировке модели, направленные на сокращение величины рассогласования [16].

Результаты численного моделирования напряженно-деформированного состояния радиопрозрачного обтекателя ЛА

Конечно-элементное моделирование поведения конструкции РПО из стеклопластика было проведено с использованием программного комплекса конечно-элементного анализа NX Nastran (Serial Number: 1310-5H-NT-2820-004F) [17]. В качестве материала был рассмотрен неорганический высокотемпературный стеклопластик на основе кварцевой ткани и неорганического хромалюмофосфатного связующего, так как в условиях повышенных температур этот материал имеет высокий уровень прочности, низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), обладает стабильными теплофизическими свойствами и сохраняет диэлектрические свойства. При построении КЭМ применяли твердотельные пространственные элементы типа Solid, предназначенные для построения конечно-элементной сетки в трехмерных телах (рис. 7). Исходя из особенностей геометрии конструкции РПО был выбран четырехгранный Solid (Tetra). Для достижения необходимой точности расчета были сформированы дополнительные (промежуточные) узлы на сторонах тетраэдральных элементов, т. е. КЭМ была построена

на десятиузловыми элементами с использованием квадратичной аппроксимации для их функций и формы.

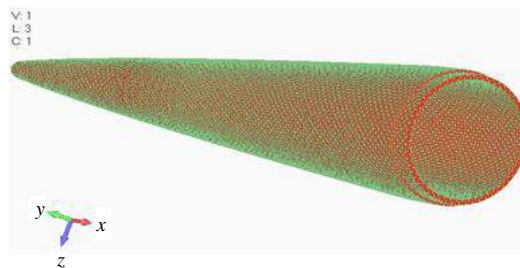


Рис. 7. Конечно-элементная модель радиопрозрачного обтекателя летательного аппарата

В процессе полета обтекатель будет испытывать аэродинамические нагрузки, которые задаются по наружной поверхности его конструкции в виде некоторого давления, изменяющегося в зависимости от времени полета.

При оценке НДС обтекателя под воздействием силовой нагрузки (в качестве аэродинамического нагружения условно принято изменяющееся по поверхности обтекателя давление на данный момент времени) модель закрепляют по торцу по трем степеням свободы, так как узловыми смещениями у конечных элементов типа Solid являются перемещения вдоль осей координат [20]. Картина НДС радиопрозрачного обтекателя из стеклопластика в результате действия на него аэродинамической нагрузки для принятого момента времени показана на рис. 8, а, б.

Наряду с аэродинамическими нагрузками набегающий поток воздуха, воздействующий на РПО в условиях полета в плотных слоях атмосферы, создает значительный аэродинамический нагрев. Проведена оценка НДС конструкции обтекателя из стеклопластика при воздействии на нее некоторой температурной нагрузки, также заданной в зависимости от времени полета по внутренней и внешней поверхностям обтекателя. При этом корпус конструкции обтекателя закреплен по фланцу в цилиндрической системе координат, ось Z которой совпадает с продольной осью конструкции, и узлы закрепления имеют возможность свободно перемещаться в радиальном направлении. Картина НДС радиопрозрачного обтекателя в результате действия на него аэродинамического нагрева показана на рис. 8, в, г.

Анализ полученных результатов показывает, что аэродинамическая нагрузка существенно влияет на НДС радиопрозрачного обтекателя из стеклопластика. Аэродинамический нагрев также оказывает влияние на работу изделия, поэтому при проектировании радиопрозрачных конструкций необходимо учитывать совместное действие нагрузок.

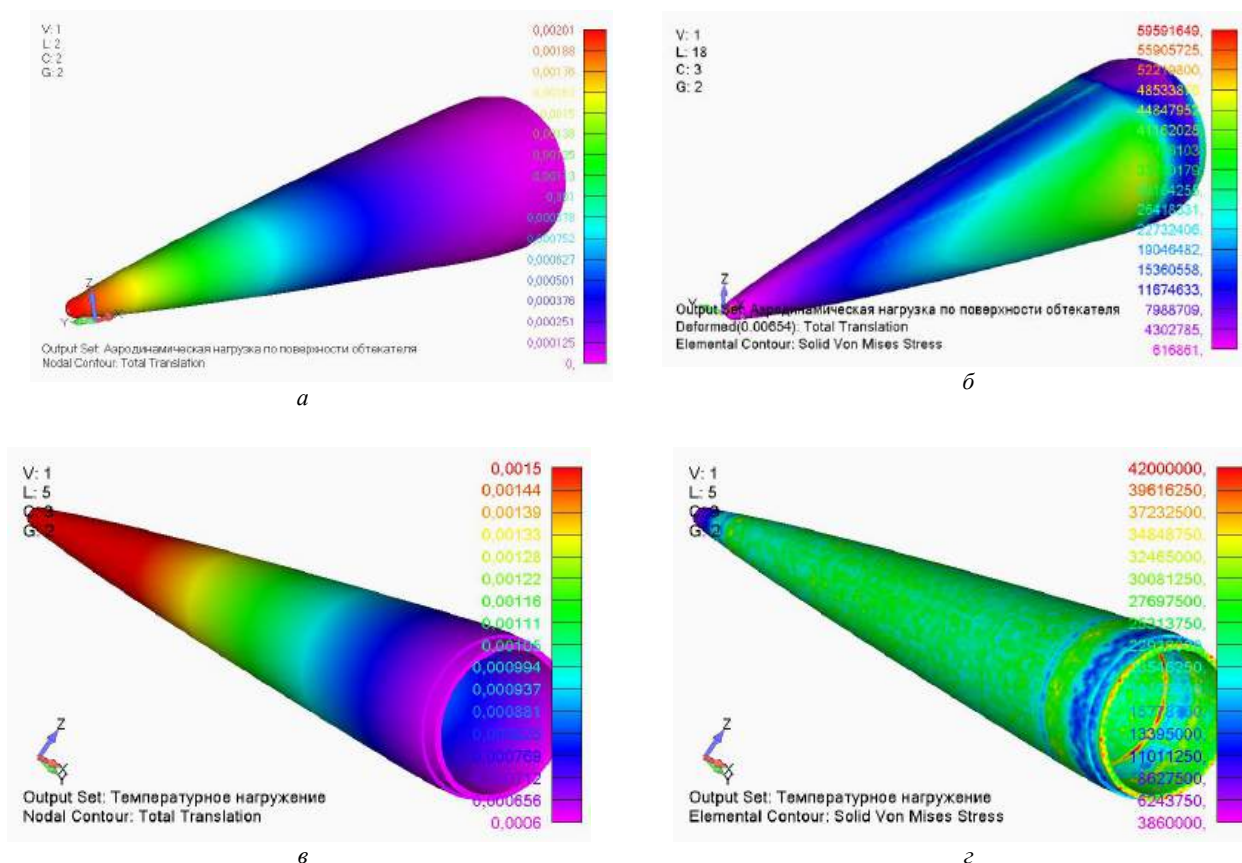


Рис. 8. Стеклопластиковый РПО в напряженно-деформированном состоянии в результате действия на него аэродинамической нагрузки (а, б) и аэродинамического нагрева (в, г):

а, в — суммарные перемещения РПО, м;
б, г — эквивалентные напряжения в РПО, Па

Заключение

Аналитические зависимости позволяют выбрать предварительную конструкцию РПО и на начальном этапе проектирования назначить минимальную толщину стенки. Однако дальнейшее решение комплексной задачи обеспечения формостабильности и прочности с использованием моделирования НДС радиопрозрачных композиционных конструкций целесообразно проводить методом конечных элементов.

Современная вычислительная техника и программное обеспечение позволяют достаточно быстро создать подробные модели конструкций, получить результаты расчета с незначительными погрешностями, что способствует сокращению времени выполнения трудоемких задач и позволяет в дальнейшем на основе эксперимента подтвердить достоверность созданных конечно-элементных моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химич А. В. Конструктивное исполнение головных обтекателей: мат. всеросс. науч.-методич. конф. "Университетский комплекс как региональный центр образования, науки

и культуры". — Оренбург: Оренбургский гос. ун-тет, 2016. С. 263—268.

2. Гуртовник И. Г., Соколов В. И., Трофимов Н. Н., Шалгунов С. Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. — М.: Мир, 2002. — 368 с.

3. <http://www.sktb-plastik.ru/156/> (дата обращения: 15.10.2019).

4. http://oat.mai.ru/book/glava07/7_7/7_7.html#07_95_b (дата обращения: 15.10.2019).

5. <https://rusvesna.su/news/1451454174> (дата обращения: 15.10.2019).

6. <http://www.npo-stekloplastic.ru/production/composites/r-t-products/RadioProducts/> (дата обращения: 15.10.2019).

7. Пригода В. А., Хокунько В. С. Обтекатели антенн летательных аппаратов. — М.: Машиностроение, 1970. — 285 с.

8. Каплун В. А. Обтекатели антенн СВЧ. — М.: Машиностроение, 1974. — 239 с.

9. Трофимов К. Н. Справочник по радиолокации / Пер. с англ. / под ред. Трофимова К. Н. — М.: Сов. радио, 1977. Т. 2. С. 303—306.

10. http://rbaze.new-factoria.ru/missile/wobb/standard_arm/standard_arm.shtml (дата обращения: 15.10.2019).

11. Болотин В. В., Вольмир А. С., Диметберг М. Ф., Кильдибеков И. Г., Москаленко В. Н., Новичков Ю. Н., Пановко Я. Г., Швейко Ю. Ю. Прочность, устойчивость, колебания: справочник. — М.: Машиностроение, 1968. Т. 3. — 568 с.

12. Бажанов В. Л., Гольденблат И. И., Копнов В. А., Поспелов А. Д., Синюков А. М. Сопротивление стеклопластиков. — М.: Машиностроение, 1968. — 304 с.

13. Бажанов В. Л., Гольденблат И. И., Копнов В. А., Пospelов А. Д. Пластинки и оболочки из стеклопластиков. — М.: Высшая школа, 1970. — 408 с.
14. Вольмир А. С. Устойчивость деформируемых систем. — М.: Наука, 1967. — 984 с.
15. Молодцов Г. А., Биткин В. Е., Симонов В. Ф., Урмансов Ф. Ф. Формостабильные и интегральные конструкции из композиционных материалов. — М.: Машиностроение, 2000. — 352 с.
16. Биткин В. Е., Жидкова О. Г., Денисов А. В., Бородавин А. В., Митюшкина Д. В., Родионов А. В., Нонин А. С. Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния размеростабильных композитных элементов конструкций оптических телескопов с помощью метода конечных элементов // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. "Физ.-мат. науки". 2016. Т. 20. № 4. С. 707—729.
17. <https://support.industrysoftware.automation.siemens.com/general/nxn.shtml> (дата обращения: 23.10.2019).
18. Zienkiewicz O. C., Taylor R. L., Zhu J. Z. The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals. — Amsterdam: Elsevier, 2013. — 714 p.
19. Якупов Н. М., Киямов Х. Г., Якупов С. Н., Киямов И. Х. Моделирование элементов конструкции сложной геометрии трехмерными конечными элементами // Механика композиционных материалов и конструкций. 2011. Т. 17. № 1. С. 145—154.
20. Шимкович Д. Г. Расчет конструкций в MSC/NASTRAN for Windows. Сер. "Проектирование". — М.: ДМК Пресс, 2003. — 448 с.

Designing of radio-transparent constructions from composite materials

O. G. ZHIDKOVA, A. V. BORODAVIN, D. V. MITYUSHKINA, N. V. BERSEKOVA
Special Lvelopment and Technology Bureau "Plastik", Syzran, Samara region, Russia

The issues of designing radiotransparent head antenna fairings for aircraft are considered. Choosing of fiberglass as a composite material more suitable for the manufacture of the product was substantiated. Elements of analytical strength calculations of radiolucent fairings (RPO) are described. Using the developed design of RPO from a composite material as an example, the features of mathematical modeling are described. The importance of the role of finite element analysis in assessing of the structure operability at different stages of exploitation is shown. The results of the stress-strain state under different types of loads are compared.

Keywords: radiolucent fairing, fiberglass plastic, aerodynamic loads, strength calculation, finite element method, mathematical modeling, stress-strain state.

Влияние технологии изготовления и контроля качества на выбор проектных параметров силовых элементов авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов

С. А. СМОТРОВА, канд. техн. наук; М. Ф. ГАРИФУЛЛИН, д-р техн. наук
Центральный аэрогидродинамический институт им. Н. Е. Жуковского, Москва, Россия

Рассмотрено влияние технологических факторов на механические характеристики изделий авиационной техники из полимерных композиционных материалов (ПКМ). Отмечено, что повышенный разброс параметров прочности и жесткости композитов вынуждает разработчиков авиационной техники назначать дополнительные запасы прочности по сравнению с металлическими конструкциями. Это ведет к увеличению массы композитной конструкции, ухудшению ее эксплуатационных характеристик, снижению конкурентоспособности. Приведены различные процедуры, такие как неразрушающий контроль изготовленной продукции, диагностика производственных дефектов, отбраковка конструктивных элементов после проверки, позволяющие повысить качество продукции, добиться получения необходимых физико-механических, в первую очередь прочностных, характеристик элементов из ПКМ и на этой основе сократить излишние запасы, назначаемые при проектировании авиационных конструкций. Вопросы сокращения массы композитной конструкции рассмотрены для нескольких типов технологий ее изготовления, проведено их сравнение с массой традиционной металлической конструкции.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, авиационные конструкции, разброс прочностных характеристик, технология изготовления, неразрушающий контроль, запасы прочности.

Типовой технологией изготовления основных силовых авиационных конструкций из ПКМ является автоклавная. Она включает процессы подготовки полимерного связующего, специального аппретирования волокнистого армирующего наполнителя, выкладки и пропитки наполнителя связующим с получением препрега, выкладки препрега в форму (матрицу), соответствующую геометрической форме и размерам изготавливаемой части конструкции (получение заготовки конструкции), нагрева, выдержки и охлаждения формы с заготовкой по определенному температурно-временному режиму с приложением нужного на каждой конкретной стадии давления (проведение процесса отверждения заготовки и последующего охлаждения отформованной конструкции) [1].

Получаемые механические характеристики готового изделия зависят от множества факторов, в том числе от технологического режима формования (изменения температуры и давления по времени), качества связующего, свойств армирующе-

го наполнителя и т. д. В процессе полимеризации в изготавливаемой конструкции возникают остаточные напряжения, которые могут значительно ухудшить ее прочностные характеристики [2]. Неравномерная пропитка, наличие пор, пустот, зон непрочекля, зон с повышенным содержанием полимерной матрицы, отклонения углов укладки армирующего наполнителя от заданных значений, неконтролируемый изгиб армирующих волокон ведут к ухудшению механических характеристик изготавливаемого из ПКМ изделия [1].

Особенно сложными местами при проектировании и изготовлении являются зоны с перепадами жесткостей, с изменениями геометрических параметров, например места стыка элементов конструкции, кромок панелей, разъемных и неразъемных узлов крепления. Применение ПКМ эффективно в случае, если напряжения, возникающие в элементах конструкции при приложении внешних нагрузок, близки к одноосному растяжению и армирующие волокна уложены вдоль направления действия нагрузки. Поэтому высокие удельные характеристики прочности и жесткости ПКМ, демонстрируемые на малоразмерных элементарных образцах с направлением укладки армирующих волокон вдоль действия внешней силы, редко достигаются в реальных изделиях.

При эксплуатации авиационных конструкций направление действия и величина нагрузок могут существенно меняться. При этом направления действия нагрузок не всегда совпадают с направ-

Смотрова Светлана Александровна, начальник научно-исследовательской лаборатории "Перспективные методы испытаний и контроля состояния конструкций".

E-mail: svetlana.smotrova@tsagi.ru

Гарифуллин Мансур Фоатович, главный научный сотрудник.

E-mail: svetlana.smotrova@tsagi.ru

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2019 г.

© Смотрова С. А., Гарифуллин М. Ф., 2020

лениями укладки армирующих волокон в элементах конструкции. В этом случае преимущества ПКМ в значительной мере снижаются, так как приходится создавать многослойные конструкции с различными схемами армирования (т. е. углами укладки волокнистого армирующего наполнителя), что в несколько раз снижает удельные характеристики материала в целом. Так, например, модуль упругости изотропного углепластика соответствует примерно одной трети величины модуля упругости однонаправленного композита. При наличии концентраторов напряжений в зонах стыка, узлах крепления и др., преимущества, связанные с использованием ПКМ, теряются. В связи с этим конструкторы часто принимают решение о возврате к традиционным металлическим конструкциям.

Одной из проблем, препятствующих более широкому внедрению ПКМ в авиационные конструкции, является значительный разброс величин механических характеристик композитов, который зависит от качества исходного сырья, компонентов и получаемых на их основе материалов, а также от технологии изготовления таких конструкций. Так, технология автоклавного формования изделий из ПКМ позволяет получить более высокие характеристики прочности, чем технология инфузионного формования [1]. В частности, композиты 977-20 + PVNCF Cytec (наполнитель 24KIMS-194) со схемой укладки слоев $[+45/0/-45/0/0/90/0/0/-45/0/+45] \times 3$, полученные по автоклавной и инфузионной технологиям, имеют предел прочности при растяжении $\sigma_p = 1349$ и 1277 МПа с коэффициентами вариации $\gamma_k = 2,51$ и $4,76$ %, а при сжатии $\sigma_c = 832$ и 786 МПа с коэффициентами вариации $\gamma_k = 4,15$ и $4,31$ % соответственно [3].

Большие значения величин среднеквадратических отклонений механических характеристик, зарегистрированные после проведения испытаний образцов ПКМ, и еще более высокие — при испытании натурных элементов авиационных конструкций, вынуждают разработчиков увеличивать запасы прочности и жесткости [4]. Это, в свою очередь, накладывает существенные ограничения на области использования ПКМ. Результаты испытаний прототипа композитного кессона крыла ха-

рактеризуются значительным разбросом значений статических прочностных характеристик, а долговечность конструкции оказалась на порядок ниже долговечности образцов [5]. Таким образом, задача совершенствования технологии изготовления элементов авиационных конструкций из ПКМ не потеряла актуальность.

Помимо требований прочности и жесткости при проектировании элементов авиационных конструкций предъявляются и другие требования, в том числе по надежности, живучести, ремонтпригодности и т. п. (рисунок).

Выполнение требований зависит от многих факторов: режимов полета, качества технического обслуживания, условий эксплуатации (воздействие факторов окружающей среды) и т. д. В процессе эксплуатации системы и агрегаты авиационных конструкций могут переходить из одного состояния в другое. Обычно с точки зрения обеспечения надежной работы техники рассматриваются следующие состояния объектов: исправное, неисправное, работоспособное, неработоспособное, рабочее, нерабочее, предельное, опасное, техническое и предотказное [6]. Поскольку выполнение всего комплекса требований связано с дополнительными затратами и ограничениями, не всегда самый лучший по характеристикам прочности материал находит применение в реальных авиационных конструкциях.

Известны различные способы повышения качества продукции [7—10]. Среди них можно выделить следующие аспекты:

- аттестация всего используемого оборудования и оснастки;
- обучение персонала;
- обеспечение стабильности технологических процессов;
- организация полномасштабного контроля качества выполнения всех технологических операций;
- организация входного контроля качества используемого сырья, компонентов и комплектующих материалов на их основе;
- проведение контроля всех изготовленных деталей и элементов конструкции с отбраковкой заготовок, деталей и элементов, не соответствующих заданным характеристикам.



Требования, предъявляемые к авиационным конструкциям

Контроль и отбраковка обеспечивают "усечение" закона распределения несущей способности материала, что, в свою очередь, позволяет снизить принимаемые в процессе проектирования запасы прочности и жесткости, сократить толшины, размеры поперечных сечений, массы элементов и агрегатов, повысить конкурентоспособность конструкции в целом. Однако в этом случае возрастает себестоимость ее изготовления, что не всегда приемлемо для потребителя. Отбракованные композитные детали или элементы конструкции чаще всего не могут быть доведены дополнительной обработкой до требуемого состояния или отремонтированы. Они подлежат уничтожению, что увеличивает затраты производителя. Поэтому задача поиска баланса между интересами производителя и потребителя становится актуальной. В частности, излишне высокие требования могут заметно увеличить себестоимость производимой авиационной техники, сделав производство нерентабельным. С другой стороны, низкое качество продукции сводит на нет усилия разработчиков по внедрению в авиационные конструкции ПКМ, так как в этом случае она становится перетяжеленной в связи с необходимостью назначения дополнительных запасов прочности и жесткости. Например, в случае нормального распределения характеристик ПКМ "усечение" выборки на уровне математического ожидания ведет к росту себестоимости конструкций вдвое (половина деталей отбраковывается). С другой стороны, при этом может быть обеспечена надежность конструкции даже при наличии изначально значительного разброса прочностных характеристик изготовленных деталей и малого коэффициента однородности материала [4].

Для оценки эффективности применяемых мер по отбраковке элементов конструкций из ПКМ могут быть использованы процедуры, основанные на теории вероятности [11]. Следует отметить, что положения теории вероятности предполагают наличие достаточно большого объема экспериментальных данных. В противном случае выводы, основанные на результатах экспериментов, будут иметь лишь рекомендательный характер. Кроме того, один лишь контроль качества не гарантирует 100%-й надежности, так как неразрушающие методы контроля пока не столь совершенны. Испытания образцов-свидетелей или выборочный контроль готовых изделий с их последующим разрушением также не дают полной гарантии выявления брака, так как разные элементы, различные части одного и того же элемента конструкции могут иметь отличия. Поэтому важно комплексное применение всех процедур повышения качества в соответствии с имеющейся нормативной документацией [12—14].

Рассмотрим аналитическое решение задачи обеспечения прочности композитной конструкции с заданным уровнем надежности с учетом наличия разброса характеристик ПКМ и действующей нагрузки. Эта задача может быть решена различными способами.

Одним из простых способов является непосредственный перебор экспериментальных результатов по определению зависимости различных характеристик ПКМ от внешних нагрузок. Рассматривают пары, выбранные из массивов данных по нагрузкам и характеристикам материалов. На этой основе определяют искомые параметры элемента конструкции. В частности, если задана величина надежности, то могут быть определены значения толшины обшивки, размеры сечения стрингера и т. п. Этот путь решения пригоден в случае, если имеется достаточно большое количество экспериментов и требования по надежности не слишком жесткие.

Другой путь предполагает статистическую обработку результатов испытаний, в том числе построение гистограмм, выбор по гистограммам аппроксимирующих аналитических выражений функций распределения случайной величины и на этой основе получение аналитических оценок толщин или других геометрических параметров элемента конструкции с заданной надежностью [4]. Принято считать, что этот способ позволяет получать более точные оценки при высоких требованиях к надежности элементов конструкции. Например, если задано, что вероятность катастрофы самолета должна быть ниже 10^{-6} на один час полета, то вероятность разрушения его отдельных элементов должна быть еще ниже, т. к. разрушение переднего или заднего лонжерона правой или левой консоли одинаково приведет к негативным последствиям.

Во многих случаях нагружение элементов конструкции из ПКМ можно рассматривать в линейном приближении, т. к. зона пластических деформаций обычно невелика вплоть до момента разрушения.

В линейном приближении зависимость максимальных напряжений S от нагрузки q , действующей на элемент конструкции, при использовании численных методов решения, например метода конечного элемента (МКЭ), можно представить в виде

$$S = Kq, \quad (1)$$

где K — матрица большого порядка.

Поиск параметров проектирования, обеспечивающих требуемую надежность, достаточно сложен в связи с тем, что законы распределения внешней нагрузки и несущей способности матери-

ала отличаются в различных точках конструкции. Но для некоторых имеющих практическое значение задач могут быть использованы простые аналитические зависимости (табл. 1) [15].

Таблица 1

Параметры проектирования, обеспечивающие требуемую надежность [15]

Тип элемента	K	K^*
Растягиваемый стержень	$1/F$	$1/EF$
Изгибаемая балка	$\alpha l/W_z$	$l^4/(\alpha^* E J_z)$
Скручиваемый стержень	$1/W_k$	$1/GJ_k$
Сферическая оболочка, нагруженная внутренним давлением	$r/2h$	$r^2/2Eh$
Цилиндрическая оболочка, нагруженная внутренним давлением	r/h	r^2/Eh
Круглая пластина	$\alpha_1 r^2/h^2$	$\alpha_1^* r^4/Eh^3$
Прямоугольная пластина	$\alpha_2 a^2/h^2$	$\alpha_2^* a^4/Eh^3$

В таблице K и K^* — коэффициенты, связывающие как напряжение и нагрузку, так и перемещение и нагрузку;

F — площадь поперечного сечения стержня;

l — длина стержня или балки;

W_z и W_k — моменты сопротивления при изгибе и кручении;

J_z и J_k — осевой момент инерции и момент инерции при кручении;

h — толщина оболочки или пластины;

r — радиус оболочки или пластины;

a — длина пластины;

E и G — модули упругости при растяжении и сдвиге;

α , α^* , α_1 , α_1^* , α_2 , α_2^* — коэффициенты, зависящие от условий закрепления, нагружения и коэффициента Пуассона μ [4, 15].

Максимальное перемещение, по которому оценивается жесткость:

$$w = K^* q. \quad (2)$$

В этих простых случаях не требуется использования матриц и векторов большой размерности. Речь идет о максимальной величине прогиба, напряжения и других параметров в конкретной точке. Поэтому все расчеты предельно упрощаются. Например, если рассматривается задача растяжения стержня постоянного сечения F силой P , то $K = 1/F$, что справедливо для всех точек стерж-

ня. В этом случае решение задачи может быть проведено с использованием представленных в табл. 1 соотношений. При этом речь идет о скалярных величинах. Если рассматривается нагружение стержня переменного сечения с учетом местных концентраторов напряжений, переменных нагрузок и т. д., то задача должна быть решена с учетом большого количества степеней свободы с использованием матриц и векторов, например с помощью МКЭ. В таких ситуациях задают контрольные точки, в которых вычисляют перемещения и напряжения, и по ним оценивают жесткость и прочность конструкции.

Существуют приближенные соотношения, связывающие размеры поперечных сечений элемента конструкции, его надежность с коэффициентами вариации прочностных характеристик материала и действующей нагрузки. Так, если S (максимальное напряжение) и R (разрушающее напряжение) являются случайными величинами, которые распределены по нормальному закону с математическими ожиданиями m_S и m_R , дисперсиями σ_S^2 и σ_R^2 соответственно, то коэффициент запаса прочности k определяют разностью $R - S$, которая также распределена по нормальному закону с математическим ожиданием $m_{R-S} = m_R - m_S = m_R - Km_q$ и дисперсией $\sigma_{R-S}^2 = \sigma_R^2 - (K\sigma_q)^2$. Надежность H по условию прочности обеспечивается в случаях, если несущая способность выше действующих нагрузок:

$$H = P(0 < R - S < \infty) = \int_0^\infty f(z) dz = \Phi(m_{R-S} / \sigma_{R-S}), \quad (3)$$

где R — несущая способность материала конструкции;

$$\Phi(\gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\gamma} e^{-t^2/2} dt \quad \text{— табулированная нор-}$$

мальная функция распределения;

$f(z)$ — плотность вероятностей случайной величины ($0 < R - S < \infty$);

$P(0 < R - S < \infty)$ — вероятность того, что разрушающие напряжения R выше максимальных напряжений S , действующих в конструкции.

Заметим, что здесь рассматриваются нормальные законы распределений случайных величин максимальных и разрушающих напряжений. Зависимость для некоторых других законов распределений представлена в [4].

При заданной надежности H по табулированной нормальной функции распределения $\Phi(\gamma)$ находят соответствующее значение гауссовского уровня надежности γ . Из соотношения $m_{R-S} / \sigma_{R-S} = \gamma$ находят величину K [4]:

$$K = \frac{m_R (1 - \gamma^2 A_R^2)}{m_q \left(1 + \gamma \sqrt{A_R^2 + A_q^2 - \gamma^2 A_R^2 A_q^2} \right)}, \quad (4)$$

где $A_q = \sigma_q/m_q$ и $A_R = \sigma_R/m_R$ — коэффициенты вариации нагрузки и несущей способности материала;

σ_q — среднее квадратичное отклонение нагрузки;

m_q и m_R — математические ожидания нагрузки и несущей способности материала;

σ_R — среднее квадратичное отклонение несущей способности материала;

γ — гауссовский уровень надежности.

В частности, если рассматривать растягиваемый элемент конструкции, например растягиваемый стержень, то размер поперечного сечения стержня при заданном гауссовском уровне надежности γ определяется выражением $F = 1/K$ (см. табл. 1).

Формула (4) показывает, что при большом разбросе прочностных характеристик материала A_R происходит быстрый рост размера поперечного сечения с ростом гауссовского уровня надежности γ . При большом значении коэффициента вариации несущей способности материала $A_R > 1/\gamma$ невозможно обеспечить требуемую надежность изготавливаемого элемента конструкции.

В качестве примера в табл. 2 приведены требуемые запасы прочности при различных гауссовских уровнях надежности γ и различных значениях среднеквадратичных значений материала σ_R при фиксированных значениях математического ожи-

дания $m_R = 1300$ МПа и параметрах нагрузки $\sigma_q = 1$ МПа, $m_q = 100$ МПа.

Из табл. 2 видно, что для обеспечения высокой надежности элемента конструкции, т. е. получения большого значения γ , необходимо уменьшить разброс прочностных характеристик материала. В частности, для $\gamma = 5$ и $\sigma_R = 30$ МПа требуется использовать коэффициент запаса $k = 1,14$, а для $\sigma_R = 60$ МПа — $k = 1,31$. Для $\gamma = 10$ и $\sigma_R = 30$ МПа требуется использовать коэффициент запаса $k = 1,32$, а для $\sigma_R = 60$ МПа — $k = 1,87$.

Необходимо отметить, что представленные оценки разброса аналогичны характерным значениям, полученным по результатам испытаний образцов, изготовленных по автоклавной и безавтоклавным технологиям. Кроме того, при назначении ограничений по массе элемента конструкции следует учитывать снижение среднего значения прочности конструкции при использовании безавтоклавных технологий. Таким образом, общее снижение массы конструкции при переходе от безавтоклавных технологий к автоклавной может быть существенным при задании высоких требований к надежности конструкции. При пониженных требованиях к надежности различия не столь заметны. В этом случае повышающий коэффициент запаса мало отличается от единицы, а разница масс изготовленных из ПКМ элементов конструкции определяется средними значениями прочностных характеристик материалов и достигаемой точностью геометрических размеров при использовании той или иной технологии изготовления.

Таблица 2

Требуемые значения коэффициентов запаса прочности

	σ_R , МПа									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	Коэффициент запаса прочности k									
0,5000	1,0063	1,0092	1,0127	1,0164	1,0202	1,0242	1,0281	1,0321	1,0362	1,0403
1,0000	1,0127	1,0186	1,0257	1,0333	1,0413	1,0495	1,0578	1,0664	1,0751	1,0840
1,5000	1,0191	1,0281	1,0390	1,0508	1,0631	1,0760	1,0892	1,1029	1,1170	1,1314
2,0000	1,0255	1,0377	1,0525	1,0687	1,0859	1,1038	1,1225	1,1420	1,1622	1,1831
2,5000	1,0319	1,0474	1,0664	1,0873	1,1096	1,1331	1,1579	1,1838	1,2111	1,2397
3,0000	1,0384	1,0573	1,0806	1,1064	1,1343	1,1639	1,1954	1,2288	1,2643	1,3019
3,5000	1,0449	1,0673	1,0951	1,1262	1,1600	1,1964	1,2355	1,2773	1,3223	1,3707
4,0000	1,0514	1,0774	1,1100	1,1467	1,1869	1,2307	1,2782	1,3298	1,3859	1,4470
4,5000	1,0580	1,0877	1,1252	1,1678	1,2151	1,2670	1,3239	1,3866	1,4557	1,5323
5,0000	1,0646	1,0982	1,1408	1,1897	1,2445	1,3054	1,3730	1,4485	1,5330	1,6282
5,0000	1,0646	1,0982	1,1408	1,1897	1,2445	1,3054	1,3730	1,4485	1,5330	1,6282
6,0000	1,0779	1,1195	1,1732	1,2359	1,3077	1,3894	1,4828	1,5902	1,7148	1,8610
7,0000	1,0914	1,1415	1,2072	1,2856	1,3774	1,4848	1,6114	1,7624	1,9453	2,1712
8,0000	1,1050	1,1641	1,2430	1,3392	1,4547	1,5939	1,7641	1,9762	2,2471	2,6052
9,0000	1,1187	1,1874	1,2808	1,3973	1,5409	1,7202	1,9486	2,2487	2,6595	3,2558
10,000	1,1326	1,2115	1,3208	1,4603	1,6378	1,8679	2,1759	2,6081	3,2572	4,3398

Применение методов неразрушающего контроля и отбраковка некондиционных деталей и элементов конструкции позволяют сократить требуемые коэффициенты запаса прочности, которые при использовании "усеченного" нормального закона распределения (с "усечением" на уровне R_1) могут быть определены по приближенной зависимости [4]:

$$K = \frac{R_1}{m_q + \gamma \sigma_q}. \quad (5)$$

Заметим, что "усечение" на уровне $m_R - 3\sigma_R$ позволяет заметно сократить требуемые коэффициенты запаса прочности для обеспечения высокой надежности элементов конструкций (табл. 3) по сравнению с исходным вариантом (см. табл. 2). Поскольку при этом производится отбраковка небольшого количества изготовленных деталей, себестоимость продукции возрастает незначительно.

