

УДК 667.637.232.2(048.4)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Приведен обзор современных разработок в области создания простых и сложных защитных высокотемпературных покрытий различных типа и структур для летательных аппаратов. Представлен ряд покрытий, работающих при температурах вплоть до 1200÷3000 °С в условиях воздействия агрессивных сред.

Ключевые слова: композиционные материалы (КМ), углеродные композиционные материалы (УКМ), керамические композиционные материалы (ККМ), защитные покрытия, высокотемпературные покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие оборонной, авиационной и ракетно-космической промышленности связано с созданием новых функциональных покрытий, защищающих конструкционные материалы и работоспособных в условиях агрессивной среды. Как правило, покрытия функционального назначения применяются для придания рабочим поверхностям конструкционных материалов (металлов, стекла, керамики, УКМ, ККМ и др.) специфических свойств. В частности, для решения многих технических задач необходимы покрытия, сохраняющие свои функциональные свойства при высоких температурах. Поэтому в настоящей статье рассмотрены проблемы создания новых высокотемпературных покрытий со специальными свойствами. Под высокотемпературными покрытиями подразумеваются покрытия, не разрушающиеся под воздействием газообразных, жидких и твердых агрессивных сред при температурах от 1200 °С в течение заданного времени. Часто в качестве основы для высокотемпературных покрытий выступают диэлектрические материалы, способные накапливать электрический заряд при взаимодействии с космическим излучением, потоками космической плазмы и ионизованных газов. Взаимодействие потоков заряженных частиц с диэлектрическими материалами сопровождается электростатическими разря-

дами [1–3], которые приводят к разрушению материала [4, 5] и создают помехи в работе бортового оборудования. Под действием УФ-излучения и заряженных частиц [6, 7], а также из-за осаждения веществ, загрязняющих поверхность [8], может произойти деградация оптических свойств высокотемпературных покрытий КА. Поэтому к высокотемпературным покрытиям предъявляются различные требования, зависящие от области их применения. В авиастроении наиболее важными требованиями являются стойкость покрытий к воздействию тепла, радиации, устойчивость к эрозионному и атмосферному воздействию [9–13]. Для ракетно-космической техники на первом месте стоят устойчивость к радиационному и УФ-излучению [14, 15], воздействию к высокотемпературным потокам воздуха, оптические и антистатические свойства [16–19]. Несмотря на эти различия, все защитные покрытия должны быть устойчивы к температурам, термическим перепадам и механическим ударам.

Для обеспечения устойчивости покрытия к высоким температурам необходимо учитывать разницу ТКЛР материалов покрытий и подложки, которая способствует возникновению внутренних напряжений на границах раздела, что, в свою очередь, приводит к появлению трещин. Материал, из которого формируется покрытие, не должен реагировать с подложкой, на которую этот материал наносится. Также покрытие должно сохранять свои прочностные свойства при длительном воздействии высоких температур [20].

Наиболее перспективными материалами для теплонагруженных элементов конструкций



Ю. А. Елизарова
E-mail: elizarovaua@mail.ru

ракетно-космической и авиационной техники являются керамические и углеродные композиционные материалы (ККМ и УКМ). ККМ представляют собой керамическую тугоплавкую матрицу с упрочненной фазой керамических рубленых или непрерывных волокон или частиц. Для увеличения трещиностойкости и жесткости структуры на армирующие волокна наносят покрытия, которые ослабляют взаимодействие вещества матрицы и волокна. Окислительную стойкость керамического композита можно повысить с помощью покрытий, образующихся из фаз материала под действием высоких температур.

УКМ обладают низкой плотностью и сохраняют высокую прочность при повышенных температурах [21–26]. Отрицательным качеством таких материалов является низкая стойкость к окислению при воздействии температур выше 450 °С, что приводит к их разрушению в окислительной среде [27–30]. Для обеспечения работоспособности и эффективного использования УКМ в окислительной среде необходимо применение защитных высокотемпературных покрытий, устраняющих взаимодействие углерода с кислородом газового потока и окружающей среды, обеспечивающих комплексную систему защиты и выполняющих функции терморегулирующих, антиокислительных и эрозионно-стойких покрытий [21–32].

