

УДК 621.452.3.01.03

Перспективы применения наноструктурных композиционных материалов на основе карбидов и оксидов тугоплавких металлов для авиакосмических объектов.

Д.А.Климов , Б Мыктыбеков ., В.Е Низовцев ., П.А Ухов .

Аннотация

В работе приведены опытные данные по теплопроводности и температурной стойкости материалов, созданных на основе композиций $Zr_2C-Zr_2O_2$, $Nb_5C-Zr_2O_2$, $TaC-Zr_2O_2$ и $HfC-HfO_2$. Анализ данных позволил сделать вывод о том, что перспектива дальнейшего расширения рабочего диапазона теплофизических и механических свойств композиционных материалов связана с использованием наноструктур. Показано, что применение нанотехнологий в разработках материалов на основе карбидов и оксидов тугоплавких металлов позволит создать наноструктурированные композиции, рабочая температура которых $T_{доп}$ превысит уровень 2300К. Промышленное производство таких материалов позволит в значительной степени решить проблему тепловой защиты теплонапряжённых элементов конструкций авиационно-космической техники нового поколения.

Ключевые слова

ультравысокотемпературные материалы; тугоплавкие карбиды; карбидо-оксидные композиционные материалы; жаростойкость, наноструктурированные композиции.

Введение

В настоящее время в связи с переходом на инновационную модель развития и модернизацию экономики страны исследования и разработки, проводимые на границе нескольких областей знаний при взаимном интегрировании научных результатов, позволяют создавать принципиально новые технологии синтеза материалов с заданными теплозащитными свойствами. Это позволит поднять тактико-технические характеристики новых образцов наземной, воздушной и ракетно-космической техники на новую ступень

развития. В связи с этим особое значение приобретают новые инновационные технологии получения материалов с заранее заданными свойствами. Такие технологии будут направлены на развитие производства многофункциональных неорганических и неметаллических композиционных материалов, для которых характерны высокие уровни температуры разложения, высокая эрозионная и коррозионная стойкость, необходимые коэффициенты теплопроводности, оптимальная твёрдость и прочность при низком значении коэффициента объёмного термического расширения. Такой комплекс свойств обеспечит широкий масштаб применения материалов и в ряде других отраслей промышленности.

1. Особенности карбидо-оксидных композиционных теплозащитных материалов.

При разработке теплозащитных материалов с повышенными теплофизическими и механическими свойствами особое назначение приобретают неметаллические тугоплавкие соединения в составе конструкционных композиционных материалов. Можно прогнозировать, что на базе таких соединений возможно создание композиций материалов с экстремальной рабочей температурой до 3000-3500С.

Сегодня можно констатировать, что недостаточной надёжностью при интенсивной тепловой нагрузке обладают широко используемые теплоизоляционные материалы (ТИМы) на основе оксидов металлов. Это значит, что остро стоит задача разработки новых композиций ТИМ, обладающих необходимыми теплофизическими и механическими свойствами.

Анализ состояния современных технологий показывает, что ТИМы, обладающими такими свойствами, можно разработать только с применением инновационных технологий, например химического соединения тугоплавких металлов с углеродом, азотом, бором и кремнием. Очевидно, что разнообразные пористые структуры, созданные из композиций таких соединений, будут отвечать современным требованиям. Понятно что, обширный спектр необходимых свойств таких материалов и экстремальные условия их эксплуатации потребуют также разработки инновационных технологий и в процессах сборки конструкций изделий. Такие технологии будут востребованы в различных способах креплений, армирования, нанесение покрытий на новые конструктивные формы, отражательные экраны и т.п.

Одна из серьёзных практически нерешённых теплотехнических проблем связана с применением в конструкциях ЛА в качестве элементов тепловой защиты тугоплавких

керамик. Сложность этой проблемы заключается в том, что при всех своих достоинствах керамика, в силу чрезмерной хрупкости, не способна противостоять термоудару. Последний, как известно, вызывает значительные термические напряжения, что приводит к разрушению конструкции. В этой связи требуется разработка приемлемых мер в технологии производства керамик, способных устранить этот их недостаток.