При эксплуатации в авиационных конструкциях происходит накопление повреждений от воздействия факторов окружающей среды (ультрафиолетового излучения, влаги, перепадов температур), а также от случайных повреждений. Поэтому для обеспечения высокой надежности авиационных конструкций из ПКМ важно органи-

зовать не только контроль качества деталей и элементов в процессе изготовления, но и их диагностику в процессе эксплуатации.

Приведенные статистические оценки носят вероятностный характер. Они получены с использованием многочисленных упрощений и предназначены в первую очередь для проведения сравнений различных вариантов конструкций, материалов и технологий. Процедуры оценок могут быть уточнены и дополнены при дальнейшей детализации облика конструкции, технологических режимов изготовления и т. д.

Выводы

Показано существенное влияние разброса механических характеристик материала на массу элемента конструкции из ПКМ.

Приведены примеры сокращения массы элемента конструкции из ПКМ при использовании операций контроля качества при его изготовлении.

Для обеспечения высокой надежности при сохранении малой массы элементов авиационной конструкции из ПКМ целесообразно использование автоклавных технологий формования, обеспечивающих более высокое качество изготавливаемой продукции.

Таблица 3

Требуемые значения коэффициентов запаса прочности

	σ_R , МПа									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Коэффициент запаса прочности k										
"Усечение" на уровне $m_R - 3\sigma_R$										
5,0000	1,0748	1,1008	1,1281	1,1568	1,1870	1,2188	1,2523	1,2877	1,3252	1,3650
10,000	1,1260	1,1532	1,1818	1,2119	1,2435	1,2768	1,3119	1,3491	1,3883	1,4300
"Усечение" на уровне $m_R - 2\sigma_R$										
5,0000	1,0664	1,0833	1,1008	1,1189	1,1375	1,1568	1,1767	1,1974	1,2188	1,2409
10,000	1,1172	1,1349	1,1532	1,1721	1,1917	1,2119	1,2328	1,2544	1,2768	1,3000
"Усечение" на уровне $m_R - \sigma_R$										
5,0000	1,0581	1,0664	1,0748	1,0833	1,0920	1,1008	1,1098	1,1189	1,1281	1,1375
10,000	1,1085	1,1172	1,1260	1,1349	1,1440	1,1532	1,1626	1,1721	1,1818	1,1917

ЛИТЕРАТУРА

- Смотрова С. А., Наумов С. М., Смотров А. В. Технологии изготовления силовых агрегатов авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов. — М.: Техносфера, 2015. — 216 с.
- Гарифуллин М. Ф., Смотрова С. А., Кускова А. Н. Численное моделирование процессов полимеризации связующего и образования остаточных напряжений при формовании конструкций из полимерных композиционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2019. № 3 (155). С. 15—21.
- Гришин В. И., Дзюба А. С., Дударьков Ю. И. Прочность и устойчивость элементов и соединений авиационных конструкций из композитов. — М.: Физматлит, 2013. — 272 с.

- Арасланов А. М. Расчет элементов конструкций заданной надежности при случайных воздействиях. — М.: Машиностроение, 1987. — 128 с.
- Захаренкова А. Ю., Коновалов В. В., Куликов С. В., Стрижиус В. Е., Федотов М. А., Щербань К. С., Яштуин А. Г. Испытания на усталость и остаточную прочность композитного кессона крыла пассажирского самолета // Ученые записки ЦАГИ. 2019. № 3. С. 61—73.
- ГОСТ 27.002-2015 Надежность в технике. Термины и определения — М.: Стандартинформ, 2016. — 24 с.
- Чекмарёв А. Н., Барвинок В. А., Шалавин В. В. Статистические методы управления качеством. — М.: Машиностроение, 1999. — 320 с.
- Урманов Р. Качество продукции в авиастроении — главный приоритет. АвиаСоюз, июнь—июль, 2012. С. 20—24.

9. Система управления качеством авиационной техники [Электронный ресурс]. URL: <http://avia.pro/blog/sistema-upravleniya-kachestvom-aviacionnoy-tehniki> (дата обращения: 21.03.2019).

10. Смольяков А. В. Особенности обеспечения качества на предприятиях космической отрасли // Стандарты и качество. 2013. № 11 С. 90—92.

11. Гладкий В. Ф. Вероятностные методы проектирования конструкции летательного аппарата. — М.: Наука, 1982. — 272 с.

12. Р ИСО 9001-2016 Системы менеджмента качества. Требования. — М.: Стандартинформ, 2017. — 24 с.

13. ГОСТ Р ЕН 9100-2011 Системы менеджмента качества организаций авиационной, космической и оборонных отраслей промышленности. Требования. — М.: Стандартинформ, 2012. — 62 с.

14. ГОСТ 16504-81 Система государственных испытаний продукции. Испытания и контроль качества продукции. Основные термины и определения. — М.: Стандартинформ, 2011. — 28 с.

15. Прочность. Устойчивость. Колебания. Справочник. В 3 т. / под ред. Биргера И. А., Пановко Я. Г. — М.: Машиностроение, 1968. Т. 1. — 831 с.; Т. 2. — 463 с.; Т. 3. — 568 с.

The influence of manufacturing technology and quality control of power elements of aircraft structures made of polymer composite materials on the selection of design parameters

S. A. SMOTROVA, M. F. GARIFULLIN

Central Aerohydrodynamic Institute named after professor N. E. Zhukovsky, Moscow, Russia

The mechanical characteristics of polymer composite materials (PCM) products are greatly influenced by technological factors. The increased dispersion of strength and rigidity parameters of PCM forces the aviation developers to assign additional strength margin compared to metal structures. This leads to an increase in the weight of the aircraft structure made of PCM, to a deterioration of other operational characteristics, and a decrease in competitiveness. Application of various non-destructive tests of manufactured products, the diagnosis of manufacturing defects and the rejection of structural elements after inspection allows us to increase the quality, achieve the necessary physical and mechanical, first of all, strength characteristics of PCM elements and, on this basis, reduce unnecessary reserves assigned during the design of aircraft structures. The issues of weight reduction of the composite structure were considered for several manufacturing technology variants, and compared with a traditional metal structure.

Keywords: polymer composite materials, aircraft structures, strength characteristics dispersion, manufacturing technology, non-destructive testing, strength reserves.

УДК 666.76:621.78:66.04

Обоснование возможности изготовления футеровки крупногабаритных реакторов специализированных установок для силицирования с герметичными камерами и контейнерами для размещения в них теплоизоляционного материала

В. М. БУШУЕВ, канд. техн. наук; М. В. НИКИТИН

АО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов», г. Пермь, Россия

Проанализирована возможность практической реализации некоторых вариантов конструктивного исполнения футеровки реактора. Все варианты исполнения футеровки направлены на повышение чистоты реакторного объема установок, предназначенных для проведения в них процесса силицирования крупногабаритных изделий из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ).

Ключевые слова: футеровка реактора установок для силицирования, автономные вакуумные системы реактора, герметичные камеры и контейнеры, углерод-углеродный композиционный материал, углеродный теплоизоляционный материал.

Установлено, что чистота реакционного объема в наибольшей степени влияет на процесс силицирования изделий альтернативным жидкофазным методом [1]. Обусловлено это тем, что наличие в реакционном объеме углеродсодержащих газов при сравнительно низкой скорости нагрева силицируемой заготовки приводит к частичной карбидизации частиц нитрида кремния в шликерном покрытии. Ситуация усугубляется в случае, если в качестве прекурсора жидкого кремния используют более активный к углеродсодержащим газам, чем нитрид кремния, кремниевый шликер, что диктует необходимость проведения силицирования крупногабаритных изделий из УУКМ классическим жидкофазным методом в установках с еще более высокой чистотой реакторного объема.

Цель работы — обоснование необходимости и возможности изготовления футеровки крупногабаритных реакторов специализированных установок для силицирования с герметичными камерами и контейнерами для размещения в них теплоизоляционного материала.

Обоснование выбора варианта повышения чистоты объема реактора установки для силицирования

На рис. 1 приведена схема реактора высокотемпературной вакуумной установки, предназна-

ченной для проведения в ней процессов силицирования при температурах до 1850 °С. Реактор установки снабжен футеровкой, выполненной из пористых углеродных материалов.

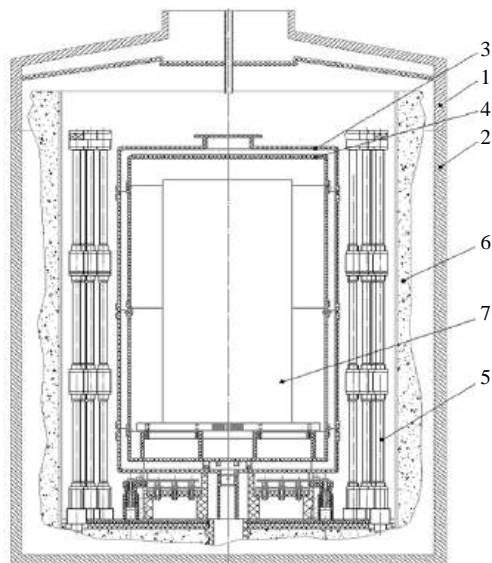


Рис. 1. Схема реактора высокотемпературной вакуумной установки:

- 1 — металлическая крышка; 2 — металлический корпус;
3, 4 — наружная и внутренняя реторты; 5 — нагреватели;
6 — засыпная теплоизоляция; 7 — обрабатываемая заготовка

Известно, что на всем протяжении нагрева силицируемой заготовки до 1800—1850 °С из футеровки крупногабаритных реакторов, выполненной из низкоплотных углеродных материалов, постоянно выделяются углеродсодержащие газы, в основном СО [2]. С ростом температуры их содержание увеличивается. Содержание углеродсодержащих газов в объеме реактора снижают путем его промывки при комнатной температуре такими

Бушуев Вячеслав Максимович, главный специалист.

E-mail: uniikm@yandex.ru

Никитин Михаил Владимирович, инженер-конструктор.

E-mail: mehanik1984@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 28 октября 2019 г.

© Бушуев В. М., Никитин М. В., 2020

инертными газами, как аргон и водород, причем водород наиболее эффективно вытесняет из футеровки адсорбированные ею атмосферные газы [3]. Это не позволяет полностью исключить науглероживание и частичную карбидизацию частиц нитрида кремния (или кремния) в шликерном покрытии. В то же время происходит удорожание продукции из-за большой потребности в сравнительно дорогих газах.

Попытки снижения содержания углеродсодержащих газов в реакторном объеме установки путем создания в ней более глубокого вакуума (10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст.) привели к существенному усложнению как конструкции установки, так и средств ее технического обслуживания. К тому же наличие глубокого вакуума в реакторе при силицировании приемлемо лишь при проведении его альтернативным (или классическим) жидкофазным методом и не приемлемо для силицирования парожидкофазным и комбинированным методами. Обусловлено это двумя обстоятельствами:

- массоперенос паров кремния в объеме реактора осуществляется при этом не диффузионным путем, что присуще только сплошной среде, а лучистым (подобно фотонам света), при котором всякое экранирование приводит к невозможности переноса паров кремния к силицируемой заготовке [4];
- при увеличении глубины вакуума снижается и парциальное давление паров кремния (т. е. их концентрация), вследствие чего затрудняется создание вблизи силицируемой заготовки состояния насыщенных паров кремния, не говоря уже о создании пересыщенного состояния, для реализации которого требуется существенно увеличить разницу между температурой источника паров кремния и силицируемой заготовки. К тому же это приводит к снижению количества конденсата паров кремния.

Исходя из изложенного понятно, что приемлемым вариантом является обеспечение возможности существенного снижения содержания углеродсодержащих газов в объеме реактора без увеличения глубины вакуума. Рассмотрим соответствующие технические решения.

Технические решения, базирующиеся на обеспечении автономного вакуумирования объема реактора и его футеровки. Обоснование возможности их практической реализации

Для обеспечения вакуумирования объема реактора и его футеровки автономными вакуумными системами необходимо исключить сообщение между указанными объемами за счет размещения между ними герметичной перегородки. Последняя

вместе с другими герметичными элементами футеровки и/или водоохлаждаемыми стенками реактора должна образовывать герметичные камеры для вакуумирования их в период проведения силицирования и создания в них атмосферного давления (за счет напуска в них аргона) во время сообщения реактора с атмосферой и в межоперационный период [5]. На рис. 2 приведены варианты конструктивного исполнения футеровки с герметичными камерами.

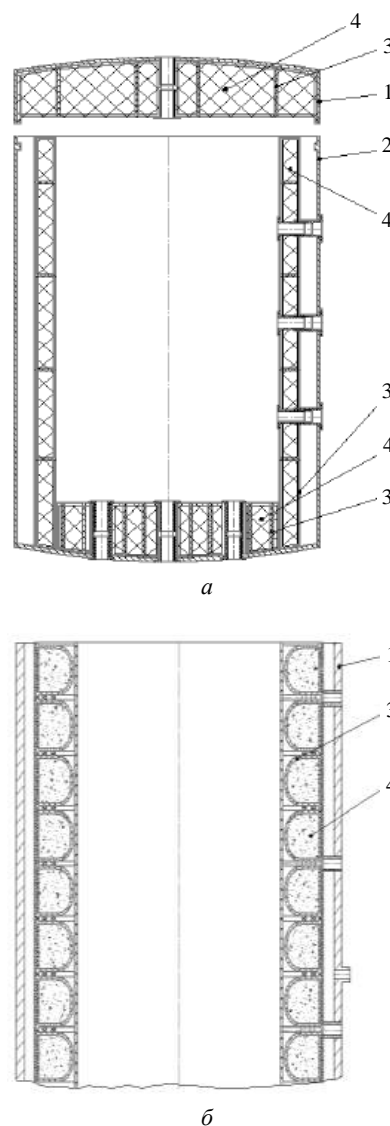


Рис. 2. Варианты конструктивного исполнения футеровки с герметичными камерами (а) и боковой футеровки с герметичными камерами тороидальной формы (б):
1, 2 — металлический корпус крышки и реактора;
3 — герметичные камеры; 4 — теплоизоляция из отходов углеродной ткани

Изготовление герметичных изделий из УУКМ, в том числе крупногабаритных и сложнопрофильных, стало возможным после разработки способа герметизации изделий из УУКМ [6—8] и критериев пригодности различных типов УУКМ к герметизации [9—11].

Технологии изготовления герметичных изделий из УУКМ посвящены работы [10—13]. Технология обеспечивает герметичность изделий толщиной 3—4 мм по керосину до 114 атм и по воздуху до 10—60 атм в зависимости от качества выполнения работ. Герметичность изделию придает герметичное (даже по гелию) газофазное пироуглеродное покрытие, т. е. герметизация носит поверхностный характер. При нарушении целостности герметичного покрытия герметичность изделия теряется.

Для обеспечения работы изделий при высоких температурах при наличии окислительной среды с низким окислительным потенциалом достаточно сформировать на них газофазное карбидокремниевое покрытие.

Для повышения надежности работы изделий авторами [14] предложено формировать герметичное покрытие не только со стороны внутренней и наружной поверхности, но и в середине толщины материала. Разработаны способы и технология изготовления герметичных изделий из углерод-карбидокремниевых материалов (УККМ) [15—24]. Выбору критериев возможности изготовления герметичных изделий из УККМ посвящены работы [15, 18, 19].

Технология изготовления герметичных изделий из УККМ обеспечивает не только поверхностную, но и объемную герметизацию материала изделий [19].

УККМ и карбидокремниевое покрытие имеют сравнительно высокую окислительную стойкость, поэтому изделия из них могут длительно сохранять свою герметичность в окислительных средах с низким окислительным потенциалом (например, в вакууме, но с подсосом в реактор воздуха в ничтожном количестве), а выделение из них СО в рабочий объем реактора происходит в очень малом количестве.

Изготовление герметичных камер из УУКМ предполагает производство цилиндрических оболочек или чаш вместе со втулками, служащими, с одной стороны, для соединения с другими элементами камер, с другой — для выполнения ими таких функций, как обеспечение замера температуры пирометром или обеспечение прохода через них токоподводов нагревателя или подачи газа в реактор и его вакуумирования.

Известно, что наиболее производительным методом насыщения пироуглеродом каркасов крупногабаритных изделий является термоградиентный метод [25, 26]. К тому же он позволяет получить (перед герметизацией) УУКМ более низкой проницаемости за счет его более высокой плотности в сравнении с УУКМ, получаемыми с использованием вакуумного изотермического метода. Однако наличие на изделиях выступающих

за тело основной детали элементов, таких, как втулки и патрубки, делает невозможным его применение.

Разработка в АО "УНИИКМ" технологии изготовления такого типа изделий с использованием способа и устройства для формирования и насыщения пироуглеродом закладных элементов, образующих выступающие части, обеспечила возможность применения термоградиентного метода насыщения пироуглеродом [27]. Изготовление такого типа изделий разработанным способом включает следующие операции:

- формирование тканевых каркасов закладных элементов с отбортовкой, например втулок;
- насыщение их пироуглеродом термоградиентным методом с таким расчетом, чтобы тканевые слои отбортовки остались не насыщенными пироуглеродом;
- механическая обработка цилиндрической части заготовок втулок;
- формирование тканевого каркаса основной детали, например чаши, с установкой втулок в каркас дна чаш, сопровождающейся встраиванием тканевых слоев отбортовки втулок между тканевыми слоями донного участка каркаса чаши; насыщение каркаса чаши пироуглеродом термоградиентным методом; механическая обработка чаши за исключением уже механически обработанных поверхностей закладных втулок.

На рис. 3 приведена схема встраивания закладных втулок в тело каркаса чаши.

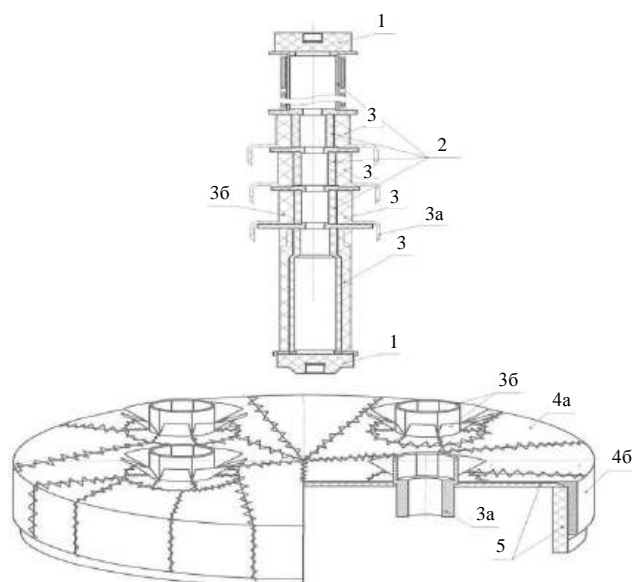


Рис. 3. Схема формирования каркаса поддона с закладными втулками:

1 — башмак; 2 — оправка-нагреватель; 3 — каркасы заготовок; 3а и 3б — насыщенный и ненасыщенный участки каркаса после насыщения пироуглеродом; 4а и 4б — донная и цилиндрическая части каркаса поддона; 5 — формообразующая графитовая оправка

В крупногабаритных по высоте и/или диаметру реакторах входящие в герметичные камеры оболочки, находящиеся в существенно отличающихся по температуре зонах, при выполнении их из одного и того же материала имеют различное удлинение. Это может привести к нарушению целостности герметичных соединительных втулок. Возникшую проблему можно решить несколькими путями: за счет деления одной камеры на несколько камер [28, 29]; выполнения оболочки, находящейся в низкотемпературной зоне, из материала с более высоким коэффициентом линейного термического расширения (КЛТР), чем КЛТР материала внутренней оболочки (например, из металла); снабжения концевых участков оболочки или соединительной втулки в зоне низких температур сильфонами из углепластика на основе эластичной полимерной матрицы, в котором слои армирующей ткани, не прерываясь, переходят из УУКМ в углепластик [30, 31].

Технические решения, базирующиеся на снижении выделения материалом футеровки углеродсодержащих газов.

Обоснование возможности их практической реализации

Рассмотренные технические решения при их практической реализации могли бы обеспечить высокую чистоту реакторного объема, а значит, и реакционного объема, каковым является объем реторты, в которую устанавливают силицируемую заготовку. Однако их практическая реализация является очень затратной. Поэтому авторами рассмотрены и другие технические решения. Одно из них заключается в замене сажи на порошок (или волокно) из таких окислов, как ZrO_2 и TiO_2 . Для предотвращения химического взаимодействия между окислами и парами кремния (или конденсатом паров) перед зоной расположения оксидной теплоизоляции размещают тепловые экраны из УУКМ или УККМ, назначение которых — снизить температуру на зоне до 1000—1200 °С.

Другое техническое решение базируется на размещении сажи или углеродных волокон в герметичных (или по крайней мере малопроницаемых) контейнерах из УУКМ или УККМ, плотно закрываемых крышками из таких же материалов. Футеровка крупногабаритных реакторов в таком случае может быть выполнена из отдельных блоков контейнеров. Недостаток такой конструкции футеровки — необходимость изготовления большого количества контейнеров, что затратно.

Существенно снизить затраты на изготовление изделия можно за счет придания низкоплотному углеродному теплоизоляционному материалу высокой плотности в поверхностных слоях (т. е.

формирование на поверхности теплоизоляционного материала "корочки", выполняющей функцию контейнера). При этом отпадает необходимость в применении формообразующих оправок для формирования каркасов наружной оболочки, дна и крышки контейнера и их насыщения пироуглеродом. Достаточно лишь иметь формообразующую оправку для формирования каркаса футеровки в целом и насыщения его пироуглеродом вакуумным изотермическим методом. При этом отпадает также необходимость в большом объеме механической обработки для подгонки контейнеров друг к другу.

Технология изготовления футеровки в соответствии с рассматриваемым техническим решением включает следующие операции:

- формирование каркаса футеровки (или ее отдельных блоков) на перфорированной графитовой формообразующей оправке;
- частичное насыщение каркаса пироуглеродом вакуумным изотермическим методом;
- заполнение поверхностных пор материала шликерной композицией на основе мелкодисперсного графитового порошка и 4—8 %-го раствора поливинилового спирта (ПВС) в воде с последующим формированием шликерного покрытия толщиной 0,5—1,0 мм на основе этой же композиции;
- провяжку частиц графита в порах материала и в шликерном покрытии пироуглеродом с последующим осаждением герметичного пироуглеродного покрытия.

При изготовлении футеровки структуру каркаса и режимные параметры выбирают, исходя из придания ей высоких теплоизоляционных свойств, герметичности материала поверхностных слоев, а также придания прочности, исключающей деформацию герметичного покрытия в процессе эксплуатации при перепаде давления в 1 атм.

Так, для соблюдения критериев пригодности УУКМ к герметизации каркас выполняют из низкомодульных ЭКС-ГЦ-углеродных волокон марки Урал [9]. Для придания высоких теплоизоляционных свойств материалу футеровки каркасу придают иглопробивную структуру плотностью 0,15—0,2 г/см³ из дискретных по длине и фрагментированных по толщине углеродных волокон [32]. Благодаря низкой плотности материал каркаса имеет низкую теплопроводность в интервале температур 20—1000 °С (0,02 Вт/(м·К)). В более высокотемпературном интервале из-за передачи тепла излучением теплопроводность каркаса увеличивается. Для снижения передачи тепла излучением при формировании каркаса иглопробивной структуры в него на соответствующих высокой температуре участках можно заложить слои графитовой фольги.

Для придания футеровке прочности, исключая деформацию ее наружных слоев ("корочки") и герметичного пироуглеродного (или карбидокремниевое) покрытия, в теле каркаса в радиальном направлении могут быть смонтированы силовые элементы в виде пластин из УУКМ.

Для сохранения материалом футеровки высоких теплоизолирующих свойств на стадии насыщения его пироуглеродом уплотнению подвергаются лишь поверхностные слои (с образованием поверхностной "корочки"), в то время как основная часть каркаса по его толщине остается практически в исходном состоянии. Для этого задают сравнительно "жесткий" и короткий по времени режим частичного насыщения пироуглеродом вакуумным изотермическим методом (с выдержкой при температуре 1040—1050 °С в течение ~ 60—90 ч), после чего поверхностные поры материала заполняют шликерной композицией и формируют шликерное покрытие. Исключению (или по крайней мере затруднению) доступа углеродсодержащего газа в глубинные слои каркаса способствуют как высокая температура (что приводит к разложению существенного количества газа в поверхностных слоях каркаса), так и изготовление его наружных слоев из более плотного материала (из ткани, плотность каркаса, изготовленного из этой ткани, составляет ~ 0,6—0,65 г/см³), а также введение в структуру каркаса слоев графитовой фольги. Затем в едином технологическом процессе проводят насыщение пироуглеродом поверхностных слоев материала с последующим осаждением пироуглеродного покрытия при температуре 940—980 °С в течение 180—360 ч. Благодаря малым размерам поверхностных пор материала в сравнении с порами его глубинных слоев и расходу углеродсодержащего газа при насыщении поверхностных слоев материала практически исключается доступ углеродсодержащего газа в глубинные слои материала, в результате чего сохраняется его низкая плотность, а значит, низкая теплопроводность.

При изготовлении футеровки предлагаемым способом существенно снижаются цикл и затраты в сравнении с другими вариантами ее конструктивного исполнения. К тому же простота способа и отсутствие необходимости в сложном оснащении позволяют в любое время начать изготовление футеровки рассматриваемой конструкции.

Что касается обеспечения длительной эксплуатации футеровки в натуральных условиях, то понятно, что со временем герметичное пироуглеродное покрытие окислится и поверхностные слои материала футеровки потеряют герметичность. Однако следует отметить, что герметичность их может быть восстановлена за счет повторного формиро-

вания герметичного покрытия. Для увеличения длительности эксплуатации целесообразно также вместо пироуглеродного покрытия использовать карбидокремниевое покрытие.

Заключение

Показана принципиальная возможность создания в футеровке реактора герметичных камер (для заполнения их теплоизоляционным материалом), обеспечивающих вакуумирование футеровки автономной вакуумной системой. Реализация на практике такого конструктивного исполнения футеровки реактора позволит существенно повысить чистоту реакционного объема. Однако она очень затратна.

Показана принципиальная возможность повышения чистоты реакторного объема за счет частичной замены углеродного материала на оксидные материалы, а также за счет исключения (или по крайней мере существенного снижения) адсорбции углеродным теплоизоляционным материалом атмосферных газов в межоперационный период путем размещения его в герметичных контейнерах. Это позволит упростить практическую реализацию предложенных технических решений, а также снизить затраты.

Наиболее простым в реализации и менее затратным является конструктивное исполнение, в соответствии с которым роль герметичного контейнера играют поверхностные слои теплоизоляционного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бушуев М. В., Бушуев В. М. и др. Исследование процесса силицирования УУКМ комбинированным методом при различных давлениях в реакторе: мат. IX Всеросс. конф. "Новые материалы". — М.: РАН, 2012. Т. 2. С. 31—37.
2. Мармер Э. Н. Углеграфитовые материалы. Справочник. — М.: Металлургия, 1973. — 136 с.
3. Чередниченко В. С. Дистилляционные электропечи. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. — 183 с.
4. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники / Пер. с англ. / под ред. Меньшикова М. И. — М.: Мир, 1964. — 715 с.
5. Бушуев В. М., Бушуев В. М., Никитин М. В., Киселев П. А. Способ металлизации крупногабаритных заготовок в реакторе установки для объемного металлизации, конструкция реактора и способ его изготовления. Патент РФ № 2665646. Заявл. 26.12.2016. Оpubл. 03.09.2018.
6. Бушуев В. М., Осоргин Ю. К. Способ обработки пористых изделий. Патент РФ № 2006493. Заявл. 14.08.1992. Оpubл. 30.01.1994.
7. Бушуев В. М., Удинцев П. Г. Способ герметизации изделий из углеграфитовых материалов. Патент РФ № 2186726. Заявл. 26.11.2001. Оpubл. 10.08.2002.
8. Синани И. Л., Бушуев В. М. Технология изготовления герметичных конструкций на основе УУКМ: мат. IX Всеросс. конф. "Новые материалы", 2012. Т. 2. С. 8—17.
9. Бушуев В. М. Технологические основы изготовления герметичных конструкций из УУКМ: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. — Пермь, 2011. — 17 с.

10. Синани И. Л., Бушуев В. М. и др. Способ герметизации изделий из углеграфитовых материалов. Патент РФ № 2457176. Заявл. 24.12.2010. Оpubл. 27.07.2012.
11. Бушуев В. М., Щурик А. Г., Самарин А. В. Разработка перспективных технологических процессов изготовления из УУКМ герметичных к расплавам солей и металлов тиглей различной конструкции и назначения // Перспективные материалы. 2008. Вып. 9. С. 71—76.
12. Бушуев В. М., Синани И. Л., Хохлявин Н. А. Разработка эффективной технологии изготовления герметичных к расплаву и парам кремния реторт, применяемых в процессе парофазного силицирования // Перспективные материалы. 2010. Вып. 9. С. 105—110.
13. Синани И. Л., Бушуев В. М. Разработка технологических процессов изготовления герметичных углерод-углеродных композиционных материалов типа "Углекон" // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 7. С. 18—22.
14. Синани И. Л., Бушуев В. М. Способ изготовления герметичных изделий из углерод-углеродного композиционного материала. Патент RU № 2497750. Заявл. 10.07.2012. Оpubл. 10.11.2013.
15. Бушуев В. М., Щурик А. Г., Бушуев М. В., Воробьев А. С. Исследование процесса силицирования применительно к задаче герметизации изделий из УУКМ и графита // Перспективные материалы. 2008. Вып. 9. С. 50—54.
16. Бушуев В. М., Ларькова Е. В., Воробьев А. С. Исследование процесса парофазного силицирования применительно к получению противоокислительных покрытий из углерод-углеродных композиционных материалов. Карбидокремниевые покрытия с силицидной связкой. Перспективные материалы, 2008. Вып. 9. С. 38—42.
17. Бушуев В. М., Синани И. Л., Бутузов С. Е. Перспективы использования процесса силицирования при изготовлении крупногабаритных герметичных конструкций из углерод-карбидокремниевых материалов // Изв. вузов. Сер. "Химия и химическая технология". 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 63—66.
18. Бушуев В. М., Гордеева А. В., Чунаев В. Ю., Синани И. Л. Выбор критериев возможности получения герметичных изделий из углерод-карбидокремниевых материалов: мат. Всеросс. симпозиума "Механика и процессы управления". 2012. Т. 1. — 21 с.
19. Синани И. Л., Бушуев В. М., Бушуев М. В. Способ изготовления герметичных изделий из углерод-углеродного или углерод-карбидокремниевых материалов. Патент РФ № 2471707. Заявл. 20.01.2011. Оpubл. 10.01.2013.
20. Синани И. Л., Бушуев В. М., Бутузов С. Е. Способ изготовления герметичных изделий из углерод-карбидокремниевых материалов. Патент РФ № 2480433. Заявл. 08.07.2011. Оpubл. 27.04.2013.
21. Бушуев В. М., Чунаев В. Ю., Бушуев М. В., Оболенский Д. С. Способ изготовления герметичных изделий из углерод-карбидокремниевых материалов. Патент RU № 2543242. Заявл. 11.12.2012. Оpubл. 27.02.2015.
22. Бушуев В. М., Бушуев М. В., Трубин Ф. В. Герметичное изделие для работы под избыточным давлением. Патент РФ № 2559407. Заявл. 30.07.2014. Оpubл. 10.08.2015.
23. Бушуев В. М., Бушуев М. В., Трубин Ф. В., Никитин С. М. Способ изготовления герметичных изделий из углерод-карбидокремниевых композиционных материалов. Патент РФ № 2559248. Заявл. 30.07.2014. Оpubл. 10.08.2015.
24. Синани И. Л., Бушуев В. М., Бушуев М. В. Способ изготовления герметичных изделий из термостойкого композиционного материала. Патент РФ № 2552545. Заявл. 01.08.2013. Оpubл. 10.06.2015.
25. Гурий В. А., Зеленский В. Ф. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов: "Вопросы атомной науки и техники". — Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999. С. 13—31.
26. Гурий В. А., Гурий И. В., Фурсов С. Г. Исследование газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиального движения зоны пиролиза: "Вопросы атомной науки и техники". — Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999. С. 32—45.
27. Бушуев В. М., Синани И. Л., Хохлявин Н. А. Корпусная или внутренняя деталь аппарата, снабженная выступающими частями, способ ее изготовления и устройство для формирования и насыщения пироуглеродом каркасов закладных элементов, образующих выступающие части. Патент РФ № 2515878. Заявл. 11.07.2012. Оpubл. 20.05.2014.
28. Бушуев В. М., Бушуев М. В., Никитин М. В. Реактор установки для металлизации заготовок. Патент РФ № 2656320. Заявл. 26.12.2016. Оpubл. 04.06.2018.
29. Бушуев В. М., Бушуев М. В., Никитин М. В. Высокотемпературный реактор установки для металлизации заготовок. Патент РФ № 2665646. Заявл. 26.12.2016. Оpubл. 03.09.2018.
30. Бушуев В. М., Никитин М. В. Полное замкнутой формы герметичное изделие интегральной конструкции, соединительный элемент для интегральной конструкции, способы их изготовления и футеровка реактора вакуумной высокотемпературной установки, содержащая указанное герметичное изделие. Заявка на изобретение № 2018129483. Заявл. 13.08.2018.
31. Бушуев В. М., Никитин М. В. Соединительный элемент полого герметичного изделия интегральной конструкции и способ его изготовления. Патент РФ № 2702564. Заявл. 13.08.2018. Оpubл. 08.10.2019.
32. Чунаев В. Ю., Судюков П. А., Кайсина Т. В., Журавлева Л. В. Волокнистый материал объемной структуры из дискретных фрагментированных углеродных волокон, способ его изготовления и устройство для осуществления способа. Патент РФ № 2678288. Заявл. 10.01.2018. Оpubл. 24.01.2019.