Одной из важных задач является создание покрытий с ТКЛР, предельно близким к ТКЛР подложки, или создание промежуточного слоя или слоев с градиентом ТКЛР материала между покрытием и подложкой для увеличения трещиностойкости. Эта задача реализуется благодаря получению систем неорганических компонентов на основе тугоплавких соединений, обеспечивающих формирование высокотемпературных защитных покрытий. Увеличение прочности покрытия при длительной эксплуатации в окислительной среде достигается созданием промежуточного слоя или слоев между оксидным покрытием и подложкой из бескислородной керамики (для увеличения адгезии покрытия). Увеличение окислительной стойкости обеспечивается использованием многослойных покрытий с защитным внешним оксидным слоем или покрытий на основе тугоплавких бескислородных соединений в сочетании с оксидами, силицидами, боридами, нитридами металлов, которые в процессе высокотемпературного нагрева образуют оксидные фазы.

ТИПЫ ПОКРЫТИЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ И СПОСОБЫ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

По типу покрытия условно разделяют на однослойные и многослойные. Однослойные покрытия редко удовлетворяют всем требованиям, таким как хорошая адгезия, эластичность, проч-

ность, устойчивость к воздействию химических веществ и атмосферных явлений. Для этого последовательно наносят многослойные покрытия различного состава и функций. Грунтовочный (нижний) слой таких покрытий является барьерным, отделяющим основной слой покрытия от материала подложки, основной (средний) слой обеспечивает жаростойкость, защитный (верхний) слой обладает максимальной эксплуатационной стойкостью и антикаталитическими свойствами [33–35].

Однослойные покрытия

Для однослойных защитных покрытий КМ, которые работают при температуре выше 1500 °С, чаще всего используют оксидные, интерметаллические и металлокерамические покрытия. Компонентами оксидных покрытий наиболее часто выступают тугоплавкие оксиды металлов (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , HfO_2 , Y_2O_3 и т. д.), наносимые методами газотермического напыления или с помощью электрофореза с последующей термообработкой. Недостатком использования этих компонентов является растрескивание верхнего слоя покрытия при термоциклировании и термоударах, связанное с высокой хрупкостью оксидов, а также разницей теплофизических характеристик материала подложки и покрытия. Поэтому тугоплавкие оксиды используют в многослойных системах в качестве верхнего слоя (кислородного барьера), ограничивающего диффузию кислорода из окружающей среды в покрытие и обеспечивающего защитные свойства [33, 35, 36].

В качестве основных компонентов при создании интерметаллических и металлокерамических бескислородных покрытий используются тугоплавкие карбиды, алюминиды, силициды, бориды и их сплавы, способные образовывать защитные оксидные пленки при окислении. Эти соединения обладают наибольшей теплоустойкостью, достаточно высоким сопротивлением газовой коррозии и эрозионному уносу, что можно усилить дополнительным легированием, и обладают высокими адгезионными свойствами. Легирующими компонентами выступают Zr, Hf, Si, Al, Cr, Ti и другие компоненты, которые обладают высоким сродством с кислородом. При высокотемпературном окислении они способны образовывать тугоплавкие оксидные пленки соответствующих оксидов на поверхности покрытий (ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2 и т. д.) либо комплексные оксиды ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и др.) с высокой защитной способностью.

Анализ литературных данных [33, 35, 37] показывает, что наиболее устойчивыми к высокотемпературному (< 1600 °С) окислению в условиях агрессивной среды являются покрытия на основе силицидов металлов IV–VI групп (Mo, Ti,

V, W, Cr, Zr, Hf, Nb, Ta) Периодической системы элементов Д. И. Менделеева и SiC. Защитное действие силицидных покрытий объясняется способностью окисляться при высокой температуре в присутствии кислорода до SiO_2 , который образует сплошную стеклообразную или плотную кристаллическую газонепроницаемую пленку, способную к самозалечиванию. Однако дальнейшее окисление приводит к росту внутренних напряжений и возникновению трещин в силициде, которые доходят до подложки и приводят к разрушению покрытия в целом. Также одними из главных недостатков тугоплавких силицидов являются склонность к быстрому разрушению в результате межкристаллитной коррозии при 400–600 °С, известной под названием «чумы» [34–36], и существенные различия в ТКЛР по сравнению с УМ. Дополнительное легирование помогает устранить эти недостатки в той или иной мере. Поэтому силицидные жаростойкие покрытия преимущественно многокомпонентные или комплексные. Основой большинства из них является MoSi_2 , который обладает наибольшей жаростойкостью среди остальных силицидов [34–36].