Анализ показывает, что такие меры можно реализовать с использованием высоких технологий, обеспечивающих модификацию макро- и микроструктуры керамических материалов, а также с помощью конструкционного оформления элементов тепловой защиты. Практика показывает, что такими технологическими приёмами являются:

- упорядоченное или хаотичное армирование структуры материалов неорганическими волокнами и сверхпрочными нитевидными кристаллами;
- введение в матрицу чешуек, пластинчатых кристаллов и других дискретных сверхпрочных включений;
- введение волокнистых, зернистых и иных включений с более низким модулем упругости;
- образование игольчатой фазы в эвтектических структурах;
- регулирование пористости всего материала или его поверхностного слоя.

Применительно к теплозащитным элементам эти направления зачастую противоречивы. Например, высокая теплопроводность позволяет выравнивать температуру на поверхности теплозащитной облицовки, однако вызывает нежелательное в ряде случаев повышение теплового потока в конструкцию ЛА. Снижение упруго-прочностных характеристик термостойких пористых и структур с микротрещинами неблагоприятно сказывается на их износостойкости. Поэтому для каждого конкретного случая эксплуатации изделия должна быть выбрана оптимальная структура материала теплозащитного элемента.

В данной работе проанализированы в основном возможности применения элементов теплозащиты и теплоизоляции с использованием карбидов и оксидов тугоплавких металлов и композиционных материалов на их основе. Результаты проведенных авторами исследований разных типов химических соединений тугоплавких металлов по характеру их термостойкости к процессу окисления представлены ниже. Эксперименты проводились при нагреве образцов в течение 5 часов в диапазоне изменения температуры от 500 до 1200С в окислительной среде. В результате, по оценке в ходе эксперимента убыли массы образцов карбидов тугоплавких металлов в процессе окисления, появилась возможность расположить их в следующий ряд: WC, Mo₂C, TaC, NbC, VC, ZrC, TiC, HfC, Cr₃C₂. Например, установлено, что такие карбиды как Cr₃C₂ и TiC начинают окисляться при температуре 800 —

900С. Карбиды же молибдена Mo_2C и вольфрама WC начинают заметно окисляться (терять свою массу) при значительно меньшей температуре 500 — 600С [1].

Из представленных данных следует важный вывод, что практически все карбиды тугоплавких металлов не могут эффективно работать в условиях высокотемпературных окислительных сред. Исключение составляет карбид кремния SiC , который благодаря образованию на поверхности образца устойчивой к окислению жидкой оксидной плёнки SiO_2 , обладает среди всех исследованных карбидов наивысшей жаростойкостью. Он начинает терять массу (уноситься) при температуре 1650С. Благодаря этому качеству карбид кремния давно и успешно применяется в авиационной и ракетно-космической технике в качестве огнеупорных и жаропрочных теплозащитных покрытий. Однако сегодня этот уровень жаростойкости недостаточен. В этой связи появилась необходимость значительного повышения этого параметра. Практически эту задачу можно реализовать путём внедрения в объём материала прочных связок из нитрида кремния с использованием технологии образования реакционно-спеченного (самосвязанного) карбида кремния. При этом содержание карбидной фазы в материале необходимо выдерживать до 95-96% по массе при пористости материала, приближающейся к 5% [2].

Проведённые исследования термоэрозионной стойкости футеровки из карбида кремния в высокотемпературном потоке продуктов сгорания двигателя показало, что материал устойчиво работает при 1800К в течение 10 ч при скорости набегающего потока до 730 м/с [1, 3].

Несколько иная картина наблюдается при использовании в качестве теплозащитного покрытия карбида гафния HfC . При огневых испытаниях материала в высокотемпературном окислительном потоке на поверхности карбида гафния также образуется оксидная пленка. Однако в силу высокой текучести она не обладает такими защитными свойствами, как силикатная пленка на поверхности карбида кремния. Тем не менее, высокая температура испарения плёнки оксида гафния позволяет значительно повысить жаростойкость материала в целом.