Possibility substantiation of lining manufacturing for large-sized reactors of specialized siliconizing facilities with hermetically sealed chambers and containers for placing in them thermal insulation material

V. M. BUSHUYEV, M. V. NIKITIN

JSC Ural Scientific Research Institute of Composite Materials, Perm, Russia

Possibility of some design alternates of reactor lining was analyzed. All variants are designed to improve the purity of reactor volume of the facilities dedicated for siliconizing of large-sized products made of carbon-carbon composites.

Keywords: lining of siliconizing facility reactor, autonomic vacuum system of reactor, hermetically sealed chambers and containers, carbon-carbon composite, carbon thermal insulation material.

Перспективные материалы теплозащитных покрытий для деталей авиационных газотурбинных двигателей (Обзор)

Т. В. СМЫШЛЯЕВА, канд. техн. наук
АО «ОДК-Авиадвигатель», г. Пермь, Россия

С. Е. ПОРОЗОВА, д-р техн. наук
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия

Д. А. МАКСИМОВ
АО «ОДК-Пермские моторы», г. Пермь, Россия

Рассмотрены разработки в области теплозащитных покрытий (ТЗП) для лопаток и других деталей газотурбинных двигателей (ГТД). Показано, что общей тенденцией в конструировании новых ТЗП является использование двухслойных или градиентных керамических систем на основе оксидов редкоземельных элементов. Внутренним слоем в случае многослойных покрытий обычно является диоксид циркония, частично стабилизированный Y_2O_3 . В качестве основного критерия применимости покрытий приняты результаты термоциклических испытаний. Установлено, что среди рассмотренных ТЗП наиболее высокие характеристики имеют покрытия с цирконатом лантана, гафния и гексаалюминатом лантана.

Ключевые слова: теплозащитные покрытия, оксиды, редкоземельные элементы, цирконаты, термоциклирование, газотурбинные двигатели.

Необходимость повышения тепловой эффективности новых двигателей требует значительного повышения температуры на входе турбины.

Основными направлениями, отвечающими требованиям повышения эффективности без значительных потерь характеристик двигателя, являются:

- улучшение теплостойкости суперсплавов на $\sim 80\text{—}85\text{ }^\circ\text{C}$;
- разработка ТЗП, обеспечивающих термобарьерные свойства, эквивалентные $\sim 165\text{—}170\text{ }^\circ\text{C}$.

В агрессивной газовой среде компоненты газовой турбины работают в интервале температур от -60 до $+1500\text{ }^\circ\text{C}$. За счет применения новых ТЗП температура эксплуатации турбинных лопаток может быть повышена на $70\text{—}150\text{ }^\circ\text{C}$ [1—5].

ТЗП — это системы, состоящие из внутреннего устойчивого к коррозии антиокислительного слоя (соединительного покрытия) и изолирующего внешнего керамического слоя (рис. 1).

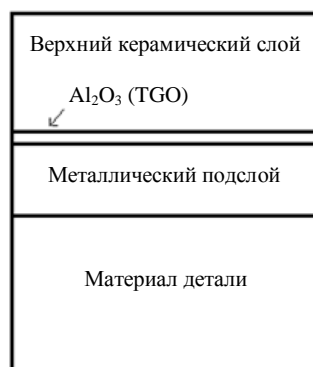


Рис. 1. Схема строения теплозащитного покрытия

Соединительное покрытие, во-первых, защищает металл от доступа горячих газов и их взаимодействия с материалом, во-вторых, служит промежуточным слоем, способствующим улучшению адгезии между металлом и керамическим верхним покрытием [1]. ТЗП-системы имеют термически выращенный слой оксидов (TGO) на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который обычно формируется перед осаждением керамического слоя ТЗП, полученного электронно-лучевым физическим осаждением из паровой фазы (electron-beam physical vapor deposition) EB-PVD [4—6]. Рост TGO до толщины $8\text{—}10\text{ мкм}$ в условиях эксплуатации приводит к отслаиванию ТЗП [4, 7], что ограничивает его работоспособность.

Цель работы — обзор материалов для теплозащитных покрытий, устойчивых к термоциклированию.

Смышляева Татьяна Васильевна, инженер-технолог.

E-mail: smyshlyeva-tv@avid.ru

Порозова Светлана Евгеньевна, доцент, профессор кафедры "Механика композиционных материалов и конструкций".

E-mail: sw.porozova@yandex.ru

Максимов Дмитрий Аркадьевич, главный сварщик.

E-mail: Maksimov-DA@pmz.ru

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2019 г.

© Смышляева Т. В., Порозова С. Е., Максимов Д. А., 2020

ванию при высоких температурах, для деталей авиационных газотурбинных двигателей.

Структура и свойства керамических покрытий

Верхнее керамическое покрытие, как правило, состоит из диоксида циркония, стабилизированного 6—8 масс. % Y_2O_3 (YSZ). Исключительным свойством данной композиции является эффект упрочнения при нагружении. Он обусловлен наличием в керамике метастабильной T' -фазы (тетрагональной), которая при нагружении испытывает фазовый переход, сопровождающийся увеличением ее объема (на 4—5 %) и появлением сжимающих напряжений. Сжимающие напряжения снижают локальные интенсивности напряжений в зоне трещины, что увеличивает эффективное упрочнение керамики [7, 8]. Однако при длительной эксплуатации при повышенных температурах метастабильная T' -фаза распадается на высоко- и низкоиттриевую фазы. Позже при охлаждении она трансформируется в моноклинную фазу. Фазовый переход связан с объемными изменениями и высоким риском повреждения покрытия, что приводит к снижению длительной стойкости при термоциклировании [9]. Верхний предел использования YSZ-покрытий составляет 1200 °С. Помимо ограниченной фазовой устойчивости спекание снижает высокотемпературную работоспособность (рост теплопроводности) и приводит к потере размерного соответствия ТЗП основному сплаву и связующему покрытию при деформации, что приводит к более раннему разрушению [3].

Повышение эффективности авиационных двигателей и энергетических установок связывают с разработкой новых керамических теплозащитных материалов, превосходящих по функциональным свойствам YSZ. Применительно к новым двигателям и энергетическим установкам температура на

внешней стороне покрытий может достигать 1300—1500 °С, а количество термоциклов должно составлять >10 000 [3, 10]. Критерием пригодности покрытия является устойчивость к термоциклическим испытаниям. На основании исследования поведения ТЗП из стандартного YSZ сформулированы требования к материалам ТЗП нового поколения [10]:

- температура плавления более 2000 °С;
- отсутствие фазовых переходов вплоть до температуры эксплуатации;
- низкие теплопроводность и коэффициент линейного термического расширения (КЛТР), сопоставимый с КЛТР никелевых сплавов;
- низкие анионная проводимость и скорость спекания и т. д.

С учетом этих требований проводится поиск соединений для применения в качестве верхнего слоя покрытия. ТЗП наносят методом APS (атмосферного плазменного напыления) или методом EB-PVD [1—3]. Характеристики покрытий приведены в табл. 1.

Регулирование теплопроводности керамических покрытий в известных пределах может быть достигнуто созданием пористой структуры в керамическом слое технологическими приемами. Для получения достаточной меж- и внутрисклонной пористости требуется вращение детали в процессе EB-PVD. Объем пор должен составлять 10—20 % с точки зрения деформационного соответствия покрытия и подложки и достижения минимальной теплопроводности, так как низкий процент пористости ведет к более высокой теплопроводности и меньшему деформационному соответствию металлу и ТЗП [2]. Пористость ТЗП APS YSZ после отжига при 1400 °С в течение 1,5 ч снижается с 6 до 4 %. Соответственно возрастают теплофизические характеристики — температуропроводность (от $2,3 \cdot 10^{-7}$ до $6,5 \cdot 10^{-7}$ м²/с) и теплопроводность [11].

Таблица 1

Характеристики YSZ-покрытий, нанесенных различными способами [1—3]

Свойства	Способ нанесения покрытия	
	Плазменное напыление на воздухе (APS)	Электронно-лучевое физическое осаждение из паровой фазы (EB-PVD)
Структура	Слоистая прилегающая параллельная поверхности подложки	Столбчатая, направление столбцов перпендикулярно поверхности подложки
Оптимальная пористость, %	10—20	Зависит от условий получения меж- и внутрисклонной пористости
Сопrotивление скалыванию	—	В 8—10 раз выше, чем у покрытий, полученных методом APS
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,8—1,0	1,5—1,9
Модуль Юнга, ГПа	146	210—250

Покрyтия, нанесенные методом EB-PVD, используются главным образом в авиационных двигателях для лопаток с высоким термомеханическим нагружением. По сравнению с процессом EB-PVD процесс APS обеспечивает получение более высоких показателей по прочности при эксплуатации и экономической жизнеспособности, поэтому большинство ТЗП разрабатывают для этого процесса. Покрyтие APS наносят на типичные неподвижные детали, как корпус камеры сгорания и сопловые лопатки. Покрyтие лопаток в стационарных газовых турбинах также часто получают термическим напылением.

По жаростойкости в окислительной атмосфере оксидная керамика наиболее устойчива. Анализ данных по свойствам соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония показывает, что по химической стойкости, низкой

теплопроводности, термической стабильности и другим характеристикам материалы на основе этих соединений могут рассматриваться как альтернатива керамики YSZ. Высокая практическая значимость этих материалов обеспечивается отсутствием фазовых переходов в широком температурном интервале [12].

Оксиды элементов, которые нашли применение в ТЗП, в основном принадлежат к следующим группам периодической таблицы Менделеева: IIIB (редкоземельные элементы, PЗЭ); IVB (Ti, Zr и Hf); IIIA (Al); IVA (Si). PЗ-оксиды являются перспективными материалами для ТЗП вследствие их низкой теплопроводности, высокого КЛТР, химической инертности. В табл. 2 показаны теплофизические и механические характеристики оксидов и их комплексных соединений, а также жаростойкого сплава (материал детали), подслоя и вырощенного слоя оксидов.

Таблица 2

Теплофизические и механические свойства ТЗП-материалов, YSZ, промежуточного слоя и основного никелевого сплава [3, 4]

Материал	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	КЛТР α (30—1000 $^\circ\text{C}$), $10^{-6}/\text{K}$	Теплопроводность λ (1000 $^\circ\text{C}$), Вт/(м·К)	Модуль Юнга, ГПа	Трещиностойкость K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
ZrO ₂	2700	15,3 (1273 K)	2,17	21(1100 $^\circ\text{C}$)	
YSZ	2680	11,5	2,12	210 ± 10	1—2
3 YSZ	2700	11,5 _[1000 $^\circ\text{C}$]	2,12		
8 YSZ (плазма)		10,7		40(0 $^\circ\text{C}$)	
5 масс. % Ca + ZrO ₂	2283	9,91		30(0 $^\circ\text{C}$)	
Al ₂ O ₃	2150	9,6	5,8	30(0 $^\circ\text{C}$)	
Al ₂ O ₃ (TGO)		8		360(0 $^\circ\text{C}$)	
CeO ₂	2600	13	2,77	172(0 $^\circ\text{C}$)	
Пироксиды					
La ₂ Zr ₂ O ₇	2300	9,1	1,56	175	
Gd ₂ Zr ₂ O ₇		10,4	1,6 _[800 $^\circ\text{C}$]		
Кластер ТЗП		11,5—13,5	1,7—2,0		
Гексаалюминаты					
LaMgAl ₁₁ O ₁₉		9,5—10,1	2,7—1,7	130 ± 11	3,7
GdMgAl ₁₁ O ₁₉		9,6	2,6		
Gd _{0,7} Yb _{0,3} MgAl ₁₁ O ₁₉		9,6	1,9		
LaLiAl ₁₁ O _{18,5}		10	3,8		
Перовскиты цирконаты					
BaZrO ₃	2690	7,9—8,1	3,42	181 ± 11	
SrZrO ₃	2800	10,9	2,3	170 ± 4	1,5 ± 0,1
CaZrO ₃	2550	8,4—8,9	2,0		
Комплексные формы					
Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	3100	10,9	2,71	186 ± 2	~0,7
La(Al _{1/4} Mg _{1/2} Ta _{1/4})O ₃		9,7	1,82	174 ± 2	~0,6
BaLa ₂ Ti ₃ O ₁₀		10—13 _[200—1200 $^\circ\text{C}$]	0,7 _[1200 $^\circ\text{C}$]		
La ₂ Zr ₂ O ₇ /LaPO ₄		9,97—10,1 _[1000 $^\circ\text{C}$]	1,54		
NiCoCrAlY (подслой)		17,5		86	
IN737 сплав под ТЗП		16		197 (20 $^\circ\text{C}$)	

Промежуточный слой представляет собой металлургическое покрытие. Это или диффузионно полученный алюминид, такой как алюминид платины, или поверхностное покрытие состава NiCoCrAlY , подходящего частично к составу сплава.

В качестве новых керамических термобарьерных покрытий, превосходящих по свойствам YSZ-материал, широко исследованы материалы на основе ZrO_2 , стабилизированного оксидами P3M, со структурой пироклора, перовскитные оксиды и алюминаты. При температуре эксплуатации свыше 1300°C ТЗП-материалы со структурой пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ имеют особо низкую теплопроводность по сравнению с YSZ. Наибольший интерес представляют цирконаты и гафнаты редкоземельных металлов со структурой пироклора, поскольку они обладают термической стабильностью вплоть до температуры плавления ($\sim 2300^\circ\text{C}$) [12], крайне низкой теплопроводностью ($1,6 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$), коррозионной стойкостью и практически не подвержены спеканию при температуре эксплуатации (см. табл. 2) [3].

Обширные исследования высокотемпературных составов для применения в ТЗП проведены для пироклора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) вследствие высоких теплофизических свойств компактного материала $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ по сравнению со стандартными YSZ: высокой тепловой стабильностью вплоть до 2000°C , низкой теплопроводностью ($1,56 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) и низкой спекаемостью. Коэффициент линейного термического расширения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ может быть увеличен путем добавления в покрытие определенных редкоземельных элементов. Использование покрытия LZ для работы в высокотемпературных условиях зависит от степени приближения его КЛТР к значениям коэффициента материала YSZ. Однако однослойные покрытия LZ показывают более низкие термоциклические характеристики, чем обычные YSZ. Поэтому покрытия легируют другими P3Э, например CeO_2 из-за его высокого КЛТР ($\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), способствующего росту коэффициента в комплексных покрытиях. Некоторые соединения на основе гафния ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) и церия ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})_2\text{O}_7$) также опробованы в качестве ТЗП.

Соединительные слои в ТЗП состоят в основном из интерметаллидов. Для них характерны промежуточное значение КЛТР между сплавом и керамикой и умеренная пластичность. Ограничением в долговременной работе ТЗП являются образование и рост слоя оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TGO) (см. рис. 1). Оксид алюминия имеет высокий модуль Юнга. Из условий совместной деформации для композитов [13] прилегающие слои не должны значительно отличаться по модулю упругости, а также иметь близкие значения КЛТР. Это

означает дополнительное условие совместимости керамического ТЗП с оксидом алюминия. Рост TGO контролируется в большей степени поступлением анионов кислорода изнутри, чем внешней диффузией катионов [2]. Во время высокотемпературной выдержки кислород из горячего газа, проникая через соединенные поры или диффундируя по кристаллической решетке в керамическом слое, взаимодействует с алюминием из промежуточного слоя и формирует TGO. Слой оксида алюминия с очень высоким модулем упругости (360 ГПа) подвергается циклическим тепловым напряжениям в течение каждого запуска газовой турбины из-за большого несовпадения КЛТР Al_2O_3 ($8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) и соединяющего покрытия (обычно $17 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$). В случае, если толщина покрытия увеличивается, напряжения приводят к образованию в покрытиях трещин. При толщине TGO 8–10 мкм происходит отслаивание ТЗП.

Двухслойные керамические ТЗП

По сравнению со стандартными YSZ пироклор $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) обладает высокой фазовой стабильностью вплоть до 2000°C , низкой теплопроводностью ($1,56 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) и низкой спекаемостью. Его недостатком является относительно низкий КЛТР ($\sim 9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) по сравнению с коэффициентом YSZ ($(10\text{—}11) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), что приводит к более высоким термическим напряжениям из-за несоответствия коэффициентов линейного термического расширения. В этом случае предпочтителен $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, имеющий наибольший ТКЛР ($11 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$; табл. 2).

Так как подложка основного материала и соединительное покрытие имеют относительно более высокий КЛТР ($\sim 15 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), чем верхний керамический слой, в процессе эксплуатации трещины могут беспрепятственно расти из-за напряжений, возникающих в ТЗП вблизи соединительного покрытия. Использование двухслойной системы с внутренним слоем YSZ и внешним из материалов со структурой пироклора позволило значительно увеличить длительность эксплуатации при термоциклических испытаниях на стенде. В двухслойной структуре YSZ обеспечивает хорошую вязкость вблизи связующего слоя, в то время как пироклорный материал, расположенный сверху, способствует получению низкой спекаемости и высокой термической стабильности. Двухслойные структуры пироклор/YSZ позволяют получить покрытие, высокотемпературные свойства которого значительно лучше, чем у однослойного покрытия YSZ. Ожидается, что они улучшат тепловые характеристики газовых турбин при эксплуатации.

На рис. 2 показаны результаты испытаний на горелочной оснастке различных новых систем ТЗП с промежуточным слоем NiCoCrAlY на основном материале IN738.

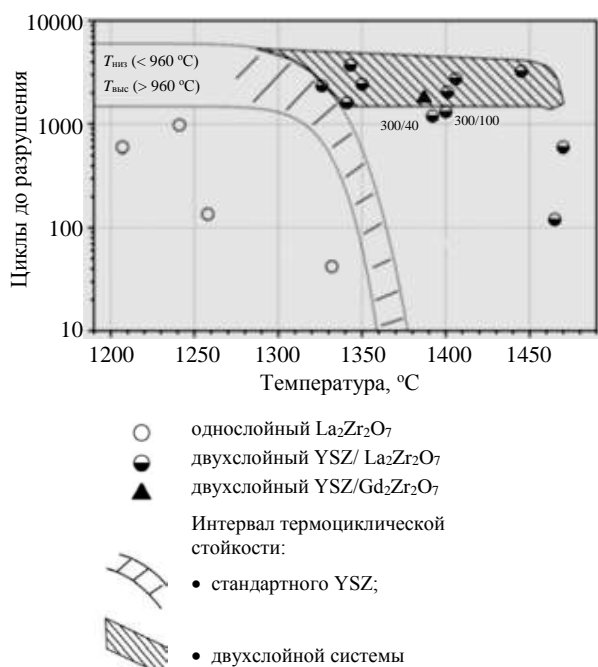


Рис. 2. Зависимость термоциклической стойкости систем различных ТЗП

В циклических условиях (5 мин нагрев, 2 мин охлаждение) в однослойном покрытии YSZ с низкой пористостью (около 12 %) наблюдается резкое снижение жизнеспособности при температурах свыше 1350 °C. Однослойные системы новых ТЗП показывают еще более низкие характеристики. Двухслойные системы, приготовленные на основе порошка La₂Zr₂O₇, полученного сухим распылением, имеют более высокие характеристики. Высокотемпературная способность этих систем возрастает более чем на 100 К. Циклические испытания систем с различными порошками выявили хорошую длительную стойкость двухслойных керамических покрытий.

Многие покрытия из пироксидных материалов достаточно просто изготовить термическими методами напыления, но несколько недостатков они все же имеют. Один из них — потеря компонентов при осаждении. Например, потеря La₂O₃ при напылении La₂Zr₂O₇ приводит к появлению загрязняющей фазы нестабилизированного ZrO₂, которая может ухудшить свойства покрытий. Эта проблема была частично решена авторами в ранней работе [14], где состав La₂Zr₂O₇ был стабилизирован добавлением Y₂O₃.

Отсутствие взаимодействия YSZ и La₂Zr₂O₇ при температурах 1250 °C характеризует их химическую применимость для изготовления двухслой-

ных ТЗП-систем. При повышенных температурах имеют место реакции пироксидного материала с оксидом алюминия (слой TGO). Однако эта проблема также решается за счет использования двухслойной структуры покрытия.

В работе [15] исследованы однослойные покрытия с цирконатом лантана и двухслойные с цирконатом лантана и цирконатом лантана с добавками оксида церия. Установлено, что минимальная теплопроводность покрытия соответствует соотношению Zr/Ce 0,7/0,3, термоциклические свойства двухслойного покрытия при 1250 °C выше на 50—70 %, чем у однослойного. Механизм разрушения покрытий в данной системе заключается в несовпадении ТКЛР верхнего и нижнего слоев материала покрытий.

Характерные реакции с коррозионными разновидностями в некоторых случаях могут оказать положительное воздействие, например приостановить так называемую CMAS (кальций-магний-алюмин-силикатную) атаку — проникновение вулканического пепла в покрытие. Впервые этот тип повреждений наблюдался в двигателях самолетов, работающих при высоких температурах. Мелкие осколки из CMAS, поступающие в двигатель с входящим воздухом, осаждаются на поверхности ТЗП. При высокой температуре поверхности они становятся жидкими и могут инфильтроваться в покрытие. Во время охлаждения они отверждаются и снижают размерное соответствие покрытия при деформировании. Некоторые пироксиды, такие как Gd₂Zr₂O₇, могут взаимодействовать с силикатами, приводя к кристаллизации и ранней остановке проникновения CMAS. Они более устойчивы к CMAS, чем YSZ [3].

Легирование цирконата лантана. В работе [16] исследованы экспериментальные La₂Zr₂O₇-покрытия, стабилизированные РЗ-оксидами (CeO₂, La₂Ce₂O₇, Ce₂Zr₂O₇). Составы были нанесены методом EB-PVD. В качестве подложки использовали никелевые суперсплавы (30×10×1,5 мм). Химический состав суперсплава на никелевой основе: 12,5 % Co; 6,3 % W; 5,7 % Ta; 6,3 % Al; 2,2 % Re; 5,8 % Cr; 1,3 % Mo; 0,05 % C; остальное — никель. Соединительный подслой имел химический состав: 12 % Co; 20,0 % Cr; 10 % Al; 0,3 % Y; 0,2 % Hf; остальное — никель. Толщина NiCoCrAlY-Hf-покрытия составила (50 ± 10 мкм).

Образцы подвергали термоциклированию при 1100 °C в течение 55 мин с последующим пятиминутным охлаждением на воздухе (этот процесс считается одним циклом). Дополнительно проводили пятиминутные термошоковые испытания при 1100 °C с последующим охлаждением на воздухе. Испытания повторяли до тех пор, пока не отслоятся 10 % керамических покрытий. Среднее значе-

ние, полученное на пяти образцах, считалось термоциклическим временем жизни покрытий.

Устойчивость покрытий $\text{CeO}_2\text{—La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (C—LZ), $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7\text{—La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LC—LZ) и $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{—La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (CZ—LZ) определена при термоциклировании в одних и тех же условиях. Результаты термоциклических испытаний легированных покрытий и нелегированного покрытия $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) показали, что покрытие CZ—LZ выдерживает большее число циклов (395 циклов) по сравнению с LZ-покрытием (47 циклов), с C—LZ-покрытием (81 цикл) и с LC—LZ-покрытием (101 цикл). При термошоковом испытании состав CZ—LZ также имеет наиболее высокую термоциклическую стойкость (~2201 цикл).

Установлено, что покрытие $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со стабилизирующим $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ имеет наименьшую скорость термического роста оксидов (TGO) и наивысшее время выдержки при термоциклировании. Теплопроводность покрытия в интервале температур 20—1200 °C изменялась от 0,80 до 0,44 Вт/(м·К). Исследование фазового состава покрытий показало, что покрытие C—LZ состоит из CeO_2 (кубическая структура) и LZ (структура пироклора), структура LC—LZ является смесью пироклора и неупорядоченного флюорита, а CZ—LZ представляет собой пироклор $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с добавками $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Оптимальный состав CZ—LZ выявлен по результатам термоциклирования.

Стабилизирующий эффект кубической структуры ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) позволяет обеспечить высокие тепловые характеристики покрытия CZ—LZ. Он может быть вызван двумя причинами:

- введением кубической структуры ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), приводящей к преимущественно ориентационному росту покрытий, которые выстраивают кристаллическую поверхность в плоскости решетки (400). Преимущественная ориентация структуры покрытий может усилить фонон-фононное рассеяние, что приведет к снижению теплопроводности;
- низкой теплопроводностью (0,525 Вт/(м·К)), которая может внести условия теплового градиента в ТЗП-системе, что обеспечит хорошую теплозащиту для связующего покрытия.

Таким образом, осуществлены выбор и оптимизация РЗ-оксидов, стабилизирующих $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -покрытия, улучшающих стойкость к термоциклированию и снижающих теплопроводность. С другой стороны, главное преимущество использование процесса EB-PVD — получение столбчатой структуры с внутрестолбцовыми порами и промежутками. Размеры столбцов и внутрестолбцовых пор в значительной степени связаны с длительностью термоциклических испытаний покрытий, т. к. при высоких температурах морфология столбцов

изменяется, например происходит частичное спекание и выравнивание поверхности столбцов. Малые размеры столбцов, массивные поры внутри них и промежутки могут привести относительно высокие деформационное соответствие и псевдопластичность. Предполагается, что структуры улучшат соответствие к деформации покрытий, что приведет к высоким периодам термоциклирования.

Для оценки механизма разрушения ТЗП-системы изучена структура слоев методами световой и электронной микроскопии, исследован в деталях рост TGO-слоя на границе керамическое покрытие—соединительное покрытие и с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) определено распределение элементов в покрытии на границе с TGO. Из-за роста TGO-слоя напряжения аккумулируются в системе ТЗП, приводя к ее разрушению. Рост и утолщение слоя TGO сопровождается главным образом расслоением и трещинами. Хотя не существует критической толщины TGO для $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, стабилизированного РЗ-оксидами, более медленная скорость роста TGO заметна в ТЗП-системах [10]. Из трех составов покрытий наименьшую скорость роста TGO наблюдали в CZ—LZ-покрытии. Скорость роста аппроксимируется параболическим законом и составляет 0,1651 мкм²/ч (для LZ-покрытия скорость роста 1,204 мкм²/ч). TGO в этих системах стабильно может быть ниже 10 мкм. С увеличением толщины TGO расслоение и трещины продолжают расти, приводя к разрушению ТЗП-систем.

Обнаружено, что четыре элемента — La, Zr, Ce и O — распределены относительно гомогенно в керамическом покрытии; сканированный EDX профиль атомов Al имеется главным образом на керамическом покрытии на границе со связующим интерметаллидным покрытием, что соответствует TGO-слою. Главным продуктом реакции в TGO-слое является Al_2O_3 , а измеренная толщина составляет ~10,5 мкм. Установлено, что низкая скорость роста TGO будет ключевым фактором, обеспечивающим длительную термоциклическую эксплуатацию ТЗП [6].

В работе [10] показано, что теплопроводность покрытия на основе цирконата лантана при 1000 °C составляет 0,5 Вт/(м·К). После длительной термообработки она возрастает до 1,5—1,7 Вт/(м·К). Оптимальный состав покрытия со структурой пироклора и соотношением 42,8 La_2O_3 и 55,4 ZrO_2 получен после термообработки при температуре 1250 °C в течение 24 ч. Установлено, что в интервале 0—1000 °C покрытие имеет практически постоянную теплопроводность. Данный оптимальный состав [16] применен в двуслойной системе

CZ—LZ/YSZ. Исследована устойчивость к термоциклированию покрытий, полученных при различных режимах осаждения [17].

Величина тока электронного луча имеет значительное влияние на атомное соотношение La, Zr и Ce в покрытии. Отношение La/Zr/Ce при токе электронного луча 0,85—0,95 А составило 1/0,175/0,739. С увеличением тока до 1,45—1,55 А количество Zr в покрытии значительно возрастает, отношение La/Zr/Ce становится равным 1/1,249/0,793. Это явление можно объяснить следующими причинами:

- в процессе напыления температура поверхности керамического слитка очень высока. Три составляющих покрытия (La_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2) имеют различные точки плавления (2573, 2973 и 2873 К для La_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 соответственно). Материалы с низкой температурой плавления легче испаряются, что приводит к их высокому содержанию в свеженанесенных покрытиях;

- три составляющих (La_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2) имеют различное давление паров (130, $3,75 \cdot 10^{-2}$ и 1000 атм при 2500 К соответственно). Таким образом, содержание материалов с низким давлением в свеженанесенных покрытиях относительно высоко;

- расчет энергии Маделунга структуры пироклора ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) показывает, что ZrO_2 более термически устойчив, чем La_2O_3 и CeO_2 . Испарение La_2O_3 и CeO_2 в процессе их нанесения происходит легче и быстрее, чем испарение ZrO_2 . К тому же количество La/Ce почти постоянно вследствие близких значений давления их паров. Следовательно, температура плавления, давление паров и термическая стабильность компонентов покрытия приводят к изменению стехиометрии в свеженанесенных покрытиях.

Состав исходного материала (слитка) выбран с учетом возможного испарения оксида лантана при нанесении покрытия. Отливка комплексного соединения LaZrCeO (LZC) приготовлена посредством твердофазной реакции при 1400 °С в течение 24 ч из реактивов La_2O_3 (99,99 %), ZrO_2 (99,9 %) и CeO_2 (99,99 %). После литья слиток уплотняли при 1500 °С в течение 24 ч. Тот же самый слиток

(La/Zr/Ce = 1/0,995/0,714) был использован как исходный материал для изготовления однослойного покрытия LZC. Покрытия наносили при стандартном давлении в камере при добавочном давлении кислорода $5 \cdot 10^{-3}$ мбар. Скорость вращения образца составила 20 об/мин (Е — однослойное покрытие LaZrCeO). В зависимости от режима нанесения (ток электронного луча) изменялись химический и фазовый составы покрытий (табл. 3).

Наиболее низкая теплопроводность определена у покрытия, изготовленного при значениях тока электронного луча 1,05—1,15 А. Как видно из диаграммы на рис. 3, а, термические свойства образца С, полученного при токе ~ 1,3 А, на 50 % выше, чем у покрытия YSZ, и в 5—7 раз выше, чем у однослойного покрытия LaZrCeO . При использовании двухслойного покрытия LZC/YSZ число термоциклов оказалось выше числа термоциклов покрытия, полученного при термошоковых испытаниях в полевых условиях.

Изучение структуры слоев после нескольких сотен термоциклов показало, что скорость роста слоя TGO на стадии до 350 циклов аппроксимируется параболическим законом и составляет $0,0242 \text{ мкм}^2/\text{ч}$, толщина слоя TGO после 1000 циклов равна ~ 7,2 мкм. Исследование диффузии элементов показало, что Co, Ni, Cr присутствуют в TGO в небольших количествах, а после 1500 циклов хром диффундирует в слой с цирконатом лантана и взаимодействует с ним. Этот процесс химического взаимодействия также является причиной зарождения трещин и разрушения покрытия [18].

Высокая устойчивость покрытий к термоциклированию объясняется незначительным увеличением термически растущих окислов в них и особенностями их структуры. Покрытиям LZC/YSZ, полученным методом EB-PVD, свойственна перистая микроструктура с порами внутри столбцов [16]. Двухслойные покрытия показывают высокое сопротивление при термоциклических испытаниях и низкую теплопроводность ($< 1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$) при режимах с током электронного луча 1,0—1,3 А (рис. 3, б).