Однослойное покрытие редко удовлетворяет всем предъявляемым требованиям, в том числе технологическим, поэтому в последнее время основное внимание уделяется разработке и созданию систем многослойных композиционных покрытий функционального назначения. Однослойные покрытия используются чаще всего в качестве барьерных слоев, отделяющих основное покрытие от подложки.

Многослойные покрытия

Многослойные высокотемпературные покрытия можно классифицировать по типу материала, используемого в качестве основного слоя, и способам их получения.

Тугоплавкие соединения, находящиеся в вязком пластичном состоянии во время эксплуатации, используются для создания основного слоя в высокотемпературных покрытиях. В качестве связующих для таких покрытий чаще всего используют боро- и алюмоборосиликатные стекла, в которые дополнительно вводят бориды, силициды, нитриды, карбиды металлов IV–VI групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева для повышения жаропрочности. При 1200–1400 °С происходит размягчение стекломатрицы, что приводит к релаксации термических напряжений, возникающих в покрытиях. Основные этапы формирования стеклокерамических покрытий на основе силикатных стекол и тугоплавких соединений можно рассмотреть на примере покрытия М-46, которое использовалось для защиты носового обтекателя фюзеляжа и 44-секции носка крыла

орбитального космического самолета «Буран», изготовленных из углеродно-керамических композиционных материалов (УККМ) класса C–SiC.

Покрытия типа М-46 представляют собой систему силикатное стекло – дисилицид молибдена, наносимую на углеродный материал (УМ) шликерно-обжиговым методом [18]. Нанесли шликерную суспензию, состоящую из смеси порошков алюмоборосиликатного стекла (SiO_2 41–47 мас. %, B_2O_3 8–10 мас. %, Al_2O_3 1–3 мас. %) и 40–50 мас. % MoSi_2 в органическом связующем, методом пневматического распыления или кистью. Формирование покрытия происходит после термообработки высушенного шликерного слоя в инертной атмосфере при 1300–1500 °С в течение 30 мин. При этих температурах формируется жаростойкая матрица с частицами дисилицида и бориды молибдена, равномерно распределенными в ней. Кроме того, стеклокерамические покрытия дают газонепроницаемую гибкую пленку и имеют высокие диэлектрические свойства при повышенных температурах [36–39].

Проведенный анализ литературы выявил, что наиболее часто применяемыми материалами защитных покрытий являются карбиды (SiC , B_4C , ZrC , TiC , TaC , HfC), оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , HfO_2 , CeO_2), нитриды (Si_3N_4 , TiN , BN , AlN), бориды (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2) тугоплавких металлов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (рис. 1).

Описаны [38] гетерогенные покрытия на основе боросиликатного стекла ($\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) с добавкой дисилицида молибдена MoSi_2 , полученные шликерно-обжиговым методом. Преимуществами этих покрытий являются их высокая окислительная стойкость и пластичность при 1400–1500 °С. Их недостаток — многослойное (3–5 слоев) нанесение шликерного покрытия с проведением высокотемпературного обжига после нанесения каждого шликерного слоя. Кроме того, при длительной высокотемпературной выдержке в окислительной атмосфере в стекле образуются кристаллические фазы (α -кварц и α -кристобалит), что способствует локальному растрескиванию и увеличению скорости окисления. Для получения газоплотного стекловидного покрытия в систему дополнительно вводят Al_2O_3 при следующем соотношении, мас. %: MoSi_2 40–50, B_2O_3 8–10, SiO_2 41–47, Al_2O_3 1–3. Введение максимально возможного количества MoSi_2 увеличивает жаростойкость и тугоплавкость покрытия, но при содержании его в покрытии более 50 % затрудняется формирование беспористого стекловидного покрытия, что способствует ухудшению жаростойкости. При содержании MoSi_2 менее 40 % снижается температура эксплуатации покрытия до 1500 °С, что ограничивает его применение. Оксиды бора и алюминия уменьшают способность к кристал-