Таким образом, из приведенного анализа следует, что в силу низкой жаростойкости карбидов тугоплавких металлов их применение в качестве теплозащитных покрытий ограничивается. Материалы данного класса нашли успешное применение главным образом в неокислительных средах и в вакууме.

Другим не менее серьёзным недостатком карбидов тугоплавких металлов является их высокая хрупкость, т.е. их склонность к термическому разрушению вследствие появления трещин. Для преодоления этого недостатка принимаются различные технологические

приёмы, например, армирование жаростойкими волокнами или введение в структуру материала низкомолекулярных фаз. Кроме того, в целях устранения процесса возникновения микротрещин используют особые конструктивные приёмы, позволяющие повысить их механическую стойкость. Например, для повышения эрозионной стойкости карбида тантала применялась его укладка в сотах из вольфрама [4]. Для предотвращения образования трещин в теплозащитной обшивке из карбида кремния ее армировали с использованием молибденовых колец. В таком случае благодаря различным термическим напряжениям в ячейке карбидной детали при нагреве возникает предварительное натяжение, которое препятствует образованию трещин [5]. Тот же принцип успешно использовался и в случае, когда элемент диоксида циркония ZrO_2 помещался в кольцо из сплава ниобия.

Большие перспективы применения в разработках жаростойких теплозащитных покрытий сопел ракетных двигателей (РД) имеют керметы на основе карбидов металлов. Так, например, запатентовано теплозащитное покрытие, которое изготавливается спеканием смеси нанодисперсных порошков оксида и карбида вольфрама.

Огневые испытания показали высокую перспективность покрытия из 63% WC и 37% Nb. Сопло ракетного двигателя, снабжённое таким покрытием успешно отработало в течение 76 сек при температуре торможения струи ракетного двигателя $T_0 = 3616C$.

Известен [6] вариант теплозащитного покрытия, содержащий 24% WC + 26% Ta + 50% TaC. Сопло с этим покрытием испытывалось при температуре торможения сверхзвукового потока $T_0 = 3427C$.

2. Исследование свойств карбидо-оксидных композиционных теплозащитных материалов.

Композиции на основе $Me_yC + MeO_2$ (карбиды и оксиды тугоплавких металлов) имеют дополняющие друг друга характерные теплозащитные свойства. Например, базе карбидо-оксидных композиций можно формировать материалы, сочетающие экстремальные теплоизоляционные свойства оксидов металлов тугоплавких металлов с высокой тугоплавкостью, жаропрочностью и водородной стойкостью карбидов. Критический обзор значительного количества экспериментальных данных [7] показал, что высокой температурой начала потери жаростойкости (более 2200C) обладают системы; HfC - MgO, ZrC - ZrO_2 , TiC - ZrO_2 , TiC - ThO_2 , TaC - ZrO_2 , WC - ZrO_2 .

Установлено, что высокие теплоизоляционные свойства показали карбидно-оксидные композиционные материалы на основе тугоплавких металлов (титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, торий и уран). При этом объёмная доля карбидов этих металлов в

композиции составляет от 25 до 75%. Такие композиции предназначаются для применения в среде проточного водорода с температурой до 2300С [8]. Экспериментально установлено, что теплопроводность композиции ZrC - ZrO₂ более близка к теплопроводности оксида циркония ZrO₂, чем его карбида ZrC. Например, теплопроводность указанной композиции с 25% ZrC (по объёму) при температуре 300К равнялась 2,2 Вт/(м·К), а при увеличении содержания карбида до 50% возросла до 4,5 Вт/(м·К). С увеличением содержания карбида циркония до 75% теплопроводность стала равной $\lambda = 8,2$ Вт/(м·К). При повышении температуры композита до 2000К теплопроводность возросла, примерно, вдвое. Эти опытные данные удовлетворительно коррелируются с расчетными. При этом в расчётах физическая модель построена в предположении, что частицы сферической формы из карбида циркония ZrC диспергированы в непрерывную матрицу из двуокиси циркония ZrO₂. Анализ расчётных и экспериментальных данных показал, что коэффициент теплопроводности композиции ZrC + ZrO₂ зависит от длительности его нахождения в среде водорода. Например, теплопроводность композиции 75% ZrO₂ + 25% ZrC (% по объёму) составляла $\lambda = 2,2$ Вт/(м·К) при нормальной температуре. При нахождении композиции в среде водорода в течение 4 часов при температуре 2500С теплопроводность композиции снизилась до $\lambda = 1,1$ Вт/(м·К), а при увеличении времени экспозиции до 8 часов при тех же условиях теплопроводность снизилась до $\lambda = 0,7$ Вт/(м·К).