Таблица 3

Составы покрытий LaZrCeO при различных режимах нанесения

Образец	Ток электронного луча, А	Напряжение, кВ	Соотношение La/Zr/Ce	Фазовый состав
Слиток			1/0,995/0,714	Пироклор
А	0,85—0,95	20,0	1/0,175/0,739	Флюорит
В	1,05—1,15	20,1	1/0,556/0,744	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, пироклор и флюорит
С	1,25—1,35	19,9	1/0,995/0,808	Пироклор
Д	1,45—1,55	20,2	1/0,995/0,714	Пироклор
Е	—	—	1/0,995/0,714	Пироклор и флюорит

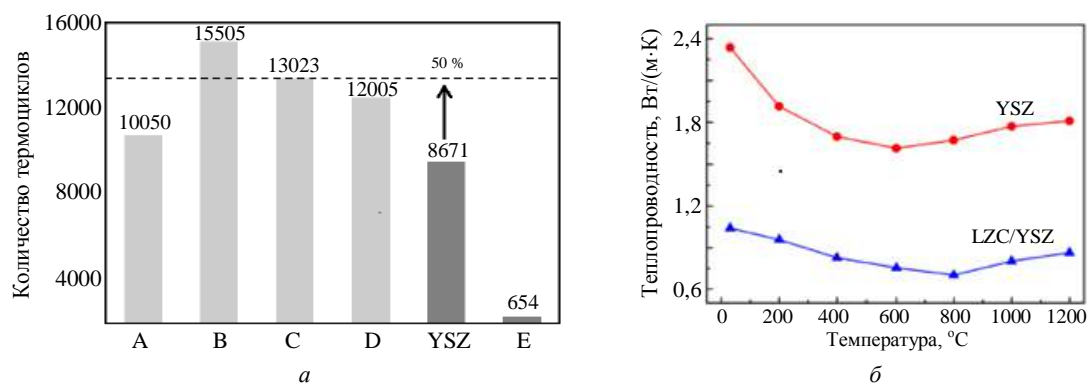


Рис. 3. Устойчивость к термоциклическим испытаниям при 1100 °С покрытий, изготовленных по различным режимам нанесения (а); температурная зависимость теплопроводности покрытий YSZ и LZC/YSZ (образец В) (б)

Низкая теплопроводность верхнего покрытия позволяет сохранить длительную работоспособность слоя YSZ. Очень высокие теплозащитные свойства покрытий можно объяснить совместным воздействием трех факторов: оптимальным элементарным составом покрытия, уникальной перистой микроструктурой и улучшением рассеивания фононов. Перистая микроструктура позволяет создавать новые конфигурации при проектировании высокоэффективного ТЗП. В дальнейшем исследовании системы двухслойных покрытий намечено провести при температуре 1300 °С [18].

Лантанат гадолиния (гадолиний YSZ). Лантанат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ (GZ) является перспективным материалом для применения в высокотемпературных ТЗП вследствие его низкого КЛТР, близкого к YSZ (см. табл. 2). По сравнению с $La_2Zr_2O_7$ он имеет высокую термическую устойчивость, низкие теплопроводность и скорость спекания и относительно высокий КЛТР ($10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 293—1373 K) [4, 19].

Напыленное методом APS покрытие GZ имеет очень низкую устойчивость при термоциклировании и низкую трещиностойкость, что является одним из основных факторов, ответственных за разрушение ТЗП. Попытки улучшить трещиностойкость покрытий упрочнением дисперсными частицами предприняты в работе [20]. Термоциклические испытания (нагрев при 1100 °С, 20 мин выдержка и охлаждение в воде с $t = 15$ °С) показали, что однослойное покрытие из цирконата гафния разрушилось после 9 циклов, покрытие цирконата с упрочнением наноструктурированными частицами 3YSZ выдержало 12 циклов, а двухслойное покрытие GZ—3YSZ/4,5YSZ разрушилось после 29 циклов. Существенного улучшения сопротивления термоудару не наблюдалось.

В работе [21] проведено сравнение функциональной работы (теплопроводность, термоциклические испытания) однослойного YSZ (8 % Y_2O_3) и многослойного GZ/YSZ ТЗП с одинаковой толщиной. Микроструктуры одно- и многослойных

систем покрытий имели столбчатую морфологию. Теплопроводность многослойного покрытия GZ/YSZ была ниже, чем у однослойного покрытия YSZ, несмотря на то что у однослойной системы была более высокая пористость. Стойкость при термоциклировании при 1300 °С многослойного покрытия GZ/YSZ была более длительной (521 цикл) по сравнению со стойкостью однослойного покрытия YSZ (43 цикла). В случае трехслойного ТЗП более плотный верхний слой был создан с прерыванием напыления. Для этого слоя использован порошок того же состава с более крупным средним размером частиц. Этот более плотный слой, как ожидается, улучшит устойчивость покрытия к CMAS и его сопротивление эрозии.

Результаты термоциклических испытаний ТЗП, содержащих соединения гадолиния, показаны в табл. 4. Лучшие значения стойкости к термоциклированию (~3000 циклов) показало покрытие, содержащее 60 % оксида гадолиния и 40 % ZrO_2 при 1100 °С.

Одно- и двухслойные покрытия с лантанатом гадолиния при изотермических выдержках исследованы в работе [22]. Отмечено, что доминирующей фазой в слое TGO является не глинозем, а другие окислы. Большое количество смешанных оксидов, предположительно, связано с ранним первоначальным формированием в слое GZ трещин из-за низкой трещиностойкости (более быстрое кислородное проникновение через трещины). Система YSZ/GZ ТЗП противостояла в среднем 120 тепловым циклам до окончания циклических испытаний. Термоустойчивость системы двухслойных покрытий YSZ/GZ ТЗП EB-PVD доходила до 5000 циклов [23], режим термоциклирования (см. табл. 4). GdZ ТЗП выдержало большее количество термоциклов и имело несколько меньшую скорость роста TGO, чем покрытия DySZ и 7YSZ ТЗП, при 1100 °С. Как и в предыдущей работе [22], наблюдались диффузия алюминия и взаимодействие алюминия с цирконатом гадолиния.

Таблица 4

Характеристики и результаты термоциклических испытаний ТЗП нового поколения

Материал ТЗП	Метод нанесения, покрытия	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Условия испытаний		Число циклов до разрушения
			Температуры основного материала и подложки, °С	Цикл	
$\text{Sr}(\text{Zr}_{0,9}\text{Yb}_{0,1})\text{O}_{2,95}/\text{YSZ}$	APS	1,8—2,0 (0—1400 °С)	1249/965(п) 1348/1015(п)	Нагрев 5 мин, охлаждение 100 К/с	3853 [26] 208
$\text{Sr}(\text{Zr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2})\text{O}_{2,9}/\text{YSZ}$		1,75—2,7 (0—1400 °С)	1246/974 (п) 1323/1011(п)	—	3443 [26] 1285
YSZ			1320—1350/ 1000—1035(п)	—	250—1000 [26]
$\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Gd}_2\text{O}_3\text{—Yb}_2\text{O}_3$	APS		1150	Нагрев 30 мин, охлаждение до 60—70 °С	485 [23]
$\text{ZrO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$	EB-PVD		1100 °С, 50 мин, охлаждение на воздухе 10 мин		2900[22]
LaZrCeO	EB-PVD	0,85 (1200 °С)	1100 °С, 5 мин, охлаждение на воздухе 5 мин		1550[16]
$\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})_2\text{O}_7$	EB-PVD		Нагрев 5 мин, охлаждение 2 мин (1573 ± 30) К/ (1253 ± 15) К(п)		280
$\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})_2\text{O}_7/\text{YSZ}$					2507
YSZ					1850
$\text{La}_{2,10}\text{Zr}_{1,35}\text{Ce}_{0,57}\text{O}_7$	EB-PVD		1100 °С, 30 мин, охлаждение на воздухе 5 мин		851
$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$		0,51 (1000 °С) 0,48 (1200 °С)	1100 °С, 30 мин, охлаждение на воздухе 5 мин		240
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (плотный)/ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ (трехслойный)	APS	≈1 (1200 °С)	1300 °С, нагрев 5 мин, охлаждение на воздухе 2 мин (30 % отслоения)		521
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$		—	1100 °С, 50 мин, охлаждение на воздухе 10 мин		5000
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$		—			2000
LaMA	APS, $\tau \sim 240$ мкм		1250/1012(п) : нагрев 5 мин, охлаждение на воздухе 2 мин		11970 [24]
	$\tau = 330$ мкм		нагрев за 5 мин до (1350 ± 20) °С, охлаждение на воздухе 2 мин		6251
LaMA/YSZ	$\tau \sim 330$ мкм		1350/1020(п) : нагрев 5 мин, охлаждение на воздухе 2 мин		6362
YSZ	$\tau = 300$ мкм		1250		12000
	$\tau \sim 240$ мкм		1350/1048(п) : нагрев 5 мин, охлаждение на воздухе 2 мин		1459
FG LaMA/YSZ	$\tau = 330$ мкм		1350(1372/1012п)		11749

Примечание: FG — функционально-градиентная система покрытий гексаалюминат лантана $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}/\text{YSZ}$;
 τ — толщина покрытия.

Мультислойные градиентные покрытия

Цирконат гадолиния. В работе [24] исследована тепловая стабильность слоистой системы и оптимизирована толщина слоев. Система ТЗП (допированная редкоземельными элементами Yb и Gd; YSZ ($\text{ZrO}_2 : 2\text{Y}_2\text{O}_3 + 1\text{Yb}_2\text{O}_3 + 1\text{Gd}_2\text{O}_3$ мол. % пирохлор $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) с нанослойной и толстослойной микроструктурами разработана в целях повышения температуры эксплуатации свыше 1200 °С — предела стабильности стандартного покрытия YSZ . Установлено, что слоистая система может уменьшить теплопроводность на ~45 % относительно YSZ после 20 ч тестирования при 1316 °С.

Гексаалюминат лантана $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (LaMA) — соединение со структурой типа плюмбата магния — имеет высокотемпературную стабильность, очень высокую устойчивость к спеканию, а также высокую трещиностойкость (3,7 МПа/м^{1/2}) [25].

Исследовано покрытие из гексаалюмината лантана (5-слойное функционально-градиентное покрытие с постепенным набором составов; начиная с верхнего слоя в %: LaMA; 75 LaMA + 25 YSZ; 50 LaMA + 50 YSZ; 25 LaMA + 75 YSZ; YSZ) [25]. Общая толщина керамического покрытия составила 330 мкм. Это предпочтительное строение покрытия основано на следующих предпосылках:

- выбранный верхний слой LaMA, более низкий КЛТР, высокое сопротивление спеканию в сравнении со стандартным YSZ-покрытием. Низкая теплопроводность (0,8—2,6 Вт/(м·К) до 1200 °С) позволит снизить температуры подложки и спекания YSZ-подслоя при высокотемпературной эксплуатации;

- квазилинейное изменение состава позволит распределять остаточные напряжения, снижая их в слоях. Градиентное покрытие даст возможность снизить концентрацию термических напряжений, возникающих вследствие разности КЛТР и модуля Юнга индивидуальных YSZ- и LaMA-слоев в двойном керамическом покрытии LaMA/YSZ.

Стойкость к термоциклированию новых пяти-слойных функционально-градиентных (FG) ТЗП определяли на огневом стенде со средней температурой поверхности 1372 °С и температурой подложки около 1012 °С (нагрев 2 мин). Такие функционально-градиентные системы выдерживают ~ 11749 циклов при незначительном разрушении с соответствующим временем выдержки 979 ч при повышенных температурах. Проведено сравнение количества циклов в одинаковых условиях испытаний для двойного покрытия LaMA/YSZ и одно-слойных керамических покрытий LaMA и YSZ (см. табл. 4) [26].

Небольшая трещина на краю образца пяти-слойного функционально-градиентного покрытия появилась только после 1149 циклов. Расслоение покрытия могло быть следствием окисления связующего слоя, сопровождающегося формированием TGO.

Элементный анализ показал, что TGO (~ (5,6 ± 1,3) мкм) слой состоит в основном из Al и O, что указывает на формирование α -Al₂O₃. Расслоения и отслоения покрытий не происходит, хотя несколько тонких микротрещин возникло по сравнению с исходным свеженапыленным покрытием.

Устойчивость к термоциклированию градиентного покрытия обеспечивается близкими значениями КЛТР компонентов, достаточно высокой трещиностойкостью компактного гексаалюмината, а также медленным ростом TGO.

Градиентные многослойные покрытия имели термоциклическую стойкость 11749 циклов при температуре испытаний 1350 °С, что превышает длительность циклов до разрушения двухслойного LaMA/YSZ-покрытия в 2 раза и одинарного YSZ — в 8 раз.

Выводы

Системы с верхним керамическим слоем La₂Zr₂O₇, легированные соединениями CeO₂ и другими, демонстрируют большой запас по числу термоциклов при температуре испытаний 1100 °С.

Ограничением в данной системе может быть диффузия атомов Сг из подслоя и основного металла. Подробно исследованы структура покрытий, теплопроводность и динамика роста слоя оксида алюминия; установлено изменение стехиометрического состава при нанесении покрытий. Предполагается в дальнейшем исследовать термоциклические характеристики ТЗП при температуре 1300 °С.

Системы с верхним слоем из цирконата гадолиния (метод EB-PVD) испытаны при температуре 1300 °С. Число циклов до частичного отслоения покрытий не превышало 520. Двух- и однослойные покрытия Gd₂Zr₂O₇/YSZ и Gd₂Zr₂O₇ при термоциклировании при температуре 1100 °С выдержали 5000 и 2000 циклов. Покрытия данного состава устойчивы к воздействию вулканического пепла (CMAS).

Градиентное покрытие гексаалюминат лантана/YSZ удовлетворяет требованиям по числу термоциклов (более 10000) при температуре испытаний 1372 °С. Температура основного металла составляет 1012 °С. Покрытие получено методом APS и имеет общую толщину керамического слоя 330 мкм.

Рассмотренные двухслойные и градиентные покрытия, устойчивые к термоциклированию при высоких температурах, имели низкую скорость роста TGO (барьерного покрытия), идентичное изменение КЛТР верхнего покрытия и внутреннего YSZ в интервале температур от комнатной до рабочих, низкую теплопроводность и удовлетворительную трещиностойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bose S., Masi-Marcin J. De. Thermal Barrier Coating Experience in Gas Turbine Engines at Pratt & Whitney // J. Thermal Spray Technology. 1997. V. 6 (1). P. 99—104.
2. Rajendran R. Gas turbine coatings — An overview // Engineering Failure Analysis. 2012. V. 26. P. 355—369.
3. Vaßen R., Jarligo M.-O., Steinke T., Mack D. E., Stöver D. Overview on advanced thermal barrier coatings // Surface & Coatings Technology. 2010. V. 205. Is. 4. P. 938—942.
4. Cao X. Q., Vassen R., Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings // J. European Ceramic Society. 2004. V. 24 (1). P. 1—10.
5. Иноземцев А. А., Кузнецов В. П., Лесников В. П., Коряковцев А. С. Материалы и защитные покрытия турбинных лопаток — основа эффективности ГТД // Газотурбинные технологии. 2005. № 2. С. 36—38.
6. Каблов Е. Н., Мубояджян С. А., Будиновский С. А., Луценко А. Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // Металлы. 2007. № 5. С. 23—34.
7. Biao Li, Xueling Fan, Kun Zhou, Wang T. J. Effect of oxide growth on the stress development in double-ceramic-layer thermal barrier coatings // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 14763—14774.
8. Evans A. G., Mumm D. R., Hutchinson J. W., Meier G. H., Pettit F. S. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46 (5). P. 505—553.

9. **Xue-Jun Jin.** Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2005. V. 9 (6). P. 313—318.
10. **Мазилин И. В., Балдаев Л. Х., Дробот Д. В., Ахметгареева А. М., Жуков А. О., Хисматуллин А. Г.** Термические и теплофизические свойства теплозащитных покрытий на основе цирконата лантана // *Перспективные материалы*. 2013. № 7. С. 21—30.
11. **Lima R. S., Marple B. R.** Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects // *Mater Sci Eng* 200:A. V. 485 (1–2). P. 182—193.
12. **Гагарин П. Г.** Термодинамические функции соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония: дис. ... канд. хим. наук. — М., 2018. — 156 с.
13. **Композиционные материалы: Справочник / под ред. Карпиноса Л. М.** — Киев: Наукова думка, 1985. — 592 с.
14. **Saruhan B., Francois P., Fritscher K., Schulz U.** EB-PVD Processing of Pyrochlore-Structured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Based TBCs // *Surf. Coatings Technol.* 2004. V. 182. P. 175—183.
15. **Cao X. Q., Vassen R., Stoeber D.** New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia–rare earth composite oxides // *J. European Ceramic Society*. 2006 V. 26. P. 247—251.
16. **Zaoyu Shen, Limin He, Zhenhua Xu, Rende Mu, Guanghong Huang.** Rare earth oxides stabilized $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ TBCs: EB-PVD, thermal conductivity and thermal cycling life // *Surface & Coatings Technology*. 2019. V. 357. P. 427—432.
17. **Zaoyu Shen, Limin He, Zhenhua Xu, Rende Mu, Guanghong Huang.** LZC/YSZ DCL TBCs by EB-PVD: Microstructure, low thermal conductivity and high thermal cycling life // *J. European Ceramic Society*. 2019. V. 39. Is. 4. P. 1443—1450.
18. **Zaoyu Shen, Limin He, Zhenhua Xu, Rende Mu, Guanghong Huang.** Morphological evolution and failure of LZC/YSZ DCL TBCs by electron beam-physical vapor deposition // *Materialia*. 2018. V. 4. P. 340—347.
19. **Vijay Kumar, Balasubramanian Kandasubramanian.** Processing and design methodologies for advanced and novel thermal barrier coatings for engineering applications // *Particuology*. 2016. V. 27. P. 1—28.
20. **Chen H., Liu Y., Gao Y., Tao S., Luo H.** Thermal shock behavior of toughened gadolinium zirconate/YSZ double-ceramic-layered thermal barrier coating // *J. Alloys and Compounds*. 2014. V. 593. P. 50—55.
21. **Mahade S., Curry N., Björklund S., Markocsan N., Per Nylén, Vaßen R.** Functional performance of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ multi-layered thermal barrier coatings deposited by suspension plasma spray // *Surface & Coatings Technology*. 2017. V. 318. P. 208—216.
22. **Kadir Mert Dolekera, Yasin Ozgurluk, Hayrettin Ahlatci, Abdullah Cahit Karaoglanli.** Evaluation of oxidation and thermal cyclic behavior of YSZ, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and YSZ/ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ TBCs // *Surface & Coatings Technology*. 2019. V. 321. P. 232—275.
23. **Munawar A. U., Schulz U., Cerri G., Lau H.** Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats // *Surface & Coatings Technology*. 2014. V. 245. P. 92—101.
24. **Schmitt M. P., Rai A. K., Bhattacharya R., Zhu D., Wolfe D. E.** Multilayer thermal barrier coating (TBC) architectures utilizing rare earth doped YSZ and rare earth pyrochlores // *Surface & Coatings Technology*. 2014. V. 251. P. 56—63.
25. **Xiaolong Chen, Lijian Gu, Binglin Zou, Ying Wang, Xueqiang Cao.** New functionally graded thermal barrier coating system based on $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ /YSZ prepared by air plasma spraying // *Surface & Coatings Technology*. 2012. V. 206. P. 2265—2274.
26. **Ma W., Mack D., Malzbender J., Vaßen R., Stöver D.** Yb_2O_3 and Gd_2O_3 doped strontium zirconate for thermal barrier coatings // *J. European Ceramic Society*. 2008. V. 28. Is. 16. P. 3071—3081.

Perspective materials for thermal barrier coatings of aviation gas turbine engines components

(Review)

T. V. SMYSHLYAEVA

JSC "UEC-Aviadvigatel", Perm, Russia

S. E. POROZOVA

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

D. A. MAKSIMOV

JSC "UEC-Perm Engines", Perm, Russia

A review of recent developments in thermal barrier coatings (TBC) for the protection of blades and other parts of aviation gas turbine engines was carried out. It has been shown that a general trend in the design of new TBC is the use of double-layer or gradient ceramic systems based on rare earth oxides. The lower layer in the case of multilayer coatings is usually zirconium dioxide, partially stabilized Y_2O_3 . The main criterion for the applicability of coatings is the results of thermocyclic tests. Coatings with lanthanum zirconate, hafnium zirconate and lanthanum hexaaluminate have better characteristics among those considered.

Keywords: thermal barrier coatings, oxide, rare earth elements, zirconates, thermal cycling, aviation gas turbine engines.

Применение аппроксимационно-суперпозиционного метода для восстановления теплофизических характеристик материалов по результатам тепловых испытаний

^{1,2,3}Г. Ф. КОСТИН, д-р техн. наук; ^{1,3}С. Т. КАЛАШНИКОВ, канд. техн. наук;

¹В. В. ГУСЕВ; ^{1,3}Н. А. РЕШЕТНИКОВ; ^{1,3}Т. В. ТУКАЧЕВА

¹АО «Государственный ракетный центр имени академика В. П. Макеева», г. Миасс, Челябинская обл., Россия

²Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

³Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., Россия

Показана возможность применения аппроксимационно-суперпозиционного метода для восстановления теплофизических характеристик материалов по результатам тепловых испытаний.

Ключевые слова: решения уравнения теплопроводности, теплофизические характеристики, тепловые испытания, обратные задачи теплопроводности, аппроксимационно- суперпозиционный метод.

Одной из важнейших практических задач при разработке и применении теплозащитных материалов является определение их теплофизических характеристик для диапазонов нагрева до высоких температур. Для этого применяют методы восстановления теплофизических характеристик по результатам измерения температур в различных точках образцов исследуемого материала при их нагреве в рабочем диапазоне температур, т. е. решается обратная задача теплопроводности.

Уравнение теплопроводности в переменных декартовой системы координат x, y, z имеет вид

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q_v, \quad (1)$$

где T — температура;

λ — теплопроводность;

c_p — теплоемкость при постоянном давлении;

ρ — плотность материала;

q_v — интенсивность внутренних источников тепла;

τ — время.

Общей теории решения уравнения теплопроводности нет, но имеются методы, позволяющие получать аналитические решения для широкого круга задач с различными относительно простыми условиями однозначности. Таких решений найдено уже достаточно много [1—3], но они часто не применимы напрямую к конкретным практическим задачам. Использование электронно-вычислительных машин (ЭВМ) позволяет численно решать уравнение теплопроводности при различных значениях и уровнях сложности условий однозначности. Вместе с тем численное решение краевой задачи требует построения соответствующей математической модели, задаваемой на ЭВМ. Кроме того, всякое численное решение имеет погрешность, которая включает в себя три составляющие:

- неустранимую погрешность дискретного задания условий однозначности;
- погрешность используемого численного метода;
- погрешность округления, накапливающуюся вследствие конечной разрядности машин при многократных прогонках по слоям координат и времени.

Это требует подтверждения точности решения по выбранной математической модели путем сравнения с данными экспериментов или с дан-

Костин Геннадий Федотович, старший научный сотрудник, доцент, профессор кафедры "Прикладная механика".

E-mail: kostgf@yandex.ru

Калашников Сергей Тимофеевич, главный ученый секретарь, начальник отдела фундаментальных проблем аэрокосмических технологий.

E-mail: src@makeyev.ru

Гусев Владимир Васильевич, ведущий инженер.

mail: src@makeyev.ru

Решетников Николай Александрович, ведущий инженер, научный сотрудник.

E-mail: src@makeyev.ru

Тукачева Татьяна Витальевна, ведущий инженер-руководитель группы, научный сотрудник.

E-mail: src@makeyev.ru

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2019 г.

© Костин Г. Ф., Калашников С. Т., Гусев В. В., Решетников Н. А., Тукачева Т. В., 2020

ными аналитических решений для каких-либо опорных вариантов. В ряде случаев высокой точности не требуется, достаточно получать приближенные решения с гарантированной допустимой погрешностью. В связи с этим представляют интерес методы и способы упрощения условий однозначности сложных задач таким образом, чтобы максимально использовать аналитические решения.

Исходные зависимости от времени сложных условий однозначности при отыскании приближенного аналитического решения могут быть аппроксимированы исходя из допустимой погрешности аппроксимации ступенчатой или ломаной линией с принятием постоянных средних значений условий однозначности на каждом участке разбиения или с их линейным изменением. Для многих задач с линейной зависимостью от времени или с постоянными значениями граничных условий (ГУ) имеются аналитические решения, поэтому выписывая аналитические решения для интервалов времени и соответствующих ГУ, построенных согласно методу суперпозиции [1—3] на базе интервалов аппроксимационного разбиения и принятых на них постоянных или линейных ГУ, решение исходной задачи можно записать как сумму аналитических решений. При таком подходе остается только погрешность дискретного задания условий однозначности, а решение с точностью до этой погрешности можно считать аналитическим. Если при линейном изменении ГУ на интервалах разбиения дискретность задания по времени такая же, как и при численном решении сложной задачи, решение можно считать аналитическим с точностью до неустраняемой погрешности задания ГУ.

На рис. 1 приведена схема задачи теплопроводности для неограниченной пластины толщиной h с постоянной по толщине начальной температурой T_0 .

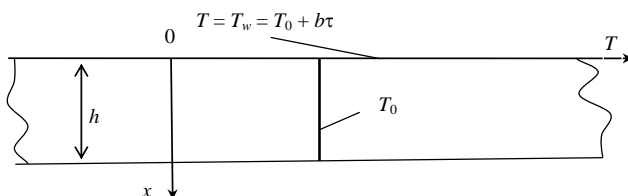


Рис. 1. Неограниченная пластина, одномерная задача теплопроводности:

Ox — ось поперечной координаты; OT — ось температуры

В случае условий однозначности следующего вида:

- начальные условия: постоянная по толщине температура $T|_{\tau=0} = T_0 = \text{const}$;

- граничные условия: при $x = 0$ — линейное по времени τ изменение температуры $T|_{x=0} = T_w = T_0 + b\tau$; тангенс угла наклона прямой $b = \text{const}$; при $x = h$ — условие адиабатичности $\frac{\partial T}{\partial x}|_{x=h} = 0$;

- интенсивность источников равна нулю: $q_v = 0$;

- теплофизические характеристики постоянны: теплопроводность $\lambda = \text{const}$, температуропроводность

$$a = \frac{\lambda}{c_p \rho} = \text{const}, \quad (2)$$

решение задачи имеет вид

$$T = T_0 + \theta \frac{bh^2}{a}; \quad (3)$$

$$\theta = Fo - \eta + \frac{\eta^2}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{\mu_n^2} \cos[\mu_n(1-\eta)] \exp(-\mu_n^2 Fo); \quad (4)$$

$$\mu_n = (2n-1)\frac{\pi}{2}; \quad A_n = (-1)^{n+1} \frac{2}{\mu_n}; \quad (5)$$

$$Fo = \frac{a\tau}{h^2}; \quad \eta = \frac{x}{h},$$

где θ , Fo , η — безразмерный параметр температуры, число Фурье, безразмерная координата, соответственно.

Применение аппроксимационно-суперпозиционного метода позволяет использовать решение этой задачи для получения решения многих задач со сложными ГУ I рода [1—3]. При сложной исходной кривой ГУ $J = f(\tau)$ ее аппроксимация производится ломаной линией с последующим разложением соответствующей приближенной задачи на сумму элементарных задач с линейно изменяющимися во времени ГУ (в частности, с постоянными на отдельных участках). Пример аппроксимации кривой ГУ тремя линейными участками приведен на рис. 2. Алгебраическая сумма ГУ в этих задачах в любой момент времени должна равняться аппроксимации ГУ исходной сложной задачи в каждой точке поверхности, а начальное условие включается в одну из задач, на которые разбивается сложная задача, при нулевых начальных условиях в других задачах.

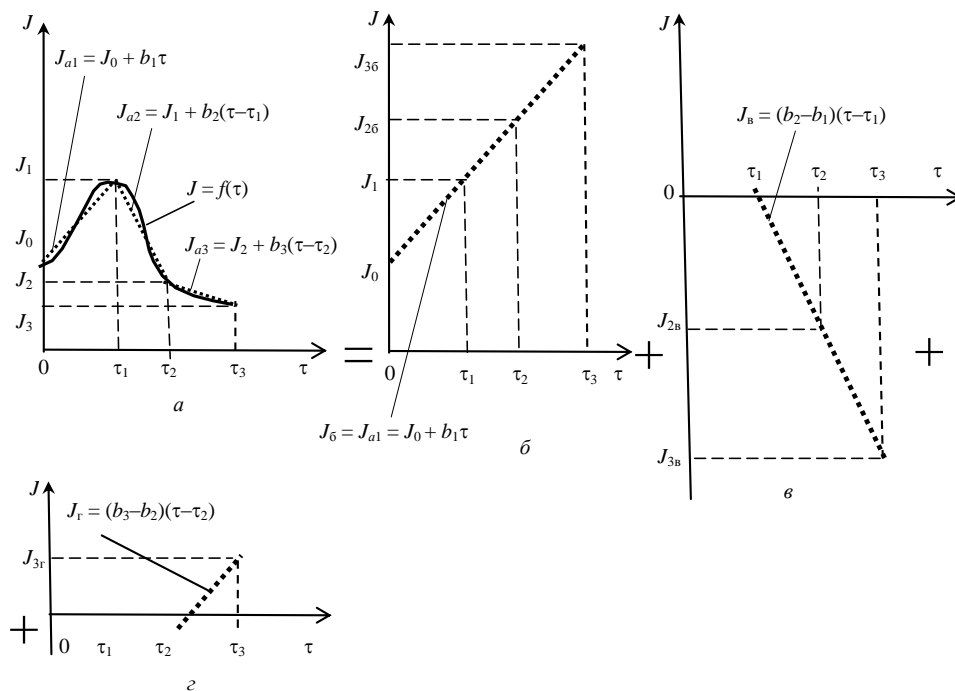


Рис. 2. Схемы варианта кусочно-линейной аппроксимации (а) переменного по времени ГУ и разложения аппроксимации на простые задачи (б—в)

Для представленной на рис. 2 схемы разбиения в случае пластины и ГУ I рода ($J = T = f(\tau)$; $J_i = T_i, i = 0, 1, 2, 3$ соответственно) можно записать

$$T = T_0 + \frac{h^2}{a} \sum_{i=1}^3 \frac{1 + \text{sign}(\tau - \tau_{i-1})}{2} [\theta_i (b_i - b_{i-1})]; \quad (6)$$

$$\theta_i = F o_i - \eta + \frac{\eta^2}{2} + \quad (7)$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n}{2 \mu_n} \cos[\mu_n (1 - \eta)] \exp(-\mu_n^2 F o_i);$$

$$b_i = \frac{T_{i+1} - T_i}{\tau_{i+1} - \tau_i}; \quad F o_i = \frac{a(\tau - \tau_{i-1})}{h^2}; \quad \eta = \frac{x}{h}, \quad (8)$$

где $\text{sign}(\tau - \tau_{i-1})$ — функция знака аргумента, принимающая при отрицательном знаке значение минус единица, при положительном — плюс единица; $b_0 = \tau_0 = 0$.

Аналогично при более сложной исходной кривой $J = T = f(\tau)$ можно исходя из обеспечения требуемой точности производить разбиение задачи на любое большее конечное число участков с линейным изменением ГУ на каждом. Общее решение будет получаться как сумма решений элементарных задач с соответствующими линейно изменяющимися во времени ГУ.

В случае разбиения сложных ГУ I рода для неограниченной пластины на N участков расчет проводится по формуле

$$T = T_0 + \frac{h^2}{a} \sum_{i=1}^N \frac{1 + \text{sign}(\tau - \tau_{i-1})}{2} [\theta_i (b_i - b_{i-1})], \quad (9)$$

где θ_i, b_i рассчитываются по формулам (7), (8).

Если задана допустимая погрешность аппроксимации граничных условий $\Delta T_{\text{доп}}$, то разбиение кривой $J = T = f(\tau)$ на участки производится исходя из условия

$$|f(\tau) - f_i(\tau)| \leq \Delta T_{\text{доп}}, \quad (10)$$

где $f_i(\tau)$ — отрезок ломаной линии, которой аппроксимируется исходная функция $f(\tau)$ на i -м участке. Чем больше допустимая погрешность, тем на меньшее количество участков можно разбить весь интервал времени.

Аналогичный подход может быть применен и в случаях ГУ II и III рода.

На рис. 3 приведена схема двухслойного образца материалов теплозащитных покрытий (ТЗП), испытываемых на установке лучистого нагрева. Размер образцов 50×50 мм². Два слоя ТЗП (общая толщина 5—7 мм), металлическая (стальная) крышка толщиной 3 мм и металлическая подложка (алюминий 4 мм или сталь 3 мм) специальными стяжками плотно прижимали друг к другу. Между крышками и ТЗП устанавливали по две термопары (для дублирования), в подложки зачеканивали термопары и приклеивали термометры сопротивления, между слоями ТЗП устанавливали по две

термопары. При сжатии образцов стяжками спаи термопар плотно прижимали к слоям ТЗП. Использовали хромель-капельные или хромель-алюмелевые термопары в зависимости от требуемого по программе испытаний уровня температур на крышках. Образцы устанавливали в гнезда держателя (кассеты) на теплоизоляционное основание. Толщина ТЗП образцов на порядок меньше их линейных размеров вдоль поверхности, поэтому краевыми эффектами стока или притока теплоты через боковые поверхности пренебрегали, и задачу рассматривали в одномерной постановке как для неограниченной пластины.

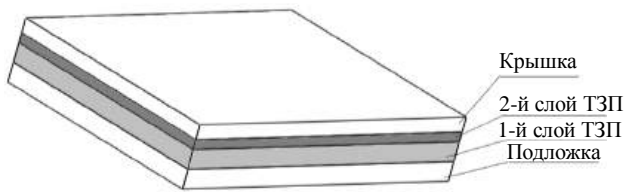


Рис. 3. Схема двухслойного образца для испытаний на установке лучистого нагрева

Нагрев лучистым потоком производили со стороны крышек с реализацией различных режимов (темпов) нагрева, поэтому показания термопар, установленных в металлических крышках, являлись для ТЗП граничными условиями первого рода. Металлические подложки практически являлись слоями бесконечной теплопроводности, примыкающими к ТЗП. Соответственно на этих поверхностях ТЗП можно принимать ГУ вида

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = c_p \rho' h' \frac{\partial T}{\partial \tau}, \quad (11)$$

где c_p , ρ' , h' — теплоемкость, плотность, толщина слоя бесконечной теплопроводности (подложки) соответственно.

Задача разбивается на две задачи:

- неограниченная пластина с измеренными в эксперименте ГУ I рода на поверхности, примыкающей к крышке, с нулевым тепловым потоком на поверхности, примыкающей к подложке;
- неограниченная пластина с ГУ II рода на поверхности, примыкающей к подложке, рассчитанными по измеренным значениям температуры подложки по зависимости (11), с заданным значением температуры T_0 на поверхности, примыкающей к крышке, равным начальному значению. Координата в данной задаче отсчитывается от поверхности, примыкающей к подложке.

Значение температуры между слоями ТЗП рассчитывается как сумма решений этих двух задач.

Решение первой задачи при постоянном значении плотности теплового потока $-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = S = \text{const}$ имеет вид

$$T = T_0 + \theta \frac{Sh}{\lambda}; \quad (12)$$

$$\theta = 1 - \eta - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin[\mu_n(1-\eta)] \exp(-\mu_n^2 Fo);$$

$$\mu_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}; \quad A_n = (-1)^{n+1} \frac{2}{\mu_n}; \quad (13)$$

$$Fo = \frac{a\tau}{h^2}; \quad \eta = \frac{x}{h}.$$

Соответственно при аппроксимации переменного ГУ $S = S(\tau)$ ступенчатым законом (рис. 4) решение имеет вид

$$T = T_0 + \frac{h}{\lambda} \sum_{i=1}^N \frac{1 + \text{sign}(\tau - \tau_{i-1})}{2} [\theta_i (S_i - S_{i-1})]; \quad (14)$$

$$\theta_i = 1 - \eta - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin[\mu_n(1-\eta)] \exp(-\mu_n^2 Fo_i); \quad (15)$$

$$Fo_i = \frac{a(\tau - \tau_{i-1})}{h^2}; \quad S_0 = \tau_0 = 0.$$

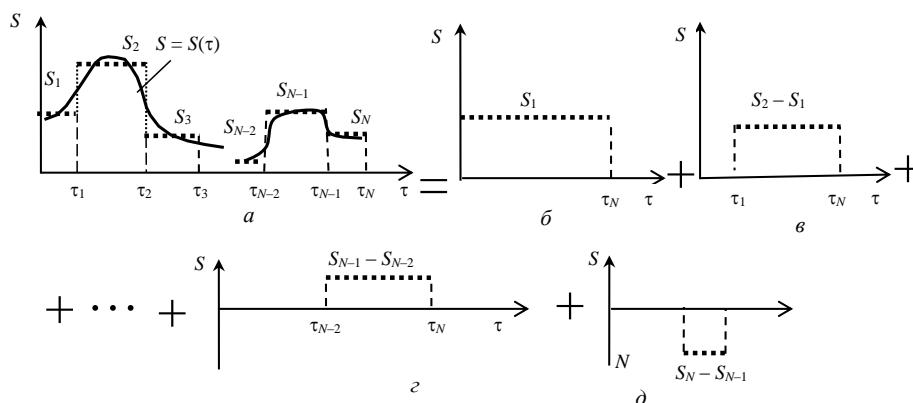


Рис. 4. Кусочно-постоянная аппроксимация (а) переменного по времени ГУ II рода и разложение аппроксимации на простые задачи (б—д)

Во второй задаче принято, что $T_0 = 0$, так как на поверхности со стороны крышки задано измеренное в эксперименте изменение температуры, а начальная температура задана в первой задаче.

Непосредственно сложением можно убедиться, что сумма ГУ всех элементарных задач, представленных на рис. 4, на каждом интервале времени равна значению ГУ на данном интервале исходной ступенчатой аппроксимации. Шаги (интервалы) разбиения переменного ГУ исходной задачи выбираются исходя из требуемой точности.

Для подтверждения достоверности изложенного метода были использованы результаты испытаний на установке лучевого нагрева композиционного теплозащитного материала термосил (ТМСЛ) на основе кремнийорганического связующего с наполнителем из кремнеземных сфер, так как для него ранее по результатам других тепловых испытаний были получены значения теплофизических характеристик (табл. 1). Задачей испытаний ТМСЛ на установке было также и подтверждение этих характеристик.

При испытаниях вначале реализовывался режим предзапуска: включение установки на 1—2 с

и контроль срабатывания средств измерений. Затем на 60-й с включался режим нагрева, и через 80 с после начала нагрева установка выключалась. Далее происходило остывание пакета "крышка + ТЗП + подложка". В табл. 2 и на рис. 5 приведены измеренные значения температуры поверхности образца ТМСЛ со стороны крышки в моменты времени, выбранные для построения кусочно-линейной аппроксимации измеренной температуры. Эти же моменты времени были приняты для построения кусочно-постоянной аппроксимации ГУ II рода на поверхности, примыкающей к подложке, рассчитываемого по формуле (11). При расчетах по изложенному методу в качестве первого приближения были приняты средние для диапазона измеренных температур значения теплофизических характеристик. В дальнейшем с помощью метода уменьшения (минимизации) разницы измеренных и расчетных значений температур (метод "пристрелки") было получено их удовлетворительное согласование в пределах заданной погрешности 10 % при значениях $\lambda = 0,11$ Вт/(м·К), $c_p = 1490$ Дж/(кг·К), $\rho = 550$ кг/м³.

Таблица 1

Теплофизические характеристики материала ТМСЛ (плотность $\rho = 530—560$ кг/м³)

Температура, К	323	523	723
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	0,105—0,121	0,119	0,124
Теплоемкость c_p , Дж/(кг·К)	1380	1500	1630

Таблица 2

Измеренные и расчетные значения температур при испытаниях материала ТМСЛ

Время t_i , с	Температура крышки, °С	Температура подложки, °С	Коэффициенты b_i в формуле (6)	Значения S_i в формуле (14)	Измеренная температура между слоями ТЗП, °С	Расчетная температура между слоями ТЗП, °С
0	10,0	10,0	0,0	0,0	10,0	10,0
60	18,1	10,0	0,1350	0,0	10,0	11,0
100	179,7	12,4	4,0400	- 581,2	41,8	41,9
144	328,1	20,4	3,3727	- 1761,4	125,0	113,1
200	288,1	40,1	- 0,7143	- 3408,0	173,5	159,7
302	230,5	70,4	- 0,5643	- 2877,8	162,8	167,1
500	164,6	94,3	- 0,3374	- 1169,4	136,5	140,8
700	129,8	97,2	- 0,174	- 140,5	118,4	128,9

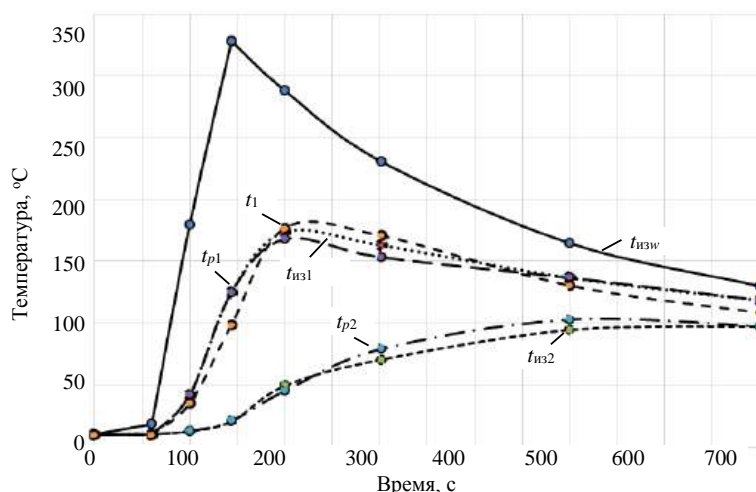


Рис. 5. Измеренные и расчетные температуры образца ТМСЛ

В табл. 1 и на рис. 5 приведены также измеренные и расчетные значения температур между слоями ТЗП и на подложке: $t_{изв}$ — измеренная температура под крышкой (температура поверхности образца); $t_{из1}$, $t_{из2}$ — измеренные температуры между слоями ТЗП и на подложке соответственно; $t_{р1}$, $t_{р2}$ — рассчитанные по двумерной модели с использованием численного метода и данных табл. 1 значения температуры между слоями ТЗП и на подложке соответственно; t_1 — рассчитанная по представленному методу температура между слоями ТЗП.

Видно, что согласование расчетных и измеренных значений температур удовлетворительно. Время счета с использованием представленного аппроксимационно-суперпозиционного метода много меньше, чем численное решение задачи теплопроводности, поэтому данный метод может быть применен для предварительного определения теплофизических характеристик, в том числе в целях их использования для численного более точного, если потребуется, определения характеристик.

Заключение

С использованием результатов измерений температур на поверхности, между слоями и на металлической подложке образцов композиционного материала термосил, полученных при тепловых испытаниях, показана возможность применения аппроксимационно-суперпозиционного метода для восстановления теплофизических характеристик теплозащитных материалов по результатам тепловых испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усов А. Т. Приближенные методы расчета температур нестационарно нагреваемых твердых тел простой формы. — М.: Машиностроение, 1973. — 108 с.
2. Пехович А. И., Жидких В. М. Расчеты теплового режима твердых тел. — М.: Энергия, 1976. — 352 с.
3. Костин Г. Ф. Способы решения задач теплопроводности на основе общезначимых принципов: учеб. пособие. — Челябинск: Челяб. гос. ун-т, 2018. — 187 с.

Applying of approximation-superposition method to recover thermal and physical properties of materials under results of thermal testings

^{1,2,3}G. F. KOSTIN, ^{1,3}S. T. KALASHNIKOV, ¹V. V. GUSEV, ^{1,3}N. A. RESHETNIKOV,
^{1,3}T. V. TUKACHEVA

¹Joint Stock Company "Academician V. P. Makeyev State Rocket Centre",
Miass, Chelyabinsk Region, Russia

²Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

³South Ural Federal Scientific Centre of Minerology and Eco-Geology of the Ural Division of the RAS,
Miass, Chelyabinsk Region, Russia

The article reveals the possibility to apply an approximation-superposition method to recover thermal and physical properties of materials under results of thermal testings.

Keywords: solutions of heat conduction equation, thermal and physical properties, thermal testing, inverse problems of heat conduction, approximation-superposition method.

УДК 539

Построение уравнений состояния многокомпонентных смесей в области сжатия по ударным адиабатам их компонентов

А. В. ОСТРИК, д-р техн. наук

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Рассмотрены вопросы построения уравнений состояния (УРС) поликристаллических тел в области сжатия. Уравнения состояния строятся по экспериментально определенной ударной адиабате и зависимости удельной теплоемкости от плотности и температуры. Предлагается численный метод определения удельной холодной энергии и функции Грюнайзена при температуре $T = 0$ К в зависимости от степени сжатия вещества. Представлена смесевая модель многокомпонентного материала. Описан численный алгоритм ее реализации. Приведены результаты расчетов изэнтропии разгрузки двухкомпонентного материала из ударно-сжатого состояния.

Ключевые слова: многокомпонентные смеси, уравнения состояния, ударная адиабата, ударно-волновые эксперименты.

Расчетное прогнозирование свойств гетерогенных материалов по свойствам их компонентов является одной из основных проблем механики многокомпонентных сред [1, 2]. Рассмотрению частного случая этой проблемы — расчету деформационных и прочностных свойств композиционного материала по свойствам его наполнителя и связующего — посвящены целые монографии [3].

Наиболее простыми для расчетов представляются многокомпонентные смеси (МС) поликристаллических веществ. Цель работы — построение уравнения состояния МС в предположении, что ударные адиабаты (УА) компонентов уже экспериментально определены.

Задача построения уравнения состояния МС представляет практический интерес, поскольку процентное содержание компонентов в смеси может быть произвольным, а проведение ударно-волновых испытаний [4] для различных составов МС оказывается весьма трудоемким процессом.

Отметим, что важной особенностью МС является их пористость. Поэтому аддитивное приближение, часто используемое при построении ударной адиабаты МС [5], справедливо в случае малости тепловой составляющей давления, возрастающей с увеличением пористости среды, но неприменимо для высокопористых смесей.

Уравнения состояния для поликристаллических компонентов многокомпонентных смесей

При построении УРС вещества традиционно используют данные ударно-волновых эксперимен-

тов в сочетании с данными о его теплофизических свойствах, в частности зависимость удельной теплоемкости от плотности и температуры. Уравнения состояния строят в виде соотношений типа Ми—Грюнайзена:

$$E = E(\rho, T) = E_c(\rho) + E_T(\rho, T) = E_c(\rho) + \int_0^T C_v(\rho, T) dT, \quad (1)$$

$$P = P(\rho, T) = P_c(\rho) + P_T(\rho, T) = P_c(\rho) + \Gamma(\rho, T)\rho E_T = \rho^2 \frac{dE_c}{d\rho}(\rho) + \Gamma(\rho, T)\rho \int_0^T C_v(\rho, T) dT, \quad (2)$$

где ρ — плотность вещества;
 E, E_c, E_T — полная, холодная и тепловая удельные энергии;
 P, P_c, P_T — полное, холодное и тепловое давления;
 $\Gamma = \Gamma(\rho, T)$ — функция Грюнайзена;
 C_v — удельная теплоемкость.

В УРС вида (1), (2) входят две неизвестные функции: $E_c = E_c(\rho)$ и $\Gamma = \Gamma(\rho, T)$ (зависимость удельной теплоемкости от плотности и температуры считается известной), которые должны быть построены из данных ударно-волновых экспериментов с учетом основного термодинамического тождества:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial(1/\rho)} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - P. \quad (3)$$

Подставляя (1), (2) в (3), получаем уравнение для определения коэффициента Грюнайзена:

$$\left(\frac{\partial TE_T \Gamma}{\partial T} \right)_\rho - 2 \frac{TE_T \Gamma}{T} = \left(\frac{\partial E_T}{\rho \partial(1/\rho)} \right)_T. \quad (4)$$

Острик Афанасий Викторович, профессор, главный научный сотрудник.
 E-mail: ostrik@icp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 17 октября 2019 г.

© Острик А. В., 2020

Интегрируя (4) с начальным условием (с учетом того, что при $T \rightarrow 0$ и $C_v \rightarrow 0$)

$$\left. \frac{E_T \Gamma}{T} \right|_{T=0} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial C_v}{\partial T} \left|_{T=0} \right. T^2 \frac{\Gamma}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial C_v}{\partial T} \left|_{T=0} \right. \Gamma T = 0,$$

получаем

$$\Gamma(\rho, T) = \frac{T}{E_T(\rho, T)} \int_0^T \left(\frac{\partial E_T(\rho, T)}{\rho \partial(1/\rho)} \right) \frac{dT}{T^2}. \quad (5)$$

Для дебаевского приближения, когда $E_T(\rho, T) = T e_T[\theta_D(\rho)/T]$ и $C_v(\rho, T) = C_v[\theta_D(\rho)/T]$ (θ_D — температура Дебая), интегрируя по частям, из (5) получаем,

$$\Gamma(\rho) = \Gamma_{00}(\rho) = -\frac{\partial \ln(\theta_D)}{\partial \ln(1/\rho)}, \quad (6)$$

где $\Gamma_{00}(\rho)$ — функция Грюнайзена при абсолютном нуле.

Таким образом, в соответствии с (6) в дебаевском приближении функция Грюнайзена не зависит от температуры, а само соотношение (6) обеспечивает выполнение условия термодинамической совместности.

В более общем случае с учетом вклада в теплоемкость электронной компоненты удельная внутренняя энергия определяется соотношением

$$E_T(T) = T e_T \left(\frac{\theta_D(\rho)}{T} \right) + \frac{c_e T^2}{2} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\gamma_e}, \quad (7)$$

где ρ_0 — плотность вещества при нормальных условиях;

c_e — коэффициент электронной теплопроводности;

γ_e — электронный аналог коэффициента Грюнайзена.

Из (5)—(7) получаем

$$\Gamma(\rho, T) = \frac{T}{E_T(\rho, T)} \times \left[\Gamma_{00}(\rho) e_T \left(\frac{\theta_D(\rho)}{T} \right) + \gamma_e \frac{c_e T}{2} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\gamma_e} \right]. \quad (8)$$

Согласно (8) при учете вклада электронной теплоемкости функция Грюнайзена зависит от температуры и задается функциями плотности $\theta_D(\rho)$, $\Gamma_{00}(\rho)$, определяемыми далее в табличном виде.

Функция $E_c = E_c(\rho)$ связана с ударной сжимаемостью $P_H = P_H(\rho)$.

Из соотношения Гюгонио на фронте ударной волны имеем

$$E - E_0 = \frac{1}{2} [P_H(\rho) + P_0] \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right).$$

Используя (1), в случае дебаевского приближения ($\Gamma(\rho) = \Gamma_{00}(\rho)$) получаем

$$E_T[\rho, T_H(\rho)] = \psi(\rho) - E_c^*, \quad (9)$$

где $E_c^* = E_c(\rho) - E_c(\rho_0)$;

$$\psi(\rho) = \frac{1}{2} [P_H(\rho) + P_0] \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) + E_{T_0};$$

$$E_{T_0} = E_T(\rho_0, T_0),$$

$$E_c^* = E_c(\rho) - E_c(\rho_0),$$

где $T_H(\rho)$ — температура на УА.

Отметим, что если экспериментальная УА задана линейной зависимостью между волновой и массовой скоростями $D = \alpha + \beta U$ (где D — волновая скорость; U — массовая скорость, α, β — экспериментально определяемые коэффициенты), то ударная сжимаемость рассчитывается по известному соотношению:

$$P_H(\rho) = \rho_0 D U = \rho_0 \frac{\alpha^2 (1 - \rho_0/\rho)}{[1 - \beta (1 - \rho_0/\rho)]^2}.$$

Поскольку уравнения состояния также выполняются на УА, то в случае дебаевского приближения ($\Gamma(\rho) = \Gamma_{00}(\rho)$)

$$-\frac{dE_c^*}{d(1/\rho)} + \Gamma_{00}(\rho) \rho E_T[\rho, T_H(\rho)] = P_H(\rho). \quad (10)$$

Для поликристаллического тела функция $\Gamma_{00}(\rho)$ рассчитывается из известного соотношения ($t = 0$ — теория Ландау—Слэтера; $t = 1$ — теория Дуглейла—Макдональда; $t = 2$ — теория свободного объема):

$$\Gamma_{00}(\rho) = -\left(\frac{2-t}{3} \right) - \frac{1}{2\rho} \frac{\frac{d^2}{d(1/\rho)^2} [\rho^{-\gamma} P_c(\rho)]}{\frac{d}{d(1/\rho)} [\rho^{-\gamma} P_c(\rho)]}, \quad (11)$$

$$\gamma = \frac{2t}{3}.$$

Входящий в (11) параметр t может быть определен из условия касания третьего порядка УА и нулевой изэнтропы:

$$\Gamma_{00}(\rho_0) = 2\beta - \frac{2+t}{3}.$$

Из (9)—(11) получаем обыкновенное дифференциальное уравнение третьего порядка для определения удельной холодной энергии в зависимости от плотности:

$$\frac{d^3 E_c^*}{d\rho^3} = 2 \left(\frac{2+t}{3} + \frac{P_H(\rho) - \rho^2 dE_c^*/d\rho}{\rho [\psi(\rho) - E_x^*]} - 3 \right) \times \\ \times \left(\frac{d^2 E_c^*}{\rho d\rho^2} + (2-\gamma) \frac{dE_c^*}{\rho^2 d\rho} \right) + (3-\gamma)(2-\gamma) \frac{dE_c^*}{\rho^2 d\rho}. \quad (12)$$

Начальные условия для уравнения (12) задаются при нормальной плотности $\rho = \rho_0$:

$$E_c^*|_{\rho=\rho_0} = 0; \quad \left. \frac{dE_c^*}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_0} = \frac{P_0}{\rho_0^2} - \frac{\Gamma_0 E_{T_0}}{\rho_0}; \\ \left. \frac{d^2 E_c^*}{d\rho^2} \right|_{\rho=\rho_0} = - \left. \frac{dP_H}{\rho^2 d\rho} \right|_{\rho=\rho_0} - \Gamma_0^2 \frac{E_{T_0}}{\rho_0^2} - 2 \left. \frac{dE_c^*}{\rho d\rho} \right|_{\rho=\rho_0}.$$

Первое условие очевидно из определения E_x^* , второе следует из (10), третье может быть получено для второй производной из условия касания УА и изэнтропы $((\partial P / \partial \rho)_{H_0} = (\partial P / \partial \rho)_{S_0})$.

Запишем дифференциальное уравнение (12) в виде системы трех обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка и проинтегрируем численно методом Рунге—Кутты четвертого порядка точности с переменным шагом по плотности.

После определения функции $E_c^* = E_c^*(\rho)$ и ее производных находим температуру Дебая:

$$\theta_D(\rho) = \theta_{D_0} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\frac{1+t}{3}} \sqrt[3]{\frac{\frac{d}{d\rho}(\rho^{-\gamma} P_c)}{\frac{d}{d\rho}(\rho^{-\gamma} P_c)|_{\rho=\rho_0}}},$$

и температуру на УА из решения уравнения (9)

$$T_H(\rho) e_T \left(\frac{\theta_D(\rho)}{T_H(\rho)} \right) = \psi(\rho) - E_c^*(\rho).$$

В более общем случае с учетом вклада в удельную теплоемкость электронной компоненты (см. (7), (8)) получим систему пяти дифференциальных уравнений (с добавлением дифференциальных уравнений для температуры на УА и температуры Дебая с соответствующими начальными условиями).

Уравнение состояния для многокомпонентной смеси

При построении уравнений, описывающих динамическое поведение смеси, как правило, рассматривают два крайних случая [6]:

- идеальный теплообмен, обуславливающий выравнивание температур компонентов смеси (равновесное приближение);

- отсутствие теплообмена между компонентами смеси (адиабатическое приближение).

Первый случай соответствует УРС, второй описывает поведение МС при практически мгновенном подводе энергии к компонентам смеси. Далее рассмотрим лишь равновесный случай.

Пусть массовое содержание компонентов в МС равно m_i (где $i = 1, \dots, N$; N — число компонентов). Тогда система уравнений для описания УРС смеси $P = P(\rho, T)$, имеющей общую температуру T , записывается в виде $N - 1$ равенств давлений (предполагается механическое равновесие между компонентами). Исходя из условия аддитивности объемов ($j = 1, \dots, N - 1$)

$$\begin{cases} P_j(\rho_j, T) = P_{j+1}(\rho_{j+1}, T); \\ \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{\rho_i} = \frac{1}{\rho}. \end{cases} \quad (13)$$

По заданным значениям ρ, T нелинейная система уравнений (13) позволяет определить все N значений плотностей компонентов смеси ρ_i ($i = 1, \dots, N$). После этого давление P определяется из УРС любого компонента, например первого: $P = P_1(\rho_1, T)$.

Во многих случаях компоненты МС характеризуются высокой пористостью, которая также может быть учтена в рамках рассматриваемого подхода, как это сделано в [7], где использована модель пористости $p \propto [8]$.

Нелинейная система уравнений (13) решается численно методом Ньютона посредством ее представления в виде системы линейных уравнений (СЛУ) (предполагается, что УРС компонентов содержат производные давлений по плотности на изотермах) и итераций:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P_j}{\partial \rho_j} \right)_T \overline{\rho_j} - \left(\frac{\partial P_{j+1}}{\partial \rho_{j+1}} \right)_T \overline{\rho_{j+1}} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial \rho_j} \right)_T \rho_j - \\ - \left(\frac{\partial P_{j+1}}{\partial \rho_{j+1}} \right)_T \rho_{j+1} + P_{j+1}(\rho_{j+1}, T) - P_j(\rho_j, T); \\ \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{\rho_i^2} \overline{\rho_i} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{\rho_i} - \frac{1}{\rho}, \end{cases} \quad (14)$$

где черта над величиной означает ее новое итерационное значение, а производные берутся при старых значениях плотностей ρ_j .

В частном случае двухкомпонентной смеси последнее уравнение системы (13) позволяет аналитически выразить одну плотность через другую, и

поиск решения сводится к нахождению корня одного нелинейного уравнения любым подходящим численным методом.

Дифференцируя уравнения системы (13) по плотности, считая ρ_i функциями ρ и T ($\rho_i = \rho_i(\rho, T)$), получаем СЛУ, из которой можно определить производные плотностей компонентов по плотности смеси в целом:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P_j}{\partial \rho_j} \right)_T \left(\frac{\partial \rho_j}{\partial \rho} \right)_T - \left(\frac{\partial P_{j+1}}{\partial \rho_{j+1}} \right)_T \left(\frac{\partial \rho_{j+1}}{\partial \rho} \right)_T = 0; \\ \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{\rho_i^2} \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{\rho^2}. \end{cases} \quad (15)$$

Аналогично, дифференцируя уравнения системы (13) по T , получаем СЛУ для производных плотностей компонентов МС по температуре смеси:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P_j}{\partial \rho_j} \right)_T \left(\frac{\partial \rho_j}{\partial T} \right)_T - \left(\frac{\partial P_{j+1}}{\partial \rho_{j+1}} \right)_T \left(\frac{\partial \rho_{j+1}}{\partial T} \right)_T = \\ = \left(\frac{\partial P_{j+1}}{\partial T} \right)_{\rho_{j+1}} - \left(\frac{\partial P_j}{\partial T} \right)_{\rho_j}; \\ \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{\rho_i^2} \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial T} \right)_T = 0. \end{cases} \quad (16)$$

Системы (14)–(16) решаются численно стандартным методом исключения Гаусса с выбором главного элемента. Отметим, что матрицы всех этих трех СЛУ имеют одинаковый вид. При этом СЛУ (15), (16) могут решаться одновременно (подпрограмма решения СЛУ реализует метод исключения Гаусса для набора правых частей при одной и той же матрице СЛУ), что сокращает время расчета искомых производных.

После определения производных плотностей компонентов МС находят производные давлений и удельной внутренней энергии по плотности и температуре смеси. Производные удельной внутренней энергии смеси $E = E(\rho, T)$ рассчитывают по формулам

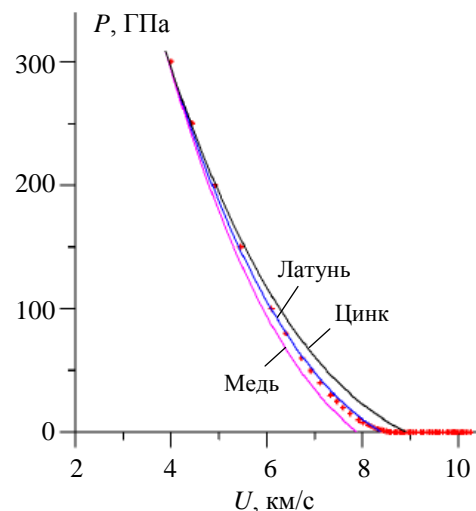
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial \rho} \right)_T &= \sum_{i=1}^N m_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial \rho_i} \right)_T \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial \rho} \right)_T; \\ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\rho &= \sum_{i=1}^N m_i \left[\left(\frac{\partial E_i}{\partial T} \right)_{\rho_i} + \left(\frac{\partial E_i}{\partial \rho_i} \right)_T \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial T} \right)_\rho \right]. \end{aligned}$$

Изэнтропы разгрузки двухкомпонентного материала из ударного сжатого состояния

В качестве примера двухкомпонентного материала рассмотрим сплав меди с цинком (латунь:

$\rho_0 = 8,45 \text{ г/см}^3$, 77,4 % Cu + 22,6 % Zn). Латунь является важным конструкционным материалом, используемым, в частности, в конструкциях, работающих в условиях ударно-волнового нагружения (см., например, [9]). По экспериментально определенным в [10] ударным адиабатам меди ($\rho_0 = 8,93 \text{ г/см}^3$) $D = 3,899 + 1,534U - 0,0129U^2$ ($U \leq 12,5 \text{ км/с}$) и цинка ($\rho_0 = 7,14 \text{ г/см}^3$) $D = 3,031 + 1,608U - 0,0224U^2$ ($U \leq 12,5 \text{ км/с}$) строим их УРС в соответствии с разделом "Уравнения состояния для поликристаллических компонентов МС". Затем строим УРС МС (см. раздел "Уравнение состояния для многокомпонентной смеси"), которое и используется для расчета изэнтропы разгрузки.

На рисунке показаны изэнтропы разгрузки в переменных P – U (диаграммы P – U удобны при анализе контактного взаимодействия сред) из ударно-сжатого состояния латуни с параметрами $U = 3,9 \text{ км/с}$, $P = 306,7 \text{ ГПа}$ (УА латуни $D = 3,73 + 1,43U$ [11]). Звездочками показаны данные, полученные с использованием широкодиапазонных табличных УРС [12] для латуни.



Изэнтропы разгрузки меди, латуни и цинка из ударно-сжатого состояния латуни

Выводы

Предложен новый феноменологический подход к построению УРС поликристаллических материалов, при котором холодные составляющие давления и энергии воспроизводят с точностью имеющихся экспериментальных данных по динамической сжимаемости вещества (как правило, точность $\sim 5\%$).

Построена смесевая модель многокомпонентного материала, применимая при высоких давлениях или малом сопротивлении на сдвиг его компонентов. Описан численный алгоритм реализации этой модели.

Приведен пример расчета по предложенному УРС МС энтропии двухкомпонентного материала (латуни) с использованием экспериментально определенных УА его компонентов (меди и цинка).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-08-00964-а, 18-08-00094-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. — М.: Наука, 1978. — 336 с.
2. Куропатенко В. Ф. Мезомеханика однокомпонентных и многокомпонентных материалов // Физич. мезомеханика. 2001. Т. 4. № 3. С. 49—55.
3. Кристенсен Р. М. Введение в механику композитов. — М.: Мир, 1982. — 334 с.
4. Каннель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортвов В. Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. — М.: Янус-К, 1996. — 408 с.
5. Дремин А. Н., Карпухин И. А. Метод определения ударных адиабат дисперсных веществ // ПМТФ. 1971. № 3. С. 184—188.
6. Бакулин В. Н., Острик А. В. Комплексное действие излучений и частиц на тонкостенные конструкции с гетерогенными покрытиями. — М.: Физматлит, 2015. — 288 с.
7. Острик А. В., Острик Е. А. Квазистатическая модель установления давления в многокомпонентном пористом гетерогенном материале при воздействии на него излучения // Химическая физика. 2001. Т. 20. № 8. С. 90—93.
8. Херрманн В. Определяющие уравнения для динамического сжатия пластических пористых материалов: сб. пер. «Механика». — М.: Мир, 1970. С. 96—113.
9. Реут И. И., Кривченко А. Л. О методе оценки латуни как материала для облицовки боеприпасов типа "ударное ядро" // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. «Физ.-мат. науки». 2011. Вып. 4 (25). С. 188—190.
10. Трунин Р. Ф., Гударенко Л. Ф., Жерноклетов М. В., Симаков Г. В. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001. — 446 с.
11. Соловьев В. О., Христофоров Б. Д. Моделирование механического воздействия импульсного рентгеновского излучения на стенки камер ядерных реакторов // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2007. № 4. С. 72—76.
12. Бушман А. В., Ломоносов И. В., Фортвов В. Е. Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. — Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1992. — 196 с.