Снижение коэффициента теплопроводности с увеличением времени экспозиции в водородной среде объясняется образованием в двуокиси циркония ZrO₂ моноклинной фазы, а также снижением характерного размера решетки карбида циркония ZrC, т.е. плотности образца.

В общей сложности образцы композиции 75% ZrO₂ + 25% ZrC выдерживались в водородной среде до 16 часов при температуре 2300С. При этом каких-нибудь внешних изменений (плавление поверхности, выкрашивание и др.) не обнаружено.

Аналогичными свойствами обладают композиции NbC + ZrO₂ и TaC + ZrO₂ [9]. Однако эти композиции не имеют заметных преимуществ по теплоизоляционным свойствам в сравнении с композицией ZrC + ZrO₂. Например, эксперимент показал, что композиция 75% NbC + 25% ZrO₂ имеет коэффициент теплопроводности $\lambda = 8,6$ Вт/(м·К). Серьёзным недостатком указанных композиций является то, что при нагревании окисляются окисляться с образованием летучих Nb₂O₅ и Ta₂O₅.

Особый интерес представляет система HfC + HfO₂ (карбид гафния + двуокись гафния). Такая композиция, включающая от 50% до 75% по объёму карбида гафния HfC, обладает особо высокой жаростойкостью (более 2000С) при относительно низкой теплопроводности.

Например, теплопроводность композиции 25% HfC + 75% HfO₂ при указанных условиях оказалась равной $\lambda = 4,1$ Вт/(м·К). При изменении соотношения карбида и оксида в пропорции, например, 50% HfC + 50% HfO₂, теплопроводность композиции снизилась почти в два раза и составила $\lambda = 2,4$ Вт/(м·К).

Полученные данные указывают на тот факт, что дальнейшая вариация соотношений карбида и оксида позволит добиться высоких теплоизоляционных свойств данной композиции.

Таким образом, по итогам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что высокие теплоизоляционные свойства карбидо-оксидных композитов проявляются вследствие того, что при повышенной температуре в результате взаимодействия оксида и карбида, образуется четвертная фракция оксидо-карбидов (оксикарбидов) типа MeMeC_xO_y. Экспериментально установлено, что такая фракция обладает низкими значениями коэффициентов теплопроводности. Например, оксикарбид циркония ZrC_xO_y, при уровнях стехиометрических соотношений ($x = 0,70/0,92$, $y = 0,06/0,15$), обладает низкой теплопроводностью и сохраняет свою структурную целостность в среде проточного водорода при температуре 2300С в течение 16 ч.

Проведением специальных исследований удалось установить, что карбиды редкоземельных металлов IV группы, взаимодействуя при высокой температуре с двуокисью циркония ZrO₂, образуют ряд стабильных оксикарбидных фаз, таких как (Ti, Zr)(C,O) + Zr(C,O).

Несколько иная картина наблюдается при взаимодействии карбидов металлов V группы с двуокисью циркония ZrO₂. Методами спектрального анализа установлено, что такое взаимодействие вызывает образование оксикарбидов циркония с присоединённым металлом.