Development of equations of state in the compression area for multicomponent mixes using the shock adiabatic curve of their components

A. V. OSTRICK

Institute for Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia

Development of questions of state for polycrystalline bodies in the compression area are considered. These equations are developed by us on the basis of experimentally determined shock adiabate and dependence of specific heat capacity on density and temperature. The numerical method of determining of specific cold energy and Grüneisen function at temperature $T = 0$ K depending on the compression ratio of the material is proposed. A mixed model of a multicomponent material and a numerical algorithm for its realization are described. Results of calculations of parameters for isentropic unloading of two-component material from shock compressed state are given.

Keywords: multicomponent mixes, equations of state, shock adiabatic curve, shock and wave experiments.

УДК 669.293:661.681:546.82:677.523:546.823'171

Влияние барьерных покрытий монокристаллических волокон α -Al₂O₃ на межфазные связи и прочность композиционных материалов на основе Nb—Si-эвтектики

Б. В. ЩЕТАНОВ, д-р техн. наук; В. В. ДМИТРИЕВА, канд. хим. наук;
Р. М. ДВОРЕЦКОВ; И. Ю. ЕФИМОЧКИН

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

Исследовано взаимодействие матрицы Nb—Si—Ti и монокристаллических волокон (МКВ) α -Al₂O₃ с барьерными покрытиями TiN, Mo, W на межфазных границах матрица—покрытие—волокно. Установлено, что прочность при изгибе при 1300 °С волокнистого композиционного материала (КМ) на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ с TiN покрытием, при том же объемном наполнении и при прочих равных условиях (после 10 ч старения) незначительно превышает прочность КМ на основе Nb—Si—Ti матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ волокнами с W и Mo покрытиями.

Ключевые слова: Nb—Si-эвтектика, Nb-матрица, монокристаллические волокна α -Al₂O₃, барьерные покрытия TiN, барьерные покрытия Mo, барьерные покрытия W, высокотемпературная прочность при изгибе.

Одной из важных задач материаловедения является разработка новых более высокотемпературных жаропрочных материалов для изготовления турбинных и сопловых лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) для авиации и энергетики.

Широко применяемые для этих целей жаропрочные никелевые сплавы с рабочей температурой ~ (1100—1150 °С) уже практически исчерпали свой ресурс, и следующее поколение материалов должно обеспечить рабочую температуру ~ 1350 °С, что существенно повысит эффективность двигателей, а также улучшит их экологические показатели [1]. Таким образом, возникает необходимость в поиске и разработке нового семейства КМ на основе матриц из жаропрочных сплавов. В качестве перспективных материалов для разработки в этом направлении рассматривают, в частности, эвтектики на основе двойных диаграмм состояния Nb—Si и Mo—Si с дисперсионным упрочнением силицидами [2—8].

Не исключая *in-situ* дисперсионный механизм упрочнения, представляет интерес и механизм армирования *in-situ* NbSi-композигов МКВ тугоплавких соединений, например монокристаллическими волокнами оксида алюминия α -Al₂O₃ [9—15].

Однако наряду с высокотемпературной ползучестью NbSi-композигов сдерживающим фактором для их широкого применения является их склонность к окислению как при рабочих, так и при более низких температурах [16]. Проблемы возникают и по другим направлениям: несоответствие коэффициентов температурного линейного расширения (КТЛР) волокна и матрицы, взаимодействие на границе волокно—матрица и т. д. Тем не менее разработчики КМ считают, что МКВ α -Al₂O₃ являются перспективными для упрочнения работоспособных при высоких рабочих температурах суперсплавов на основе ниобиевой матрицы. Одной из важнейших задач по данной проблеме являются исследования по разработке антиокислительных (для КМ) и диффузионно-барьерных (для МКВ α -Al₂O₃) покрытий [17].

Цель работы — изучение влияния барьерных покрытий TiN, Mo, W монокристаллических волокон α -Al₂O₃ на межфазные связи (матрица—покрытие—волокно) и высокотемпературную прочность КМ на основе Nb—Si-эвтектики.

В качестве модели матрицы был взят состав широко известного *in-situ*-композигов — Nb₃₃Ti₁₆Si, ат. % [18].

Методы, оборудование и материалы

Исходными компонентами для изготовления трехкомпонентной NbTiSi-матрицы являлись про-

Щетанов Борис Владимирович, главный научный сотрудник лаборатории "Металлические композиционные материалы", профессор.

E-mail: shetanov@mail.ru

Дмитриева Виктория Владимировна, научный сотрудник лаборатории "Металлические композиционные материалы".

E-mail: murasheva_v_v@mail.ru

Дворецков Роман Михайлович, ведущий инженер "Лаборатории спектральных, химико-аналитических исследований и эталонных образцов".

E-mail: r.dvoretzky@mail.ru

Ефимочкин Иван Юрьевич, начальник лаборатории "Металлические композиционные материалы".

E-mail: iefimochkin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10 октября 2019 г.

© Щетанов Б. В., Дмитриева В. В., Дворецков Р. М., Ефимочкин И. Ю., 2020

мышленные порошки ниобия марки НБП2-б с чистотой 99,7 (ТУ 48-4-284-73) и титана марки ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-22); порошок кремния получали в шаровой мельнице (наполнителя не превышал 0,3 масс. %).

Композиционные порошки (КП) изготавливали механическим легированием с использованием атритора А-60-К [19]; размер частиц порошков для Nb₃₃Ti₁₆Si ат. % матрицы определяли на лазерном анализаторе Analysette 22 MicroTec фирмы "Fritsch GmbH" (Германия). В качестве армирующего наполнителя были взяты МКВ α -Al₂O₃, так как они обладают исключительно высокой окислительной стойкостью и высокой прочностью при температурах, близких к температуре плавления α -Al₂O₃ (2053 °С). Зависимость прочности волокон от диаметра, как и прочность при 1400 °С, представлены в работах [10, 11]. В качестве диффузионно-барьерных покрытий были взяты TiN, Mo и W [12—15], для сравнения брали МКВ α -Al₂O₃ без покрытия. Толщины покрытий составляли от 5 до 40 мкм. Покрытия наносили на МКВ ионно-плазменным методом на установке ВУ-1БС (скорость напыления 0,5 мкм/мин). Адгезию покрытия с МКВ α -Al₂O₃ оценивали по методу нанесения сетки царапин (метод рисок), ГОСТ 9.302-88.

Образцы КМ получали горячим прессованием КП матричного состава и армирующих МКВ α -Al₂O₃ в графитовой пресс-форме при 1400 °С в вакууме при 10⁻³ мм рт. ст.

Высокотемпературную (1300 °С) прочность КМ при трехточечном изгибе определяли в среде аргона на установке Instron 5882 фирмы Instron (США), оснащенной печью сопротивления. Размеры образцов составляли 60×8×(3—6) мм, база испытаний — 40 мм, скорость перемещения траверсы 2 мм/мин.

Фазовый состав КМ изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3, CuK α -излучение). Съемку дифрактограмм проводили в режиме пошагового сканирования в диапазоне углов 2 θ = 30—70° с шагом $\Delta 2\theta$ = 0,05°. Предварительную обработку и расшифровку полученных рент-

генограмм проводили с использованием базы данных PDF-2.

Плотность КМ измеряли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 18898-89). Структуру материалов и распределение элементов на межфазных границах исследовали на приборе JCMA-733 фирмы JEOL (Япония), оснащенном микроанализатором IncaEnergy фирмы Oxford Instruments Analytical (Великобритания).

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010 фирмы Hitachi (Япония) с использованием приставки с твердотельным кремниевым детектором X-max N 80 фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Построение карт распределения элементов, визуализацию энергодисперсионных спектров и расчеты локального состава выполняли с использованием программных модулей AzTec.

Результаты и обсуждение

В качестве барьерных покрытий на МКВ α -Al₂O₃ выбраны TiN, Mo и W. Одной из основных задач барьерных покрытий на волокнах является предотвращение химического взаимодействия между матрицей КМ и волокном, способствующего образованию механической связи, что позволяет обеспечить сохранность волокна в матрице и дальнейшее использование КМ при высоких температурах. В табл. 1 и 2 приведены значения плотностей, температур плавления и коэффициенты теплового линейного расширения (КТЛР) используемых авторами барьерных покрытий. На основе приведенных данных установлено, что выбранные покрытия являются высокожаропрочными (их КТЛР достаточно близки к КТЛР ниобия) и, по предположению авторов, отвечают ранее перечисленным условиям.

Следует отметить, что нитрид титана устойчив к окислению на воздухе только до 1000 °С, а при более высоких температурах разъедается некоторыми оксидами, в частности оксидом кремния [22].

Таблица 1

Физические и термические свойства барьерных покрытий и основных компонентов композиционного материала [20—27]

Свойство	Основные компоненты КМ		Барьерные покрытия		
	Nb	Al ₂ O ₃	TiN	Mo	W
Температура плавления, °С	2468	2044—2053	2930—3205	2620—2890	3422
Плотность (г/см ³) при 20 °С	8,57	3,9—4,1	5,44	10,2	19,25

Таблица 2

Коэффициенты теплового линейного расширения барьерных покрытий и основных компонентов композиционного материала [20—27]

Показатель	Основные компоненты КМ		Барьерные покрытия		
	Nb	α -Al ₂ O ₃ [24]	TiN	Mo	W
$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha, 10^{-6}/\text{град}$	$\alpha, 10^{-6}/\text{град}$	$\alpha, 10^{-6}/\text{град}$	$\alpha, 10^{-6}/\text{град}$	$\alpha, 10^{-6}/\text{град}$
27	7,12	7,82		5,1	4,44
127	7,19	8		5,1	4,49
227		8,18			
327	7,42	8,36		5,1	4,6
400					
427		8,55			
527	7,74	8,75		5,1	4,73
727	8,06	9,09		5,13	4,87
800					
927	8,38	9,44		5,35	5,07
1100			9,35*		
1200					
1127		9,8			
1 227	8,86			8,25	5,48
1327		10,15			
1 527	9,35			8,9	6,05
1600					
1727		10,85			
1800					
1 827	9,84			9,65	6,73
1927		11,2			
2 127	10,32			10,25	7,56
2 427	10,8			10,65	8,4

* КТЛР для TiN приводится в интервале температур 25—1100 °С.

Для оценки адгезии покрытия к α -Al₂O₃ покрытия TiN, Mo и W напыляли на монокристаллическую α -Al₂O₃-пластинку, далее с помощью алмазного стеклореза методом рисок наносили риски (надрезы) [12—15]. Отслоений покрытий от монокристаллической подложки α -Al₂O₃ как в местах пересечения надрезов, так и по всей их длине не наблюдалось, т. е. адгезию можно считать удовлетворительной. При сравнении W [15] покрытия с TiN [12, 13] и Mo [14] покрытиями отмечено, что по морфологической оценке рисок покрытие W ближе к Mo, более гладкому, чем риски на покрытии TiN.

Экспериментальные образцы волокнистого КМ были изготовлены горячим прессованием КП системы Nb—Si—Ti указанного состава, полученного механическим легированием, и непрерывных МКВ α -Al₂O₃ с покрытиями на основе TiN, Mo и W и без покрытия.

На рис. 1 представлена рентгенограмма матрицы волокнистого КМ на основе Nb—Si—Ti системы [14].

Экспериментальные значения межплоскостных расстояний (d_{hkl}) всех трех пиков Nb не совпадают с табличными значениями более чем на 0,01 Å, что

свидетельствует об образовании твердого раствора. Кроме указанных трех пиков, на рентгенограмме присутствуют и другие линии. Расшифровка фаз осложняется тем, что практически все силициды Nb и Ti имеют очень близкие значения межплоскостных расстояний.

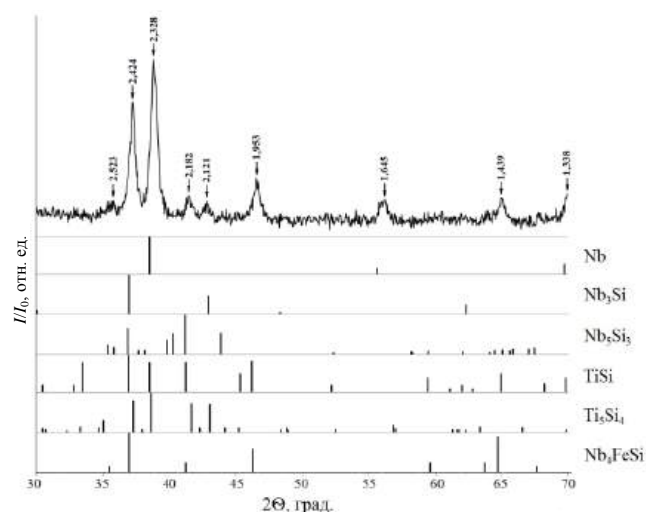


Рис. 1. Рентгенограмма матрицы композиционного материала на основе системы Nb—Si—Ti и трих-рентгенограммы табличных значений идентифицируемых фаз

В данной системе с большой степенью вероятности присутствуют следующие фазы: твердый раствор на основе Nb ($\text{Nb}_{\text{т.р.}}$), Nb_3Si , Ti_5Si_4 , Nb_4FeSi . Могут иметь место и фазы TiSi , Nb_5Si_3 , но в значительно меньшем количестве. Появление фазы Nb_4FeSi , наиболее хорошо соответствующей пикам, полученным на рентгенограмме, может быть связано с внесением в исходные порошки Fe как в ходе помола Si, так и при механическом легировании.

Ранее в [12—15] для уточнения полученных результатов были проведены исследования элементного состава с использованием метода микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). На рис. 2 представлены микроструктура КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, полученная со шлифа с помощью растрового электронного микроскопа в режиме обратно отраженных электронов, и карта проведения МРСА. Как видно из рисунка, по цветовой гамме хорошо различимы три структурные составляющие: белая, черная и серая, при этом серая неоднородна по цвету.

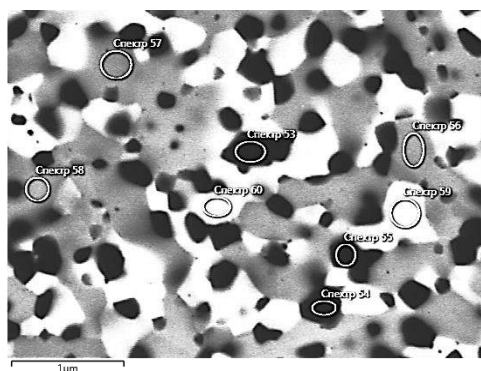


Рис. 2. Микроструктура матрицы с картой проведения микрорентгеноспектральных исследований

Методом МРСА установлено (табл. 3), что КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы могут содержать следующие фазы: $(\text{Nb}, \text{Ti})_{\text{т.р.}}$, $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$, $(\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3$ и Nb_4FeSi , что не совсем согласуется в связи с отсутствием фаз TiSi и Ti_5Si_4 с результатами РФА.

Вследствие этого были проведены исследования с использованием метода физико-химического фазового анализа (ФХФА), основанного на электрохимическом разделении фаз путем анодного растворения монолитного образца сплава с последующим исследованием изолированной фракции (изолята) РФА-методом [14]. При расшифровке рентгенограммы выделенного осадка установлено, что полученные пики принадлежат фазам Nb_3Si и Nb_4FeSi . Таким образом, основными фазами являются $(\text{Nb}, \text{Ti})_{\text{т.р.}}$, $(\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$ и Nb_4FeSi , которые наиболее устойчивы.

Для того чтобы сделать предварительный вывод об эффекте упрочнения КМ волокнами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, следует воспользоваться понятием о "сильной" и "слабой" межфазной связи, предложенным Бауманом и др. [29]. Исследуя механические свойства КМ на основе Ni—Al-системы, упрочненной волокнами сапфира, Бауман ввел следующие понятия: "сильная" связь возникает в случае, если происходит химическое взаимодействие между матрицей и армирующим волокном; "слабая" (механическая) межфазная связь образуется в основном за счет трения [29]. Авторы работы [29] определили численные значения межфазной связи для КМ системы Ni—Al при выдавливании волокна из матрицы:

Вид связи	Прочность связи, МПа
"Слабая"	~ 100
"Сильная"	~ 280

Таблица 3

Содержание элементов и фаз в структурных составляющих

Цвет структурной составляющей (Z-контраст)	Спектр	Содержание элементов, ат. %				Фаза
		Nb	Si	Ti	Fe	
Черный	53	30,9	1,9	67,2	0,0	$\beta + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$
	54	31,5	10,9	55,2	2,5	$\beta + (\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3 + \text{Nb}_4\text{FeSi}$
	55	39,9	3,5	56,6	0,0	$\beta + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$
Серый	56	54,7	19,6	18,1	7,7	$(\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3 + \text{Nb}_4\text{FeSi} + \gamma$
	57	53,5	20,2	18,6	7,8	$(\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3 + \text{Nb}_4\text{FeSi} + \gamma$
	58	53,8	18,7	21,3	6,2	$(\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3 + \text{Nb}_4\text{FeSi} + \gamma$
Белый	59	74,9	6,2	18,9	0,0	$\gamma + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si}$
	60	69,6	8,3	19,7	2,4	$\gamma + (\text{Nb}, \text{Ti})_3\text{Si} + \text{Nb}_4\text{FeSi}$

Примечание: γ — $(\text{Nb}, \text{Ti})_{\text{т.р.}}$ на основе Nb (кристаллическая решетка ОЦК Im-3m);
 β — $(\text{Ti}, \text{Nb})_{\text{т.р.}}$ на основе Ti (кристаллическая решетка ОЦК Im-3m)
(фазы даны в обозначениях [28]).

На рис. 3 представлены фотографии поверхностей шлифов КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃, с изображением границ матрица—волокно (рис. 3, а) и матрица—покрытие—волокно (рис. 3, б—г), полученные непосредственно после горячего прессования (исходные).

Таким образом, на основании понятия о межфазной связи можно сделать вывод, что при отсутствии барьерного покрытия между матрицей и волокном имеет место физико-химическое взаимодействие (см. рис. 3, а), приводящее к образованию "сильной" связи в обозначениях Баумана [12, 29].

Для полноты картины рентгенофазовых и структурных исследований в зоне взаимодействия был привлечен метод МРСА. Представленная на рис. 3, а фотография микроструктуры КМ содержит зону взаимодействия матрица—волокно с картой проведения микрорентгеноспектральных исследований, результаты которых приведены в табл. 4. Слева от зоны взаимодействия матрица—волокно видна структура исходной матрицы, фазовый состав указан на фотографии (β -Nb_{т.р}, Nb₃Si и Nb₅Si₃; он чаще встречается в научной литературе).

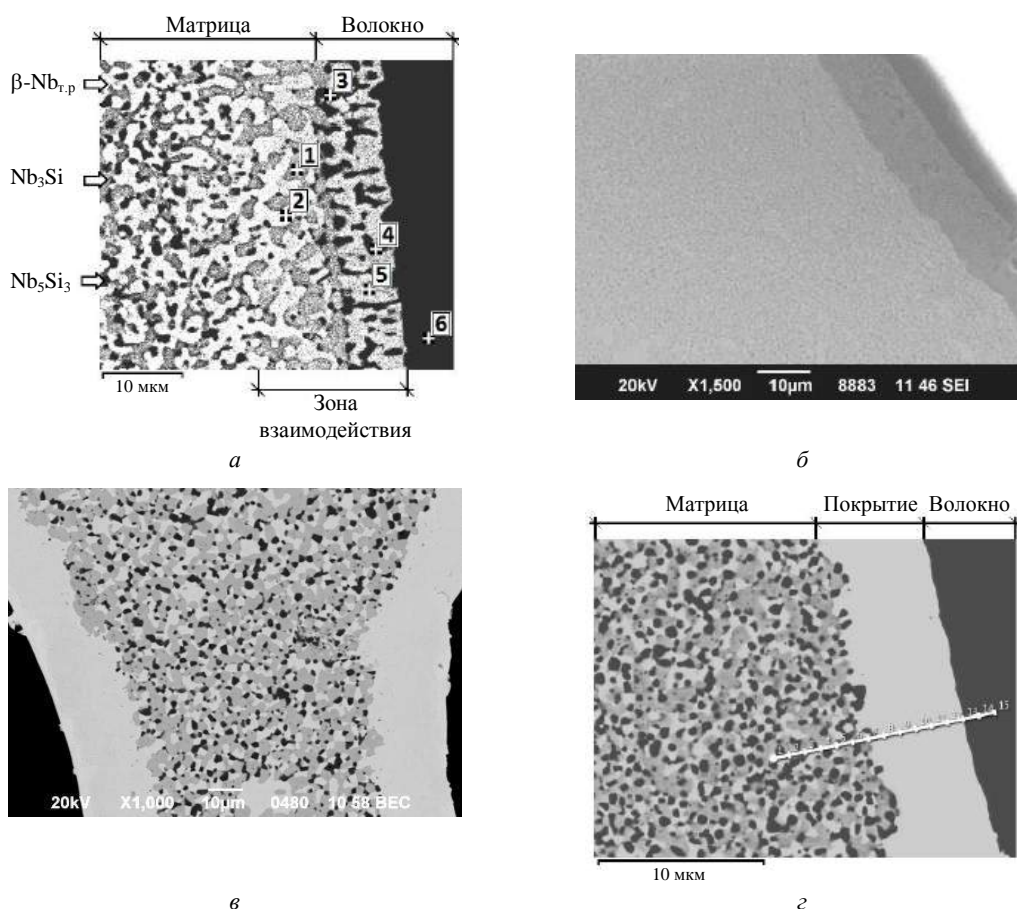


Рис. 3. Микроструктура межфазных границ матрица—волокно и матрица—покрытие—волокно в КМ на основе матрицы Nb—Si—Ti, армированной МКВ α -Al₂O₃, после горячего прессования:
а — без покрытия; б — с барьерным покрытием TiN; в — Mo; г — W. На фото а, в, г волокно черного цвета, на фото б — белого (изображение во вторичных электронах; матрица — серая, барьерное покрытие — темно-серое)

Таблица 4

Содержание элементов в фазовых составляющих

Спектр	Цвет	Содержание элементов, ат. %					
		Nb	Si	Ti	Fe	Al	O
1	Серый	39	28	24	<1	9	—
2	Белый	60	5	18	—	17	—
3	Черный	26	16	35	—	9	14
4	Черный	7	—	59	—	4	30
5	Серый	42	3	17	<1	26	12
6	Черный	—	—	—	—	46	54

Структура матрицы, входящая в зону взаимодействия, вплоть до границы с волокном отличается от структуры исходной матрицы отсутствием фазы черного цвета, т. е. Nb_5Si_3 -фазы. Изменился и элементный состав оставшихся фаз, составы которых представлены в табл. 4:

спектр 1 — здесь, по-видимому, присутствуют две фазы: Nb_3Si и Ti_5Si_4 ;

спектр 2 — β твердый раствор Nb.

Произошли изменения структуры и фазового состава и в приграничной зоне волокна. Структура стала крупнозернистой и двухцветной. Что касается исходного волокна, то вне пределов зоны взаимодействия по рассматриваемым характеристикам монокристаллическая структура осталась неизменной (спектр 6). Исключение составляет боковая поверхность, которая, как видно из рис. 3, а и табл. 4, сильно деградировала, по мнению авторов, прежде всего под воздействием ниобия ((см. спектры 3—5) на рис. 3, а и табл. 4).

Представляет также интерес механизм образования "барьерного вала" на границе зон взаимодействия матрица—волокно (вертикальная серая полоса на рис. 3, а). На рис. 4, а, б показан участок границы матрица—волокно: в лучах Si — рис. 4, а (белый цвет), в лучах Al — рис. 4, б (белый цвет). Из рис. 4, а видно, что кремний располагается в матрице до барьерного вала, после которого его содержание резко снижается, т. е. наблюдается диффузия кремния, которая резко замедляется на границе с волокном.

При взаимном рассмотрении рис. 4, а и б видно, что в процессе спекания произошла взаимная диффузия приграничных элементов с образованием "сильной" связи между матрицей и волокном. Ширина зоны взаимодействия (межфазная граница) равна ~ 30 мкм. При этом, как уже отмечалось, диффузия элементов на границе матрица—волокно приводит как к изменению структуры (исчезла упрочняющая дисперсная фаза Nb_5Si_3) матрицы, так и к изменению ее фазового состава в приграничном слое [12, 13]. Происходит и деградация упрочняющей фазы — МКВ $\alpha-Al_2O_3$. В конечном счете, все это может снизить эффект упрочнения КМ.

Чтобы понять, что происходит на межфазных границах матрица—покрытие и покрытие—волокно, сравним фотографии шлифов торцевой поверхности КМ на основе матрицы Nb—Si—Ti, армированной МКВ $\alpha-Al_2O_3$ с покрытиями на основе TiN, Mo и W (см. рис. 3, б—г). Судя по фотографиям, во всех трех случаях химического взаимодействия на границе матрица—покрытие и на границе покрытие—волокно не наблюдается. Изменений в структурах матрицы и волокна также не обнаружено. Следовательно, на всех межфазных

границах образовались "слабые" связи в обозначениях Баумана [29].

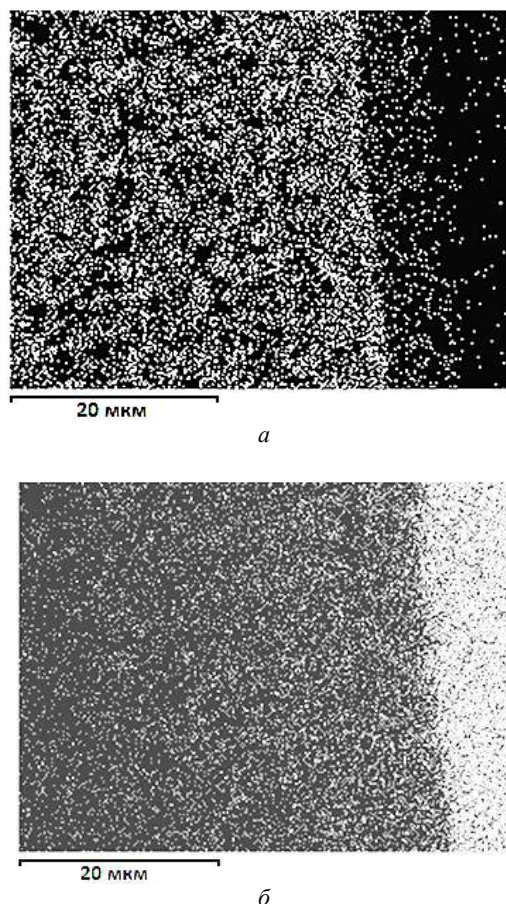


Рис. 4. Изображения приграничных участков матрица—волокно в КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной волокнами без покрытия:
а — в лучах Si; б — в лучах Al

Для полноты картины и проверки этого заключения, а также для оценки диффузии основных элементов КМ в процессе изготовления и теплового старения методом МРСА проведено изучение распределения элементов на межфазных границах волокно—покрытие и матрица—покрытие. Понятно, что условия передачи нагрузки от матрицы к волокну для КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной волокнами с покрытиями, иные, чем того же КМ, но с волокнами без покрытия.

Понятно также, что диффузионно-барьерное покрытие наносят на волокна для защиты от коррозионного воздействия элементов, входящих в состав матрицы. Возникает вопрос: за какое время, при какой температуре и при какой толщине покрытия "агрессивные" элементы, входящие в состав матрицы, достигнут поверхности волокна? Результаты исследований взаимодействия покрытий на межфазных границах покрытие—волокно приведены на рис. 5 и в табл. 5.

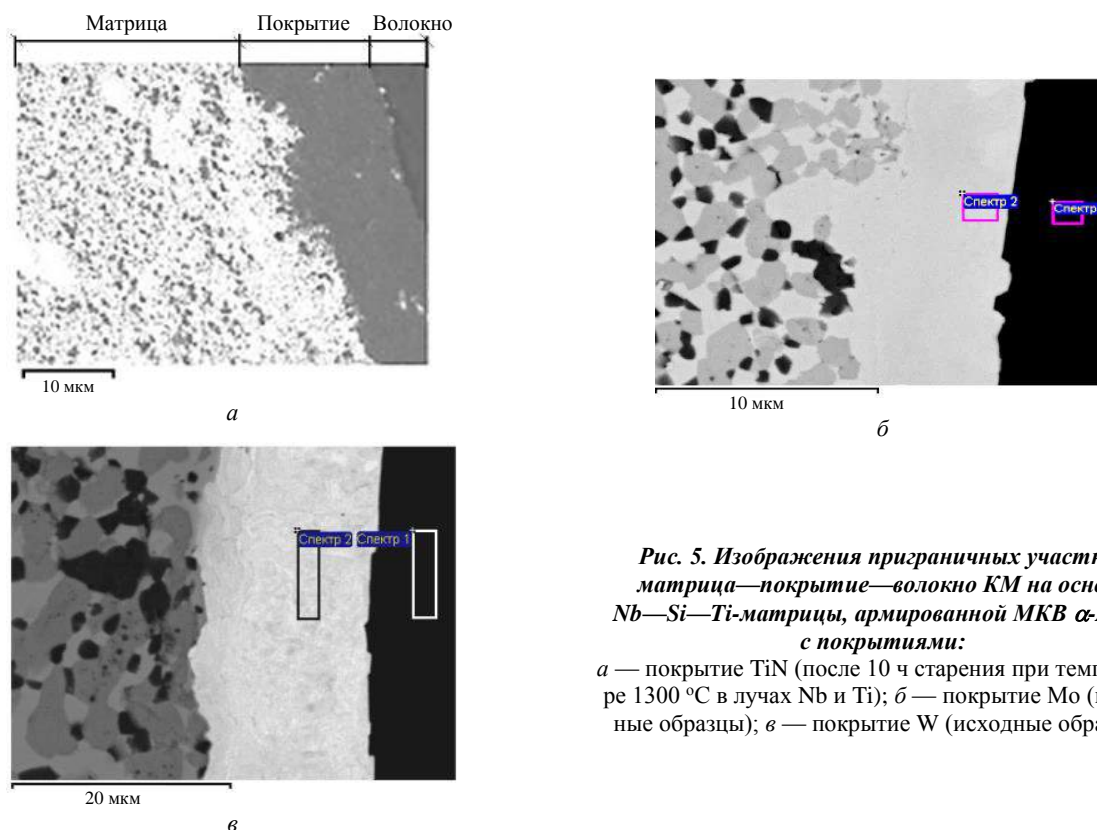


Рис. 5. Изображения приграничных участков матрица—покрытие—волокно КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ с покрытиями:

a — покрытие TiN (после 10 ч старения при температуре 1300 °C в лучах Nb и Ti); *б* — покрытие Mo (исходные образцы); *в* — покрытие W (исходные образцы)

Таблица 5

Содержание элементов на приграничных участках матрица—покрытие—волокно КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ с покрытиями

№	Спектр	Область спектра	Цвет	Содержание элементов, масс. %					
				Nb	Ti	Mo	W	Al	O
1	1	МКВ α -Al ₂ O ₃	Черный	—	—	—	—	57	43
2	2	Мо-покрытие	Серый	—	7	93	—	—	—
3	1	МКВ α -Al ₂ O ₃ после т. с.	Черный	—	—	—	—	57	43
4	2	Мо-покрытие после т. с.	Серый	18	15	67	—	—	—
5	1	МКВ α -Al ₂ O ₃	Черный	—	—	—	—	55	45
6	2	W-покрытие	Серый	—	—	—	98	—	—
7	1	МКВ α -Al ₂ O ₃ после т. с.	Черный	—	—	—	—	55	45
8	2	W-покрытие после т. с.	Серый	20	3	—	77	—	—

Примечание: т. с. — образец после теплового старения при 1300 °C в течение 10 ч.

В правом верхнем углу на рис. 5, *a* виден участок границы матрица—покрытие—волокно в лучах Ti (черный цвет), а также отдельные белые точки, которые относятся к ниобию. Следовательно, после 10 ч выдержки при 1300 °C произошла диффузия Nb в барьерное покрытие на всю его толщину. Согласно [29] и результатам данных исследований межфазные границы КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, упрочненной МКВ α -Al₂O₃ с покрытием TiN (см. рис. 5, *a*), и межфазные связи матрица—покрытие и покрытие—волокно имеют различную природу. В первом случае это "силь-

ная" связь, во втором — "слабая". Это очень важный вывод, позволяющий считать, что технология изготовления КМ дает возможность контролировать виды межфазных связей и управлять ими. Таким образом, авторы обнаружили, что для покрытия TiN толщиной ~ 10 мкм при температуре 1300 °C время достижения поверхности волокна "агрессивными" элементами, входящими в состав матрицы, составляет 10 ч [12, 13].

На рис. 5, *б*, *в* и в табл. 5 представлено содержание алюминия, кислорода и основных элементов матрицы (Nb, Ti, Si) в волокне исходного КМ

и после теплового старения при 1300 °С в течение 10 ч. Видно, что никаких отличий по количественному содержанию основных элементов матрицы и волокна, а также покрытия в указанных спектрах нет. Это означает, что Mo и W барьерно-диффузионные покрытия при той же толщине (~ 10 мкм) и прочих равных условиях более эффективны по предотвращению коррозионного воздействия на МКВ α -Al₂O₃ матричных элементов, в первую очередь ниобия.

Вместе с тем обращает на себя внимание тот факт, что в самих Mo- и W-покрытиях происходит наращивание содержания элементов матрицы. Если в исходном КМ в покрытиях Mo и W за исключением Ti в Mo-покрытии (табл. 5, п. 4, спектр 2) были только следы элементов матрицы (рис. 5, б, в, спектр 2, табл. 5), то после теплового старения в этих покрытиях резко увеличилось содержание Nb и Ti. При этом содержание Nb в Mo-покрытии превысило содержание Ti (~ 15 масс. %) и достигло 18 масс. %, а в W-покрытии оно также превысило содержание Ti (~ 3 масс. %) и достигло ~ 20 масс. % (см. табл. 5). По-видимому, это связано с тем, что Nb как с W, так и с Mo неограниченно растворяются друг в друге и образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Что касается межфазных связей, то несмотря на диффузию элементов на границах матрица—покрытие и покрытие—волокно, связи в обозначениях Баумана остаются "слабыми".

Результаты испытаний КМ при изгибе при комнатной температуре показали, что прочность КМ системы Nb—Ti—Si/MKB α -Al₂O₃ (без покрытия) (см. рис. 3, а) примерно равна прочности матрицы, а прочность того же КМ системы Nb—Ti—Si/MKB α -Al₂O₃ с покрытием TiN (см. рис. 3, б) — несколько ниже. Высокотемпературная прочность при 1300 °С КМ превысила прочность матрицы: в 1,5 раза в случае КМ на основе системы Nb—Ti—Si/MKB α -Al₂O₃ (без покрытия); в 2,5 раза — в случае КМ на основе системы Nb—Ti—Si/MKB α -Al₂O₃ с покрытием TiN; в 2 раза — в случае КМ на основе системы Nb—Ti—Si/MKB α -Al₂O₃ с покрытиями из Mo и W [12—15]. Эти результаты позволяют сделать предположение о возможности использования тугоплавких металлов в качестве как защитных, так и диффузионно-барьерных покрытий для волокон α -Al₂O₃.

Выводы

Установлено, что W и Mo барьерные покрытия, нанесенные на МКВ α -Al₂O₃ ионно-плазменным методом, имеют удовлетворительное качество и более эффективно работают в качестве диффузионного барьера, чем покрытие TiN.

Согласно терминологии Баумана [29] ("сильная" связь — химическая, "слабая" — фрикционная (механическая)), установлены виды связи:

- в исходном КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ (без покрытия), межфазная граница матрица—волокно образует "сильную" связь;
- в исходных КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ с покрытиями TiN, Mo и W, межфазные связи матрица—покрытие и волокно—покрытие являются "слабыми";
- после теплового 10-часового старения в КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ с покрытием TiN, межфазная связь матрица—покрытие становится "сильной", а связь волокно—покрытие остается "слабой" в отличие от КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ с покрытиями Mo и W, где и после теплового старения связи матрица—покрытие и волокно—покрытие остаются "слабыми".

Анализ видов связи показывает, что при комнатной температуре у КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ (без покрытия), при образовании связи происходит как деградация волокна, так и изменение структуры (исчезает упрочняющая дисперсная фаза Nb₅Si₃-матрицы, граничащая с волокном). Таким образом, можно заключить, что в зоне взаимодействия имеют место изменения как структуры, так и фазового состава, которые наиболее ярко проявляются при взаимодействии матрицы с волокном без покрытия, что не позволяет реализовать прочность волокон. Условия передачи нагрузки с матрицы на волокна в КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ с покрытиями TiN, Mo и W, иные, так как на волокна нанесено диффузионно-барьерное покрытие, защищающее от коррозионного воздействия элементов, входящих в состав матрицы, до 10 ч (в случае с покрытием TiN) и дольше (в случае с покрытиями на основе Mo и W) при указанной высокой температуре испытаний. Сказанное согласуется с установленными видами связей по критериям Баумана.

Высокотемпературная прочность КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ с TiN-покрытием, при том же объемном наполнении и при прочих равных условиях не сильно превышает прочность КМ на основе Nb—Si—Ti-матрицы, армированной МКВ α -Al₂O₃ с W- и Mo-покрытием.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12.3. "Металлические композиционные материалы (МКМ) на основе Nb, Mo и их интерметаллидов".

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ по реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3—33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Карпов М. И., Прохоров Д. В., Коржов В. П. Естественные и искусственные композиты – жаропрочные сплавы на основе ниобия 21 // *Вестник Тамбовского университета: естественные и технические науки*. 2013. Т. 18. Вып. 4. С. 1805—1806.
3. Мурашева В. В., Лошчинин Ю. В., Щеглова Т. М., Пахомкин С. И., Размахов М. Г., Карачевцев Ф. Н., Ефимочкин И. Ю., Щетанов Б. В., Бурковская Н. П., Севостьянов Н. В. Исследование влияния состава тугоплавких систем на основе ниобия на микроструктуру и теплофизические свойства // *Материаловедение*. 2015. № 9. С. 7—14.
4. Ефимочкин И. Ю., Щетанов Б. В., Паэгле С. В., Дворецков Р. М. Исследование особенностей механического легирования при синтезе in-situ композитов на основе тугоплавких металлов // *Тр. ВИАМ*. 2018. № 4 (64). С. 38—50. <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-3850.
5. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Ефимочкин И. Ю. Высокотемпературные Nb-Si-композиты // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана*. Сер. "Машиностроение". 2011. № SP2. С. 164—173.
6. Мурашева В. В., Бурковская Н. П., Севостьянов Н. В. Способы получения высокотемпературных Nb-Si in-situ композитов (обзор) // *Конструкции из композиционных материалов*. 2015. № 2 (138). С. 27—38.
7. Мурашева В. В., Щетанов Б. В., Севостьянов Н. В., Ефимочкин И. Ю. Высокотемпературные Mo-Si композиционные материалы (обзор) // *Конструкции из композиционных материалов*. 2014. № 2 (134). С. 24—35.
8. Ефимочкин И. Ю., Кузьмина Н. А., Гращенков Д. В., Светлов И. Л., Бобровский А. П. Синтез силицида ниобия методом гибридного электроискрового плазменного спекания порошков // *Тр. ВИАМ*. 2018. № 11 (71). С. 54—63. <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-54-63.
9. Каблов Е. Н., Щетанов Б. В., Ивахненко Ю. А., Балинова Ю. А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // *Тр. ВИАМ*. 2013. № 2. Ст. 05. <http://www.viam-works.ru>
10. Щетанов Б. В., Стрюков Д. О., Колышев С. Г., Мурашёва В. В. Монокристаллические волокна оксида алюминия: получение, структура, свойства // *Энциклопедический справочник*. 2014. № 4. С. 14—18.
11. Басаргин О. В., Щеглова Т. М., Никитина В. Ю., Свистунов В. И. Способ определения прочности при растяжении монокристаллических волокон Al_2O_3 при температуре 1400 °C // *Тр. ВИАМ*. 2014. № 4. Ст. 03. <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-3-3.
12. Щетанов Б. В., Ефимочкин И. Ю., Мурашёва В. В., Щеглова Т. М. Исследование "NbSi-композитов", армированных монокристаллическими волокнами $\alpha-Al_2O_3$ с барьерным покрытием и без него // *Материаловедение*. 2015. № 9. С. 48—53.
13. Щетанов Б. В., Ефимочкин И. Ю., Паэгле С. В., Карачевцев Ф. Н. Исследование высокотемпературной прочности in-situ-композитов на основе Nb, армированных монокристаллическими волокнами $\alpha-Al_2O_3$ // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № 3 (42). С. 53—59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-53-59.
14. Щетанов Б. В., Ефимочкин И. Ю., Дмитриева В. В., Щеглова Т. М. Исследование межфазных границ в композиционных материалах на основе Nb-Si эвтектики, армированной монокристаллическими волокнами $\alpha-Al_2O_3$ с Mo покрытием // *Материаловедение*. 2016. № 10. С. 31—36.
15. Щетанов Б. В., Ефимочкин И. Ю., Дворецков Р. М., Паэгле С. В. Исследование межфазных связей в композиционных материалах на основе Nb-Si эвтектики, армированной монокристаллическими волокнами $\alpha-Al_2O_3$ с W покрытием // *Материаловедение*. 2018. № 9. С. 28—32.
16. Menon E. S. K., Mendiratta M. G., Dimiduk D. M. Oxidation of complex niobium based alloys: International Symposium Niobium. Science & Technology, ORLANDO, FLORIDA, December 2—5. 2001. P. 121—146.
17. Каблов Е. Н., Мубояджян С. А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 60—70.
18. Jackson M. R., Bewley B. P., Rowe R. G., Skelly D. W., Lipsitt H. A. High Temperature Refractory Metall-Intermetallic Composites // *JOM*. 1996. V. 48. № 1. P. 39—44. <https://doi.org/10.1007/BF03221361>.
19. Benjamin J. S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying // *Metallurgical Transactions*. February 2. 1970. V. 10. P. 2943—2951. <https://doi.org/10.1007/BF03037835>.
20. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник. — М.: Металлургия, 1989. — 384 с.
21. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. — М.: Атомиздат, 1967. — 474 с.
22. Самсонов Г. В. Нитриды. — Киев: Наукова думка, 1969. — 380 с.
23. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения: справочник. — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
24. Шелудяк Ю. Е., Кашпоров Л. Я., Малинин Л. А., Цалков В. Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем: справочник / под ред. Силина Н. А. — М.: НПО "Информация и технико-экономические исследования", 1992. — 184 с.
25. Saringer C., Kicking C., Munnik F., Mitterer C., Schalk N., Tkadletz M. Thermal expansion of magnetron sputtered $Ti_{1-x}C_xN_1$ coatings studied by high-temperature X-ray diffraction // *Thin Solid Films*. 2019. V. 688. / 31.10.2019. Article 137307. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.05.026. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609019302986>
26. Aigner K., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. Lattice parameters and thermal expansion of $Ti(C_xN_{1-x})$, $Hf(C_xN_{1-x})$ and TiN_{1-x} from 298 to 1473 K as investigated by high-temperature X-ray diffraction // *J. Alloy. Compd*. 1994. V. 215. P. 121—126. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90828-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90828-1).
27. Wokulska K. Thermal expansion of whiskers of $Ti(C,N)$ solid solutions // *J. Alloy. Compd*. 1998. V. 264. P. 223—227. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00260-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00260-0).
28. Елютин В. П., Бернштейн М. Л., Павлов Ю. А. Исследование структуры сплавов титана с ниобием и углеродом под ультрафиолетовым микроскопом // *ДАН СССР*. 1955. Т. 104. № 4. С. 546—548.
29. Bowman R. R., Misra A. K., Arnold S. M. Processing and Mechanical Properties of Al_2O_3 Fibre-Reinforced NiAl Composites // *Metallurgical and Materials Transactions*. 1995. V. 26A. March. P. 615—628. DOI: 10.1007/BF02663910.

The effect of barrier coatings of single-crystal α -Al₂O₃ fibers on interfacial bonds and the strength of Nb—Si eutectic based composite materials

B. V. SHCHETANOV, V. V. DMITRIEVA, R. M. DVORETSKOV,
I. Yu. EFIMOV

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia

The interaction of the Nb—Si—Ti matrix and single-crystal α -Al₂O₃ fibers with TiN, Mo, W barrier coatings at the interfaces: matrix—coating—fiber is studied. It was found that the high temperature bending strength at 1300 °C of a composite material on the basis of the Nb—Si—Ti matrix reinforced by single—crystal α -Al₂O₃ fibers with TiN coating with the same bulk filling and the all other equal conditions (after 10 hours aging) slightly exceeds the strength of composite materials on the basis of the Nb—Si—Ti matrix reinforced by single—crystal α -Al₂O₃ fibers with W and Mo coatings.

Keywords: Nb—Si eutectic, Nb matrix, single crystal α -Al₂O₃ fibers, TiN barrier coatings, Mo barrier coatings, W barrier coatings, high temperature bending strength.

УДК 621.81

Зависимость трибологических свойств покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ от его элементного и фазового состава

А. Л. КАМЕНЕВА, д-р техн. наук; А. Ю. КЛОЧКОВ; В. Г. ГИЛЕВ, канд. техн. наук;
Н. В. КАМЕНЕВА

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия

Н. И. СУШЕНЦОВ, канд. техн. наук; С. А. СТЕПАНОВ

Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола, Республика Марий Эл, Россия

Трибологические свойства покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ экспериментально определены как функции их фазового и элементного состава, изменяющегося в зависимости от содержания азота в газовой смеси при осаждении. Обнаружено, что величины критической силы $F_{крит}$, глубины проникновения индентора в покрытие l и упругого восстановления после снятия нагрузки, характеризующие сопротивление покрытия локальным нагрузкам, зависят от содержания в нем Al и объемной доли вюрцитной фазы $w-Zr_3AlN$. При низком содержании Al ($x \leq 0,5$) формируется однофазное покрытие $Zr_{1-x}Al_xN$ на основе орторомбической фазы $\delta-Zr_3N_4$, тогда как при $x > 0,5$ образующаяся нанокompозитная структура содержит смесь орторомбической, кубической и вюрцитной фаз. Максимальное содержание энергетически благоприятной вюрцитной фазы $w-Zr_3AlN$ в покрытии способствует повышению его полной свободной энергии, увеличивает его термодинамическую стабильность и сопротивление износу при высоких температурах. Покрытие $Zr_{0,28}Al_{0,72}N$ с максимальным содержанием в нем Al = 55,44 ат. % и вюрцитной фазы $w-Zr_3AlN$ с $V_{w-Zr_3AlN} = 27,56$ % обладает минимальным коэффициентом трения $f = 0,05$, минимальной степенью разрушения $l = 15$ мкм и, как следствие, максимальными сопротивляемостью локальным нагрузкам и упругим восстановлением после снятия нагрузки.

Ключевые слова: покрытие $Zr_{1-x}Al_xN$, фазовый и элементный состав, трибологические свойства.

Трехкомпонентные нитриды $MeAlN$ (Me — переходный металл) наиболее часто используют в качестве перспективных материалов тонких покрытий для улучшения физико-механических, трибологических и коррозионных свойств рабочих поверхностей режущего инструмента и пар трения [1—14]. Легирование алюминием приводит к искажению кристаллической решетки MeN , значительным изменениям степени ионно-ковалентной связи, морфологии, структуры и текстуры покрытий и улучшению их свойств. Одним из часто используемых промышленных покрытий является $Ti_{1-x}Al_xN$.

Трехкомпонентная система $Zr_{1-x}Al_xN$ недостаточно изучена по сравнению с $Ti_{1-x}Al_xN$. Система $Zr_{1-x}Al_xN$, относящаяся к трехкомпонентным соединениям $MeAlN$, используется в качестве перспективного материала для защиты поверхности деталей и инструмента от износа и горячей коррозии при высоких температурах [15—18]. Теоретические исследования показывают, что система $ZrN-AlN$ имеет одну из самых больших положительных энтальпий смешения по сравнению с нитридами переходных металлов (Ti, Sc, Cr, Zr, Hf) и алюминия. Химическая движущая сила для изоструктурного разложения $c-Zr_{1-x}Al_xN$ в два раза больше по сравнению с $c-Ti_{1-x}Al_xN$ [15]. В работе [16] предполагается, что кубическая фаза $c-Zr_{1-x}Al_xN$ стабильна при $x < 0,50$, а гексагональная (вюрцитная) фаза $h-Zr_{1-x}Al_xN$ ($w-Zr_{1-x}Al_xN$) энергетически благоприятна при более высоком содержании Al.

От содержания Al = x в $Zr_{1-x}Al_xN$ зависит процесс структурообразования покрытия. В частности, с ростом количества атомов Al в покрытии $Zr_{1-x}Al_xN$ значительно модифицируется механизм его конкурентного роста. Данный факт указывает на то, что замена атомов Zr на Al в металлической подрешетке приводит к искажению кристаллической решетки, значительным изменениям степени ионно-ковалентной связи и изменениям морфологии формируемого покрытия. Это может быть

Каменева Анна Львовна, профессор.

E-mail: annkam789@mail.ru

Клочков Александр Юрьевич, аспирант.

E-mail: sanyaglobal@gmail.com

Гилев Виктор Григорьевич, старший научный сотрудник.

E-mail: xray@pm.pstu.ac.ru

Каменева Наталья Владимировна, магистрант.

E-mail: knv143@mail.ru

Сушенцов Николай Иванович, заведующий кафедрой "Конструирование и производство радиоаппаратуры".

E-mail: sniyola@mail.ru

Степанов Сергей Александрович, доцент кафедры "Конструирование и производство радиоаппаратуры".

E-mail: stepan_mail@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2019 г.

© Каменева А. Л., Клочков А. Ю., Гилев В. Г., Каменева Н. В., Сушенцов Н. И., Степанов С. А., 2020

объяснено различием природы связи атомов Al (р-связь) и Zr (р- и d-связи) [19]. Наблюдаемая структурная эволюция помогает объяснить механические свойства покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ [16]. С повышением содержания Al в покрытии $Zr_{1-x}Al_xN$ от 0 до 0,43 его значения твердости и модуля Юнга монотонно возрастают с $21 \pm 1,5$ до $28 \pm 1,5$ ГПа [15]. Максимальная величина $E = (300 \pm 6)$ ГПа соответствует $x = 0,43$. Подобную тенденцию к упрочнению наблюдали в работе [19] у покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, полученных импульсным лазерным излучением. Максимальным сопротивлением разрушению обладают покрытия $Zr_{0,63}Al_{0,37}N$ толщиной 2 нм, в которых богатые домены AlN эпитаксиально стабилизированы в метастабильной кубической фазе c-ZrN. Данное структурное состояние позволяет изменять как твердость, так и сопротивление разрушению покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ [20].

Цель работы – изучение влияния элементного и фазового состава на трибологические свойства покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, нанесенных импульсным магнетронным распылением при различном содержании азота в газовой смеси.

Материалы и методы исследования

В качестве материала подложек использовали твердый сплав ВК8 и сталь 3Х11Н10М2Т. Для увеличения адгезионной прочности покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ поверхность тестовых образцов очищали тлеющим разрядом в аргоне и проводили ионную очистку — нагрев электродуговым испарителем в течение 15 мин. Продолжительность ионной очистки поверхности ВК8 10 мин, стали 3Х11Н10М2Т — 5 мин. Покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ получали импульсным магнетронным распылением на модернизированной установке ННВ-И1. Элементный состав мишеней: циркониевый сплав Э110 (Zr — 98,89 %; Hf — до 0,01 %; Nb — до 0,9—1,1 %) и алюминий А99 (Al — 99,99 %; Fe — до 0,003 %; Si — до 0,003 %; Ti — до 0,002 %; Cu — до 0,002 %; Zn — до 0,003 %; Mn — до 0,002 %; Mg — до 0,001 %; Ga — до 0,003 %). Процентное содержание N_2 в газовой смеси $N_2 + Ar$ изменяли в интервале 5—40 %, остальные параметры поддерживали постоянными: $P = 0,75$ Па; $I_{\text{маг. Zr и Al}} = 6$ А; $U_{\text{см}} = 150$ В; $T_{\text{ос}} = 60$ мин (табл. 1).

Таблица 1

Технологические параметры процесса осаждения покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$

№ образца	N_2 , %	$U_{\text{маг.}}$, В		$I_{\text{под}}$, А
		Zr	Al	
1	5	420	450	0,38
2	10	400	380	0,40
3	15	380	350	0,41
4	40	390	295	0,39

Рентгенофазовый анализ участков покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ проводили в Cu—K α -излучении с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Фазовые изменения в покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ оценивали объемными долями входящих фаз: орторомбической (δ -Zr₃N₄), кубической (c-Zr₃AlN), гексагональной (h-ZrN_{0,28}) и вюрцитных (w-Zr₃AlN и w-AlN). Объемные доли входящих фаз ($V_{\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4}$, $V_{\delta\text{-Zr}_3\text{AlN}}$ и т. д.) определяли по методике работы [21].

Микрорентгеноспектральный анализ поверхности покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$ проводили в программном комплексе Aztec сканирующего (растрового) электронного микроскопа TESCAN VEGA3 (TESCAN, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Из кремний-дрейфовых безазотных детекторов повышенной чувствительности использовали энергодисперсионный детектор X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Режимы анализа: разрешение на линии Mn—K α 123—125 эВ; скорость счета — до 200000 имп/с [22—24].

Функциональную зависимость микротвердости композиции покрытие—подложка от глубины проникновения индентора в покрытие определяли на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 0,5 Н. Устойчивость к царапинам, адгезионную прочность и механизм разрушения покрытий оценивали при комнатной температуре с использованием адгезиметра стретч-тестера REVETEST (CSM Instruments, Швейцария). При исследовании адгезионной прочности покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ нагрузку на индентор увеличивали от 1 до 70 Н с шагом 0,5 Н. Радиус кривизны сферического индентора типа Rockwell C 600 мкм, скорость индентора 5 мм/мин, длина царапины 5 мм и скорость нагружения 3 Н/с. Сопротивляемость покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ силовому воздействию индентора оценивали по глубине его проникновения в покрытие l , характеризующей степень его разрушения. Акустическую эмиссию, коэффициент трения, глубину проникновения индентора l и критическую нагрузку $F_{\text{крит}}$ на покрытие определяли как функцию вертикальной силы на индентор F_N [25]. Для получения достоверных результатов на каждое покрытие $Zr_{1-x}Al_xN$ наносили три царапины. Коэффициент трения определяли при различных постоянных величинах F_N : 20, 30, 40 Н. Царапины на поверхности покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ исследовали с помощью оптического микроскопа, встроенного в стретч-тестер.

Результаты исследований и их обсуждение

Влияние содержания азота в газовой смеси на элементный состав покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$. Результа-

ты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, нанесенных с различным содержанием N_2 в газовой смеси, представлены на рис. 1 и в табл. 2.

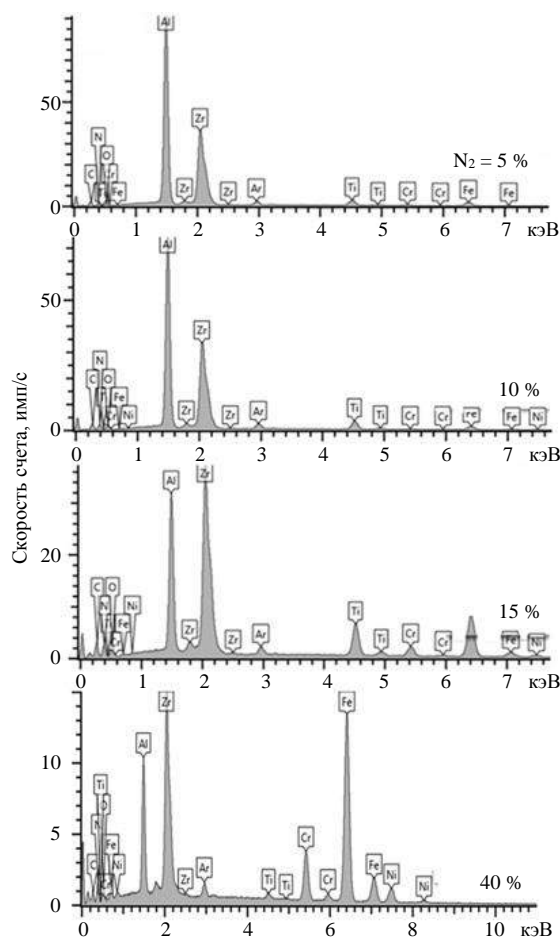


Рис. 1. Энергетически-дисперсионные спектры покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, осажденных при различном содержании N_2 в газовой смеси

Таблица 2

Элементный состав покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, осажденных при различном содержании N_2 в газовой смеси

№ образца	N_2 , %	Элементный состав, ат. %				$Zr_{1-x}Al_xN$
		Zr	Al	Zr/Al	N	
1	5	22,04	55,44	0,40	22,52	$Zr_{0,28}Al_{0,72}N$
2	10	18,61	43,06	0,43	38,33	$Zr_{0,30}Al_{0,70}N$
3	15	24,44	27,57	0,89	47,99	$Zr_{0,47}Al_{0,53}N$
4	40	22,48	22,89	0,98	54,63	$Zr_{0,50}Al_{0,50}N$

При превышении содержания N_2 в газовой смеси $Ar + N_2$ более 10 % содержание N в покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ удваивается (с 22,52 до 54,63 ат. %) при аналогичном уменьшении в них содержания Al (с 55,44 до 22,89 ат. %). Увеличение содержания азота в газовой смеси незначительно изменяет содержание Zr в покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$. Однако при содержании $N_2 = 40$ % отношение максимальных высот пиков Al и Zr изменяется на противоположное (см. табл. 2).

Влияние содержания азота в газовой смеси на фазовый состав покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$. Результаты рентгенофазового анализа покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, нанесенных с различным содержанием N_2 в газовой смеси $Ar + N_2$, представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Таблица 3

Фазовый состав покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, осажденных при различном содержании азота в газовой смеси

№ образца	Объемные доли фаз, %					$Zr_{1-x}Al_xN$
	$V_{\delta-Zr_3N_4}$	V_{c-Zr_3AlN}	V_{w-Zr_3AlN}	$V_{h-ZrN_{0,28}}$	V_{w-AlN}	
1	36,80	26,73	27,56	2,97	5,94	$Zr_{0,28}Al_{0,72}N$
2	28,72	47,01	17,09	3,08	4,10	$Zr_{0,30}Al_{0,70}N$
3	48,37	32,63	13,24	5,76	0	$Zr_{0,47}Al_{0,53}N$
4	89,70	2,72	5,15	0	2,43	$Zr_{0,50}Al_{0,50}N$

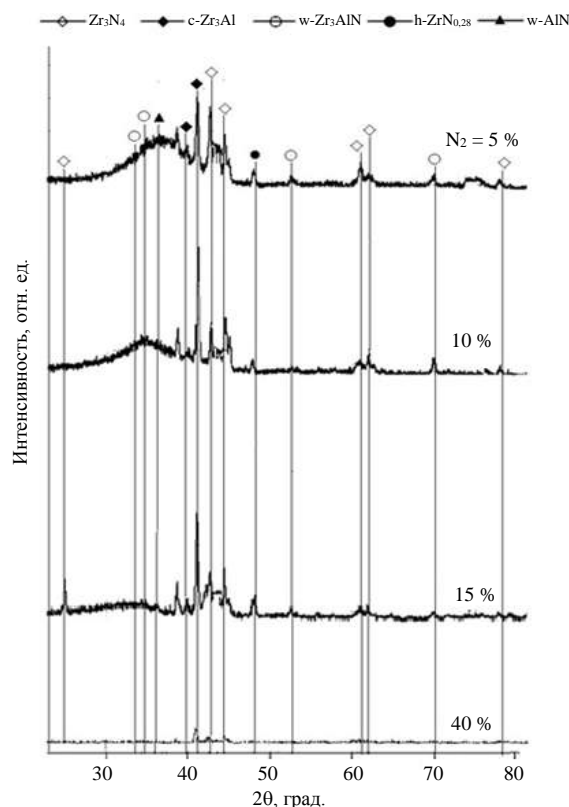


Рис. 2. Дифрактограммы с участков покрытий $Zr_{1-x}Al_xN$, осажденных при различном содержании азота в газовой смеси

В интервале $N_2 = 5$ —15 % формируется трехфазное покрытие $Zr_{1-x}Al_xN$ ($x = 0,53$ —0,72) со смесью орторомбической ($\delta-Zr_3N_4$), кубической ($c-Zr_3AlN$) и вюрцитной ($w-Zr_3AlN$) фаз. Объемная доля дополнительных гексагональной ($h-ZrN_{0,28}$) и вюрцитной ($w-AlN$) фаз не превышает 6 %. При содержании N_2 в газовой смеси 5 % в покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ образуются примерно одинаковые объемные доли фаз $c-Zr_3AlN$ и $w-Zr_3AlN$ (~27—28 %), а объемная доля фазы $\delta-Zr_3N_4$ превышает их в 1,3—1,4 раза (см. табл. 3). При повышении содер-

жания N_2 в газовой смеси свыше $N_2 = 15\%$ объемная доля орторомбической фазы $\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4$ увеличивается в 2,5 раза и формируется однофазное покрытие $\text{Zr}_{0,50}\text{Al}_{0,50}\text{N}$ с вдвое меньшей объемной долей вюрцитной фазы $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$. Преимущественное образование объемной доли фазы $\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4$ в двухкомпонентной (ZrN) или трехкомпонентной (ZrMeN) системе согласуется с результатами работы [26]. При распылении или испарении Zr в среде N_2 в процессе магнетронного распыления или электродугового испарения образуется преимущественно фаза $\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4$. Интенсивность пиков фаз, образующихся в однофазном покрытии $\text{Zr}_{0,50}\text{Al}_{0,50}\text{N}$, сформированном при содержании N_2 в газовой смеси 40 %, многократно меньше аналогичных пиков фаз остальных покрытий (см. рис. 2).

Фазовые превращения в покрытиях $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ в зависимости от содержания в них алюминия. Установленные фазовые превращения в покрытиях $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ в зависимости от содержания в них Al представлены в табл. 4 и на рис. 3.

Таблица 4

Влияние Al на фазовые превращения в покрытиях $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

№ образца	N_2 , %	Элементный состав покрытия			Фазовые превращения
		N, ат. %	Al, ат. %	x	
4	40	54,63	< 23	0,50	I
3	15	47,99	~ 35	0,53	II
2	10	38,33	~ 43	0,70	III
1	5	22,52	~ 55	0,72	IV

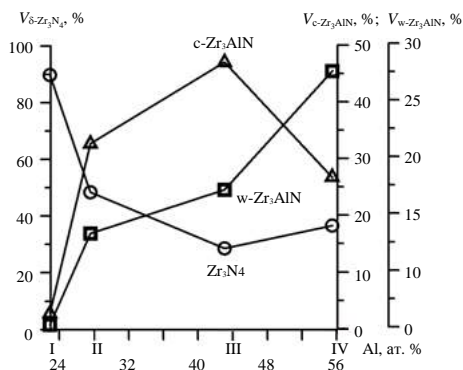


Рис. 3. Соотношение основных фаз и содержания Al в покрытиях $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, осажденных при различном содержании N_2 в газовой смеси $\text{Ar} + N_2$ (по оси x отложены установленные элементные составы I—IV покрытий)

При $x = 0,5$ формируется покрытие элементного состава I на основе фазы $\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4$. Рост содержания Al до 35—43 ат. %, монотонное увеличение объемных долей фаз $c\text{-Zr}_3\text{AlN}$ и $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$ и многократное уменьшение объемной доли фазы $\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4$ завершаются в покрытиях $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ первым фазовым превращением ($\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4 \rightarrow \delta\text{-Zr}_3\text{N}_4 + c\text{-Zr}_3\text{AlN} + w\text{-Zr}_3\text{AlN}$) и формированием двух составов покрытия: $\text{Zr}_{0,47}\text{Al}_{0,53}\text{N}$ (II) и $\text{Zr}_{0,30}\text{Al}_{0,70}\text{N}$ (III)

(см. рис. 3). Выявленное в пункте "Влияние содержания азота в газовой смеси на элементный состав покрытий $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ " изменение содержания Al и N в покрытиях $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ при повышении содержания N_2 в газовой смеси с 15 до 40 % является следствием данного фазового превращения. При $x = 0,72$ протекает второе фазовое превращение ($c\text{-Zr}_3\text{AlN} \rightarrow w\text{-Zr}_3\text{AlN}$) с формированием покрытия $\text{Zr}_{0,28}\text{Al}_{0,72}\text{N}$ с максимальным содержанием Al = 55 ат. % и максимальной объемной долей вюрцитной фазы $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$ $V_{w\text{-Zr}_3\text{AlN}} = 27,56\%$ при незначительном повышении объемной доли фазы $\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4$ (состав покрытия IV) (см. табл. 3, 4).

Влияние элементного и фазового состава $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ тонких покрытий на их трибологические свойства. В исследуемом диапазоне $x = 0,50\text{—}0,72$ изменение содержания Al и вюрцитной фазы $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$ в покрытиях $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ незначительно влияет на критическую силу $F_{\text{крит}}$, величина которой колеблется в пределах 67–68 Н (см. рис. 3; табл. 5; рис. 4).