В процессе взаимодействия карбида вольфрама с двуокисью циркония реализуется реакция восстановления ZrO₂ до карбида циркония ZrC и металла. При этом определяющую роль играет температура начала реакции взаимодействия. Например, в зависимости от уровня указанной температуры соотношение карбида и оксида в системе Me^VC - ZrO₂ снижается до систем Me_yC - ZrO₂ (здесь y – стехиометрический коэффициент). Это объясняется снижением термодинамической стабильности карбидов в ряду Me^VC – Me_yC – Me^{VI}C. Экспериментально установлено, что при содержании в исходной смеси диоксида циркония ZrO₂ более 20% (остальное карбид циркония ZrC) продукты реакции двухфазны. Кроме оксикарбида циркония, существует вторая фаза, классифицированная как диоксид циркония [10]. В работе

[11] показано, что максимальное количество диоксида циркония, взаимодействующего с ZrC , зависит от химического состава исходных компонентов.

Теоретический анализ показал, что границы стехиометрических соотношений в области гомогенности оксикарбидов ZrC_xO_y , полученных взаимодействием карбида $ZrC_{0,97}$ и диоксида циркония ZrO_2 , находятся в пределах $0,62 < x < 0,967$; $0 < y < 0,2$. Максимальное количество диоксида циркония ZrO_2 , взаимодействующего с карбидом циркония без образования второй фазы, составляет 20-24% для $ZrC_{0,97}$.

Заключение

Показано, что высокотемпературный синтез разнообразных четвертных систем типа $MeMeC_xO_y$ на основе титана, циркония, гафния, тантала, ниобия, ванадия, тория и урана даёт широкую перспективу для получения обширного спектра теплоизоляционных материалов (ТИМ) нового поколения. Экспериментально установлено, что уже сегодня такие композиционные материалы пригодны для использования в качестве теплоизоляторов в среде водорода при температурах более 2000С с сохранением их структурной целостности.

Библиографический список

1. Самсонов Г.В., Эпик А.П.. Тугоплавкие покрытия. М., «Металлургия», 1973г., 399с.
2. Тарабанов А.С., Костиков В.И.. Силицированный графит. М., «Металлургия», 1977г., 208с.
3. Абрайтис Р.И., Бринкене К.В., Даукнис В.И.- Труды АН Лит ССР, 1976г., Б, №2 (93) с.127-135, №3(94) с.101-107
4. Ziering M.B.- «AIAA Paper», 1974г., №517, 16р.
5. Nuksdorf Y.- «Luftfahrttechnik», 1968г., Bd-14, №1, с.7-13.
6. Патент Голландии №144911, 1975г.
7. Самсонов Г.В., Бурькина А.Л. и др.- Изв. АН СССР, ОТН., «Металлургия и горное дело», №4, с. 106-115.
8. Патент США № 3740340, 1973г..
9. Кац С.М.. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы, М., «Металлургия», 1981г., 232с..

10. Косолапова Т.Я., Федорус В.Б., Кузьма В.Б.- «Неорганические материалы», 1966г., т.2, №8, с. 1516-1520.
11. Гранов В.И., Глазков А.В.- «Неорганические материалы», 1975г., т.11, №2, с. 226-229.

Сведения об авторах

Климов Денис Александрович, ведущий инженер ФГУП «ЦИАМ» им. П.И. Баранова.
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 2, тел.: (495) 362-49-72; e-mail: deni333111@mail.ru

Мыктыбеков Бахытжан, начальник сектора ФГУП «ЦИАМ» им. П.И. Баранова, кандидат технических наук.
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 2, тел.: (495) 362-49-72; e-mail: bahit@ciam.ru

Низовцев Владимир Евгеньевич, начальник сектора ФГУП «ЦИАМ» им. П.И. Баранова, кандидат технических наук.
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 2, тел.: (495) 362-49-72; e-mail: palemu@mail.ru

Ухов Петр Александрович, доцент кафедры «Механика машин и механизмов» ГОУ «МАТИ» РГТУ имени К.Э. Циолковского, кандидат технических наук.
121552, г. Москва, ул. Оршанская, д.3,