Таблица 5

Трибологические свойства покрытий $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

Состав покрытия	H , ГПа	l , мкм	$F_{\text{крит}}$, Н	F
I	15	41	67,33	0,17
II	19	30	67,67	0,12
III	23	25	67,42	0,12
IV	15	15	67,29	0,05

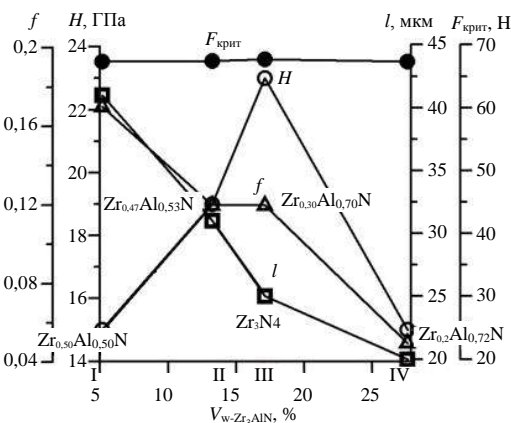


Рис. 4. Зависимость трибологических свойств покрытия $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ от его элементного и фазового состава

Наибольшему износу, характеризуемому глубиной проникновения индентора в покрытие l , подвержено однофазное покрытие $\text{Zr}_{0,50}\text{Al}_{0,50}\text{N}$ на основе фазы $\delta\text{-Zr}_3\text{N}_4$. Износ трехфазного покрытия $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ монотонно уменьшается с повышением в нем содержания Al и объемных долей фаз $c\text{-Zr}_3\text{AlN}$ и $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$. Зависимость микротвердости H покрытия $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ от Al и $w\text{-Zr}_3\text{AlN}$ носит экстремальный характер. При постоянстве f микротвердость H возрастает до максимума, а глубина проникновения индентора l в покрытие

многократно уменьшается. Отсутствие прямо пропорциональной зависимости коэффициента трения покрытия от микротвердости покрытия на основе нитридов тугоплавких металлов также установлено в работах [14, 27—30].

Многократное улучшение трибологических свойств трехфазного покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ вызвано фазовым превращением $c-Zr_{1-x}Al_xN \rightarrow w-Zr_{1-x}Al_xN$. Уменьшению износа покрытия способствует увеличение содержания Al в фазе $w-Zr_{1-x}Al_xN$, которая становится энергетически благоприятной и способствует повышению полной свободной энергии покрытия, увеличивая его термодинамическую стабильность и сопротивление износу при высоких температурах. Минимальным коэффициентом трения $f = 0,05$, минимальной степенью разрушения покрытия $l = 15$ мкм и, как следствие, максимальными сопротивляемостью локальным нагрузкам и упругим восстановлением покрытия после снятия нагрузки обладает покрытие $Zr_{0,28}Al_{0,72}N$ с максимальным содержанием в нем Al и вюрцитной фазы $w-Zr_3AlN$ (см. рис. 4).

Заключение

Рост содержания N в покрытии $Zr_{1-x}Al_xN$, вызванный увеличением содержания N_2 в газовой смеси, приводит к значительному снижению содержания в нем Al. При максимальном содержании азота в газовой смеси $N_2 = 40$ % формируется однофазное нестехиометрическое покрытие $Zr_{0,50}Al_{0,50}N$ на основе фазы $\delta-Zr_3N_4$ с минимальным содержанием Al < 23 ат. % и максимальным содержанием $N_2 \sim 55$ ат. %.

Рост содержания Al до 43,06 ат. % и снижение содержания N_2 до 38,33 ат. % в покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$, вызванные уменьшением содержания N_2 в газовой смеси до 10—15 %, приводят к монотонному увеличению объемных долей фаз $c-Zr_3AlN$ и $w-Zr_3AlN$ и незначительному уменьшению объемной доли фазы $\delta-Zr_3N_4$. Данное изменение фазового и элементного состава покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ завершается первым фазовым превращением ($\delta-Zr_3N_4 \rightarrow \delta-Zr_3N_4 + c-Zr_3AlN + w-Zr_3AlN$) и формированием двух составов покрытий: $Zr_{0,47}Al_{0,53}N$ и $Zr_{0,30}Al_{0,70}N$.

При минимальном содержании азота в газовой смеси $N_2 = 5$ % и минимальном содержании азота в покрытии 22,52 ат. % содержание в нем алюминия максимально повышается до Al ~ 55 ат. %. Протекает второе фазовое превращение ($c-Zr_3AlN \rightarrow w-Zr_3AlN$) с формированием покрытия $Zr_{0,28}Al_{0,72}N$ с максимальным содержанием $x = 0,72$ и максимальной объемной долей вюрцитной фазы $w-Zr_3AlN$ ($V_{w-Zr_3AlN} = 27,56$ %) при незначительном повышении объемной доли фазы $\delta-Zr_3N_4$.

Максимальное содержание энергетически благоприятной вюрцитной фазы $w-Zr_3AlN$ в покрытии способствует повышению его полной свободной энергии, увеличению термодинамической стабильности покрытия и сопротивления износу при высоких температурах. Минимальным коэффициентом трения $f = 0,05$, минимальной степенью разрушения покрытия $l = 15$ мкм и, как следствие, максимальными сопротивляемостью локальным нагрузкам и упругим восстановлением после снятия нагрузки обладает покрытие $Zr_{0,28}Al_{0,72}N$ с максимальным содержанием в нем Al и вюрцитной фазы $w-Zr_3AlN$.

Содержанием фазового и элементного состава покрытия $Zr_{1-x}Al_xN$ и, как следствие, его трибологическими свойствами можно управлять, изменяя содержание N_2 в газовой смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knotek O., Böhmer M., Leyendecker T. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films // J. Vacuum Science Technology. 1986. V. A4. P. 2695—2700.
2. McIntyre D., Greene J. E., Hakansson G., Sundgren J. E., Münz W. D. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ films: Kinetics and mechanisms // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 1542—1553.
3. Kimura A., Hasegawa H., Yamada K., Suzuki T. Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of $Ti_{1-x}Al_xN$ films // Surface Coating Technology. 1999. V. 120. P. 438—441.
4. Musil J., Hruby F. Superhard nanocomposite $Ti_{1-x}Al_xN$ films prepared by magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2000. V. 365. P. 104—109.
5. Knutsson A., Ullbrand J., Rogström L., Norrby N., Johnson L. J. S., Hultman L., Almer J., Johansson Jöesaar M. P., Jansson B., Odén M. Microstructure evolution during the isostructural decomposition of $TiAlN$ — A combined in-situ small angle x-ray scattering and phase field study // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 21. P. 213518.
6. Каменева А. Л., Замалетдинов И. И., Шебеко Е. А. Исследование структуры и свойств пленок на основе $Ti-Al-N$, формируемых методом магнетронного распыления // Конструкции из композиционных материалов. 2009. № 3. С. 62—67.
7. Каменева А. Л., Штейникова В. В. Изучение метастабильных состояний пленок на основе $Ti-Al-N$, формируемых с помощью различных источников плазмы // Конструкции из композиционных материалов. 2009. № 4. С. 64—70.
8. Каменева А. Л., Сушенцов Н. И., Трофимов Е. М. Изучение влияния технологических и температурных условий формирования пленок на основе $Ti-Al-N$ методом электродугового испарения на их структуру, свойства, механизм и стадии формирования // Вестник ПГТУ "Машиностроение, материаловедение". 2010. Т. 12. № 1. С. 63—75.
9. Каменева А. Л. Установление корреляционной связи процесса формирования пленок на основе $Ti-Al-N$ методом электродугового испарения и процессами, протекающими на поверхности испаряемых катодов // Вестник ПГТУ "Машиностроение, материаловедение". 2010. Т. 12. № 4. С. 138—145.
10. Каменева А. Л. Установление корреляционной связи процесса формирования пленок на основе $Ti-Al-N$ методом электродугового испарения с процессами, протекающими на поверхности испаряемых катодов // Вестник Магнитогорского технического университета им. Г. И. Носова. 2010. № 3. С. 42—44.

11. Каменева А. Л. Модель структурных зон покрытий из TiN, TiAlN, формируемых электродуговым испарением металла в активной газовой среде // Изв. вузов. "Порошковая металлургия и функциональные покрытия". 2012. № 1. С. 52—57.
12. Каменева А. Л., Карманов В. В., Сошина Т. О., Каменева Д. В., Винокуров Н. В. Структурообразование пленок Ti—Al—N под влиянием температурных условий их формирования // Технология металлов. 2012. № 10. С. 35—44.
13. Каменева А. Л., Карманов В. В. Влияние фазового и элементного состава $Ti_{1-x}Al_xN$ системы на ее физико-механические свойства // Технология металлов. 2012. № 11. С. 31—36.
14. Каменева А. Л., Каменева Д. В. Влияние термической обработки фазового и элементного состава $Ti_{1-x}Al_xN$ -системы на ее трибологические свойства // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 4. С. 38—43.
15. Sanjinés R., Sandu C. S., Lamni R., Lévy F. Thermal decomposition of $Zr_{1-x}Al_xN$ thin films deposited by magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. 2006. № 200. P. 6308—6312.
16. Rogström L., Ghafoor N., Schroeder J., Schell N., Birch J., Ahlgren M., Odén M. Thermal stability of wurtzite $Zr_{1-x}Al_xN$ coatings studied by in situ high-energy x-ray diffraction during annealing // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. № 3. P. 035309.
17. Sheng S. H., Zhang R. F., Veprek S. Phase stabilities and thermal decomposition in the $Zr_{1-x}Al_xN$ system studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling // Acta Materialia. 2008. V. 56. № 5. P. 968—976.
18. Yalamanchili K., Schramm I. C., Jiménez-Piqué E., Rogström L., Mücklich F., Odén M., Ghafoor N. Tuning hardness and fracture resistance of $ZrN/Zr_{0.63}Al_{0.37}N$ nanoscale multilayers by stress-induced transformation toughening // Acta Materialia. 2015. № 89. P. 22—31.
19. Lamni R., Sanjinés R., Parlinska-Wojtan M., Karimi A., Lévy F. Microstructure and nanohardness properties of Zr—Al—N and Zr—Cr—N thin films // J. Vacuum Science Technology. 2005. V. A 23. № 4. P. 593—598.
20. Rogström L., Johnson L. J. S., Johansson M. P., Ahlgren M., Hultman L., Odén M. Age hardening in arc-evaporated ZrAlN thin films // Scripta Materialia. 2010. V. 62. № 10. P. 739—741.
21. Каменева А. Л. Изучение влияния технологических и температурных условий формирования пленок на основе Ti—Al—N методом электродугового испарения на протекающие в них фазовые и структурные превращения // Вестник ПГТУ "Машиностроение, материаловедение". 2010. Т. 12. № 5. С. 86—92.
22. Каменева А. Л. Структурные и фазовые превращения в пленках в зависимости от положения подложки в потоке плазмообразующих частиц // Конструкции из композиционных материалов. 2011. № 1. С. 50—62.
23. Каменева А. Л. Влияние давления газовой смеси на структурные и фазовые изменения в пленках нитрида титана в процессе электродугового испарения // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 7. С. 20—30.
24. Каменева А. Л. Влияние фазового и элементного состава $Ti_xZr_{1-x}N$ системы на ее физико-механические свойства // Изв. Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 4—1. С. 130—135.
25. Береснев В. М., Турбин П. В., Ковалева М. Г., Колесников Д. А., Маликов Л. В., Грудницкий В. В., Стадник Ю. С., Букальцева Ю. С. Адгезионная прочность нанокompозитных покрытий Zr—Ti—Si—N, полученных вакуумно-дуговым методом // Физическая инженерия поверхности (ФИП). 2010. Т. 8. № 4. С. 314—319.
26. Каменева А. Л. Изучение влияния технологических условий формирования пленок на основе ZrN методом магнетронного распыления на их структуру и свойства // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. 2009. № 4. С. 40—46.
27. Каменева А. Л. Зависимость физико-механических и трибологических свойств твердого сплава от состава и структуры многокомпонентных пленок на основе Ti—Zr—N // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 12. С. 28—35.
28. Каменева А. Л., Каменева Д. В. Влияние термической обработки фазового и элементного состава $Ti_{1-x}Al_xN$ -системы на ее трибологические свойства // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 4. С. 38—43.
29. Каменева А. Л. Влияние фазового и элементного состава $Ti_{1-x}Al_xN$ -системы на ее трибологические свойства // Изв. Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. № 4—1. С. 59—64.
30. Каменева А. Л., Каменева Д. В., Мехоношина Л. Н. Повышение трибологических и физико-механических свойств резбовой поверхности метизных изделий // Конструкции из композиционных материалов. 2014. Вып. 1 (133). С. 48—51.

Dependence of tribological properties of $Zr_{1-x}Al_xN$ coatings on its elemental and phase composition

A. L. KAMENEVA, A. Yu. KLOCHKOV, V. G. GILEV, N. V. KAMENEVA
Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

N. I. SUSHENTSOV, S. A. STEPANOV
Volga State Technological University, Yoshkar-Ola, Mari El Republic, Russia

The tribological properties of $Zr_{1-x}Al_xN$ coatings are experimentally determined as a function of their phase and elemental composition, which varies depending on the nitrogen content in the gas mixture during deposition. It was found that critical force F_{crit} , the indenter penetration depth l and, as a result, its maximum resistance to local loads and elastic recovery after unloading, depend on the Al content and the volume fraction of the wurtzite phase $w-Zr_3AlN$ in the coating. At a low Al content ($x \leq 0.5$), a single-phase $Zr_{1-x}Al_xN$ coating forms on the basis of the orthorhombic phase $\delta-Zr_3N_4$, while at $x > 0.50$ a nanocomposite structure is formed with a mixture of orthorhombic, cubic and wurtzite phases. The maximum content of the energetically favorable wurtzite phase $w-Zr_3AlN$ in the coating contributes to an increase in its total free energy, increasing the thermodynamic stability of the coating and resistance to wear at high temperatures. $Zr_{0.28}Al_{0.72}N$ coating with a maximum content of Al = 55.44 at. % and wurtzite $w-Zr_3AlN$ phase with $V_{w-Zr_3AlN} = 27.56$ % has a minimum friction coefficient $f = 0.05$, a minimum degree of coating failure $l = 15 \mu m$, and, as a result, maximum resistance to local loads and elastic recovery of the coating after unloading.

Keywords: $Zr_{1-x}Al_xN$ coating, phase and elemental composition, tribological properties.

УДК 538.956

Структура, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики керамики $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$

Н. А. БОЛДЫРЕВ, канд. физ.-мат. наук; Л. А. ШИЛКИНА; Л. А. РЕЗНИЧЕНКО, д-р физ.-мат. наук
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

А. В. НАЗАРЕНКО, канд. физ.-мат. наук
Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены образцы керамики твердых растворов (ТР) тройной системы $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ ($y = 0,05$; $0,175 \leq x \leq 0,325$; $\Delta x = 0,025$). При помощи рентгенографических исследований определен фазовый состав исследуемых объектов. Установлены закономерности формирования микроструктурных и электрофизических свойств керамики. Исследование диэлектрических характеристик состава $0,75\text{BiFeO}_3-0,25\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-0,05\text{PbTiO}_3$ выявило поведение, характерное для сегнетоэлектриков-релаксоров, и область перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу в диапазоне температур 600–800 К. Показано наличие устойчивого пьезоэлектрического отклика (до 50 пКл/Н) в исследуемых объектах.

Ключевые слова: композиционные материалы, мультиферроики, твердые растворы, диэлектрические характеристики, пьезоэлектрические характеристики.

Мультиферроики (материалы с сосуществующими электрическим и магнитным упорядочением) являются одними из наиболее интенсивно изучаемых объектов в материаловедении [1] благодаря широкому спектру их возможных применений, включая производство датчиков переменного и постоянного магнитного поля, элементов памяти и устройств спинтроники [2, 3]. Феррит висмута BiFeO_3 (BF) является представителем данного класса материалов ($T_C = 1123$ К; $T_N = 643$ К) и рассматривается в качестве основы для многих магнитоэлектрических структур. Однако его широкому применению препятствует ряд проблем, в том числе сложность получения BF в однофазном состоянии, повышенная электропроводность, вызванная наличием в его структуре ионов переменной валентности ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) и вакансий кислорода, а также чрезвычайно высокое электрическое коэрцитивное поле E_C , необходимое для переориентаций сегнетоэлектрических доменов. Тем не менее модифицирование редкоземельными элементами или создание ТР на осно-

ве BF позволяют стабилизировать структуру и улучшить характеристики BiFeO_3 . Бинарные системы на основе BF уже давно являются предметом активного изучения, причем довольно большое внимание уделяется системе $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbTiO}_3$. Введение титаната свинца PbTiO_3 (PT) не только стабилизирует перовскитную фазу, но и формирует морфотропную область в окрестности $x \sim 0,3$. Система $(1-x)\text{BF}-x\text{PT}$ демонстрирует в этой области довольно высокие пьезоэлектрические характеристики, но при этом сохраняет высокую электрическую проводимость. В связи с этим значительное внимание уделяется получению высокотемпературных сегнетоэлектриков путем создания твердых растворов тройных систем на основе BF и PT [4–6]. Цель работы — изучение характеристик одной из таких систем, где третьим компонентом выступает сегнетоэлектрик — феррониобат свинца $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$.

Объекты, методы их получения

Объектами исследования являлись керамические образцы квазибинарного разреза тройной системы $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ ($y = 0,05$, $0,175 \leq x \leq 0,325$, $\Delta x = 0,025$). Образцы получали путем двукратного твердофазного синтеза при $T_1 = 1093$ К ($\tau_1 = 10$ ч), $T_2 = 1143$ К ($\tau_2 = 10$ ч) с последующим спеканием при температуре $T_{\text{спек}} = 1273$ К и $\tau_{\text{спек}} = 2$ ч. Исходными реагентами служили Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , TiO_2 , Nb_2O_5 с содержанием основного вещества не менее 99,95 %. Образцы спекали в виде дисков $\varnothing = 10$ мм и $h = 1$ мм. После механической обработки на плоские поверхности дисков наносили электроды ступенчатым вжиганием серебряносодержащей пасты: при 473 К в течение 20 мин, при 773 К в течение 30 мин и при 1073 К в течение 20 мин.

Болдырев Никита Анатольевич, научный сотрудник отдела "Интеллектуальные материалы и нанотехнологии".

E-mail: nboldyrev@sfedu.ru

Шилкина Лидия Александровна, старший научный сотрудник отдела "Интеллектуальные материалы и нанотехнологии".

E-mail: lid-shilkina@yandex.ru

Резниченко Лариса Андреевна, заведующая отделом "Интеллектуальные материалы и нанотехнологии".

E-mail: ilich001@yandex.ru

Назаренко Александр Владимирович, научный сотрудник лаборатории 3D-микроскопии.

E-mail: alex_v_nazarenko@mail.ru

Статья поступила в редакцию 17 октября 2019 г.

© Болдырев Н. А., Шилкина Л. А., Резниченко Л. А., Назаренко А. В., 2020

Методы исследования образцов керамик

Рентгенографическое исследование керамик выполняли методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (фокусировка по Брэггу—Брентано) с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Параметры ячейки рассчитывали по стандартной методике. Ошибки измерения параметров составили: $\Delta a = \pm 0,003 \text{ \AA}$, $\Delta \alpha = 0,05^\circ$, $\Delta V = \pm 0,05 \text{ \AA}^3$, где a , α — параметры, V — объем ромбоэдрической ячейки.

Микроструктуру спеченных керамик оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L фирма Jeol (Япония).

Температурные зависимости относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$ (где $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ — действительная и мнимая части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$ соответственно; ε_0 — электрическая постоянная) в интервале температур 300—900 К и диапазоне частот $f = (25\text{—}2 \cdot 10^6) \text{ Гц}$ получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A фирмы Keysight Technologies (США).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Все ТР исследуемого разреза имеют ромбоэдрическую (Рэ) перовскитовую ячейку. В ТР с $x = 0,175$ и $0,200$ сохраняется пространственная группа феррита висмута $R3c$, а в интервале $0,200 < x < 0,225$ происходит фазовый переход $R3c \rightarrow R3m$. При этом в интервале $0,225 \leq x \leq 0,250$ α растет, а V ячейки остается практически неизменным (инвариант эффект).

Для всех исследуемых керамик характерно неоднородное зеренное строение. В качестве примера на рис. 1 представлены микрофотографии сколов керамик с $x = 0,225$ и $0,25$. Как видно из рисунка, рассматриваемые ТР имеют схожую структуру. В обоих случаях можно выделить две основные группы зерен, которые представлены:

- крупными кристаллитами (5–10 мкм для состава 0,725BF—0,225PFN—0,05РТ, 10–15 мкм для состава 0,7BF—0,25PFN—0,05РТ) в форме неправильных многогранников ("А" на рис. 1);
- небольшими (до 5 мкм) зернами, локализуемыми группами преимущественно рядом с порами ("В" на рис. 1).

Помимо этого можно наблюдать следы плавней и межкристаллитных прослоек ("С" на рис. 1). Этот факт указывает на изменение характера спекания, а именно на переход от твердофазного спекания к спеканию с участием жидкой фазы. Роль жидкой фазы в данном случае могут играть легкоплавкие Bi -содержащие соединения эвтектического происхождения, образующиеся в процессе синтеза и спекания керамики.

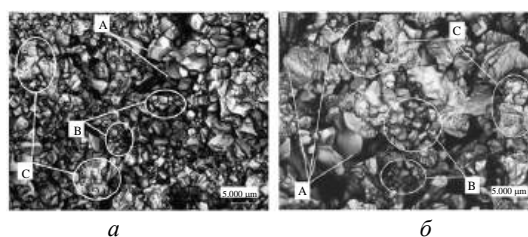


Рис. 1. Микрофотографии поверхности сколов керамик с $x = 0,225$ (а) и $x = 0,25$ (б)

На рис. 2 представлена температурная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов исследуемого разреза с $x = 0,225$ и $0,25$. При комнатной температуре при $f = 10^6 \text{ Гц}$ значения $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\text{tg } \delta$ в керамиках 0,70BF—0,05РТ—0,25PFN и 0,725BF—0,05РТ—0,225PFN составили 225 и 0,022, 203 и 0,017 соответственно. На температурной зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости в обоих составах наблюдаются максимумы, связанные [7] с фазовым переходом (ФП) из сегнетоэлектрического (СЭ) в параэлектрическое (ПЭ) состояние. В составе 0,725BF—0,05РТ—0,225PFN T_C составила 761 К.

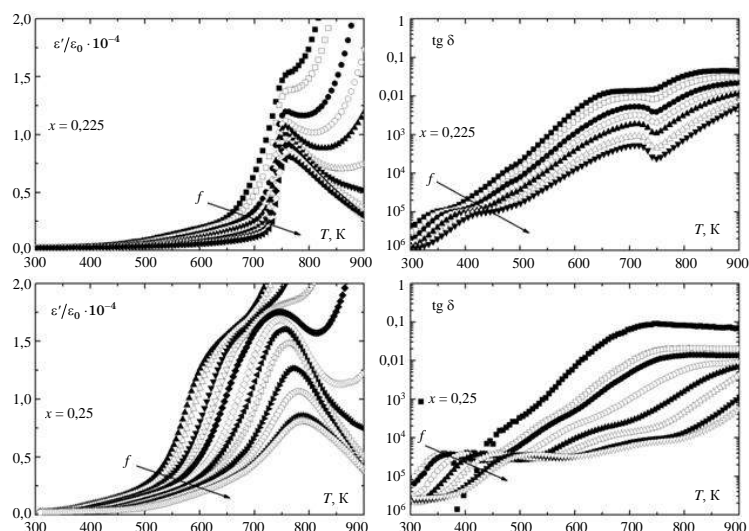


Рис. 2. Температурная зависимость керамик двух составов $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\text{tg } \delta$ в диапазоне частот $10^3\text{—}10^6 \text{ Гц}$ (стрелками указаны направления роста частоты f)

С ростом температуры в составе 0,70BF—0,05PT—0,25PFN наблюдается увеличение $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и формирование "горба" (наиболее ярко выраженного в случае низких f) при $T \sim 450$ —700 К, положение которого зависит от f , а в интервале $T = 700$ —850 К — появление максимумов температур T_m , сдвигающихся в область более высоких температур по мере увеличения f , что связано с размытым СЭ → ПЭ ФП (см. рис. 2). На кривых $\tan \delta(T)$ в целом наблюдаются близкие по характеру закономерности, однако увеличение электропроводности материала при $T \sim 500$ К приводит к резкому увеличению значений $\tan \delta$ и, как следствие, в окрестности СЭ → ПЭ ФП при высоких значениях f авторами фиксировались слабо выраженные аномалии.

При аппроксимации зависимости $T_m(f)$ для керамики 0,70BF—0,05PT—0,25PFN наилучшие результаты достигнуты в случае использования соотношения Фогеля—Фулчера (рис. 3, вставка):

$$f = f_0 \exp \frac{E_a}{k(T_m - T_f)}, \quad (1)$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера ($\sim 10^{11}$ Гц) E_a ;

k — постоянная Больцмана;

T_f — температура Фогеля—Фулчера, интерпретируемая как температура "статического замораживания" электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла.

Рассчитанные значения E_a и T_f составили $\approx 0,14$ эВ и ≈ 603 К соответственно.

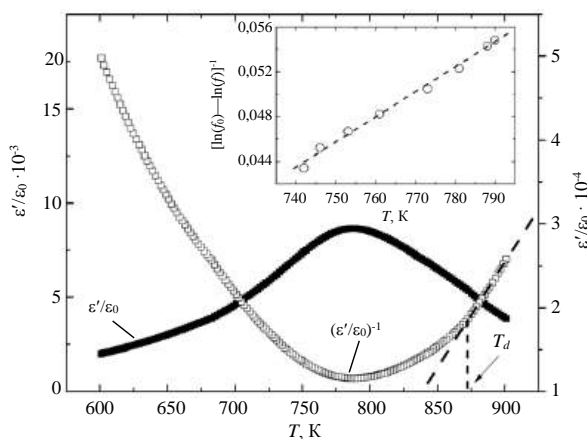


Рис. 3. Зависимость $(\varepsilon'/\varepsilon_0)(T)$ и $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ керамики 0,70BF—0,05PT—0,25PFN на частоте 10^6 Гц. На вставке — зависимость $[\ln(f_0) - \ln(f)]^{-1}$ от T_m

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ТР 0,70BF—0,05PT—0,25PFN относится к сегнетоэлектрикам-релаксорам (СЭР). Рассчи-

танное значение температуры Бёрнса (T_b), соответствующей температуре появления в СЭР полярных нанообластей и определенной из зависимости $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ (см. рис. 3), в керамике составило ~ 874 К и более чем на 80 К превышало значения T_m . Это свидетельствует о том, что кластеры СЭ-фазы в керамике 0,70BF—0,05PT—0,25PFN исчезают лишь при $T \sim 874$ К, что и обуславливает фиксируемые именно в этой области температур минимальные значения диэлектрической дисперсии при высоких частотах измерительного электрического поля. Размытие ФП в исследуемой керамике может быть связано с усилением кристаллохимического беспорядка вследствие гетеровалентного замещения катионов как по А ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$), так и по В ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) позициям и присутствия в структуре исследуемой керамики ионов переходных металлов (Fe, Ti). Вызванные этим локальные флуктуации химического состава по объему материала приводят к тому, что свойства материала меняются от одного участка к другому, тем самым способствуя температурному размытию сегнетопараэлектрического ФП.

В рамках исследования были проведены работы по созданию в исследуемых керамиках поляризованного состояния с использованием метода "горячей" поляризации. При $x = 0,25$ значение d_{33} сначала достигает минимума, а затем, при увеличении концентрации PFN возрастает (рис. 4). Наибольшее значение пьезомодуля, 50 пКл/Н, для образца с $x = 0,325$ намного выше, чем величина d_{33} , наблюдавшаяся в керамике BF—PT, изготовленной по обычной керамической технологии (~ 17 пКл/Н) [8]. Это свидетельствует об эффективности модифицирования ТР на основе BF феррониобатом свинца.

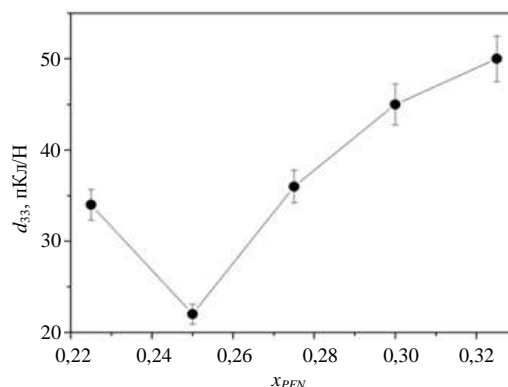


Рис. 4. Зависимость пьезомодуля d_{33} от концентрации PFN

Заключение

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены чистые керамические образцы

твердых растворов системы $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ ($y = 0,05; 0,175 \leq x \leq 0,325; \Delta x = 0,025$). При исследовании зеренного строения исследуемых керамик установлено наличие двух типов кристаллитов, отличающихся геометрическими размерами и формой, а также следов плавней и межкристаллитных прослоек, что подтверждает возникновение в процессе изготовления объектов жидких фаз, скорее всего эвтектического происхождения. Исследования диэлектрических характеристик объектов показали, что материал $0,7\text{BiFeO}_3-0,25\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-0,05\text{PbTiO}_3$ является сегнетоэлектриком-релаксором с температурой Бернса $T_b \sim 874$ К. В образцах исследуемого разреза показано наличие устойчивого пьезоэлектрического отклика (до 50 пКл/Н). Полученные результаты могут быть использованы при разработке полифункциональных высокотемпературных пьезоэлектрических материалов.

Работа выполнена при поддержке проектов № 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9 государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ и стипендии Президента РФ СП-1930.2019.1 с использованием оборудования ЦКП "Электромагнитные, электромеханические

и тепловые свойства твердых тел"
НИИ Физики ЮФУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnetolectric and multiferroic media // Phys. Usp. 2012. V. 55. P. 557—581.
2. Zhai J., Xing Z., Dong S., Li J., Viehland D. Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 8 (8). P. 062510.
3. Borders W. A., Akima H., Fukami S., Moriya S., Kurihara S., Horio Y., Sato S., Ohno H. Analogue spin-orbit torque device for artificial-neural-network-based associative memory operation // Appl. Phys. Express. 2017. V. 10 (1). P. 013007.
4. Zhuang J., Zhao J., Su L.-W., Wu H., Bokov A. A., Ren W., Ye Z.-G. Structure and local polar domains of Dy-modified $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ multiferroic solid solutions // J. Mat. Chem C. 2015. V. 3 (48). P. 12450—12456.
5. Lin Q., He C., Long X. Structural, electric and magnetic properties of $\text{BiFeO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ternary ceramics // J. Electroceram. 2016. V. 36. P. 8—15.
6. Ahlawat A., Satapathy S., Choudhary R. J., Singh M. K., Gupta P. K. Observation of magnetolectric coupling in $\text{BiFeO}_3\text{-}3(\text{Pb}(\text{Mg Nb})\text{O})\text{-PbTiO}_3$ composites // Mater. Lett. 2016. V. 181. P. 123—126.
7. Jay Prakash Patel, Anar Singh, Dhananjai Pandeya Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics // J. App. Phys. 2010. V. 107. P. 104115.
8. Comyn T. P., Stevenson T., Bell A. J. Piezoelectric Properties of $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics // J. Phys. IV Fr. 2005. V. 128. P. 13—17.

Structure, dielectric and piezoelectric characteristics of $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ ceramics

N. A. BOLDYREV, L. A. SHILKINA, L. A. REZNICHENKO
Southern Federal University, Research Institute of Physics, Rostov-on-Don, Russia

A. V. NAZARENKO
Southern Scientific Center of the RAS, Rostov-on-Don, Russia

Ceramics of the ternary solid solution system $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ ($y = 0.05, 0.175 \leq x \leq 0.325, \Delta x = 0.025$) were prepared by the conventional solid-phase reaction. By using x-ray diffraction technique the phase composition of the studied objects is determined. The regularities of the formation of microstructural and electrophysical properties of ceramics are established. Grain morphology, dielectric and piezoelectric properties of selected solid solutions were investigated. Dielectric characteristics of $0.75\text{BiFeO}_3-0.25\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-0.05\text{PbTiO}_3$ ceramics revealed ferroelectric relaxor behavior and region of diffuse phase transition from the paraelectric to ferroelectric phase in the temperature range of 600—800 K. The highest piezoelectric coefficient $d_{33} = 50$ pC/N was obtained.

Keywords: composite materials, multiferroics, solid solutions, dielectric characteristics, piezoelectric characteristics.

Конструкции из композиционных материалов: Межотр. науч.-техн. журн. / Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр оборонного комплекса «Компас»; Акционерное общество «Государственный ракетный центр имени академика В. П. Макеева»; Акционерное общество «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева». 2020. Вып. 1 (157). С. 1—68.

Редактор **О. А. Константинова**
Компьютерная верстка **Н. В. Ильина, К. В. Трыкина**

Подписано в печать 07.02.2020. Формат 60x84 1/8.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,9, Уч.-изд. л. 8,2.
Тираж 250 экз. Заказ 1944. Свободная цена.
Адрес редакции: 125424, Москва, Волоколамское ш., д. 77,
ФГУП «НТЦ оборонного комплекса «Компас».
www.ntckompas.ru E-mail: izdanie@ntckompas.ru
Отпечатано в ООО "РАПИТОГРАФ".
117342, Москва, ул. Бутлерова, д. 17Б.
Индекс 80089.