лизации и структурированность легированного стекла, делают покрытие более стабильным по свойствам и технологичным при изготовлении. Введение Al_2O_3 улучшает смачивание покрытием углеродной подложки, при температуре выше 1600°C способствует повышению вязкости покрытия, что существенно замедляет скорость разрушения покрытия. Шликерная суспензия наносится на поверхность защищаемых деталей пневматическим распылением или кистью. После высушивания осажденного шликерного слоя производится термообработка образцов в инертной среде при $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ в течение 30 мин для формирования покрытия. Стеклообразные составляющие, находясь при формировании покрытия в расплавленном состоянии, образуют жаростойкую стеклообразную матрицу с равномерно распределенными в ней частицами дисилицида и борида молибдена. Формирование переходного слоя на границе покрытие – подложка с монотонно изменяющимися свойствами приводит к повышению адгезии покрытия с подложкой. Для получения газоплотного покрытия оптимальной толщины ($200\text{--}300\text{ мкм}$) по этой технологии наносят 2–3 слоя.

Преимуществом рассмотренных покрытий является их высокая стойкость к тепловым ударам. Это связано с близким ТКЛР материала покрытия и углеродсодержащей подложки, высокой термостабильностью фазового состава и тем, что при 1200°C материал покрытия находится в вязко-пластичном состоянии, что способствует самозалечиванию локальных дефектов, возникающих в покрытии в процессе эксплуатации.

Создано [40] защитное покрытие следующего состава, мас. %: SiO_2 0,1–10, SiB_4 0,1–0,5, MoSi_2 0,2–5, SiC 1,5–10, $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_{0,25}$ (поликарбосилан) — остальное. Покрытие обладает повышенной растекаемостью и температуростойкостью на КМ при рабочих температурах до 1600°C . Для приготовления суспензии защитного покрытия поликарбосилан в количестве 98,1 мас. % помещали в стеклянную емкость и смешивали с мелкодисперсными порошками с размером частиц $1,5\text{ мкм}$. Нанесение по-

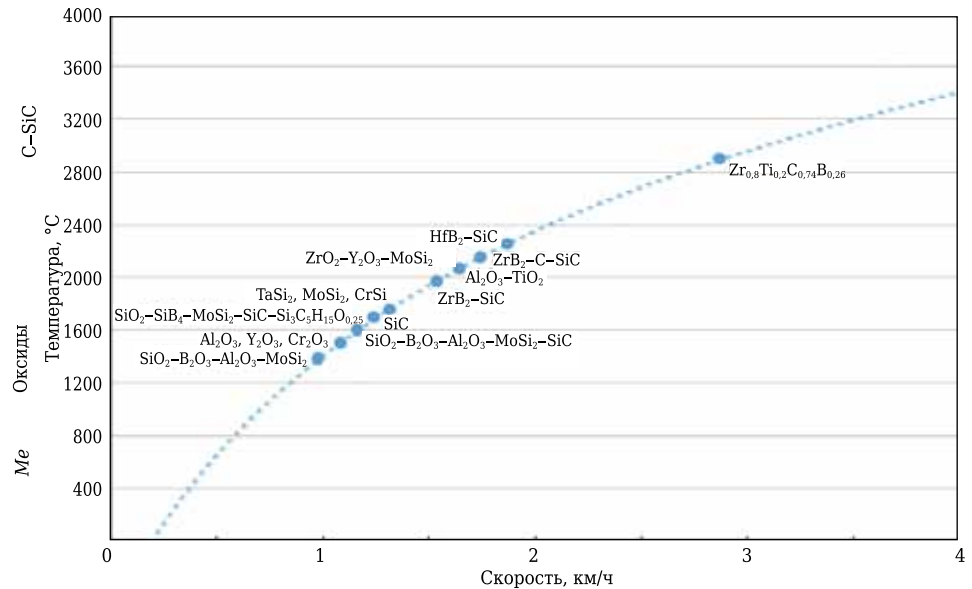


Рис. 1. Динамика увеличения скорости полета и температуры поверхности летательных аппаратов в зависимости от состава их покрытий

крытия осуществляли следующим образом: полученную суспензию заливали в эксикатор и пропитывали в ней образцы волокнистых КМ систем $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и C--SiC в течение 10 ч при комнатной температуре. После пропитки образцы сушили при 150°C в течение 3 ч. Формирование покрытия происходило в инертной среде до 700°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Авторами установлено, что введение в композицию SiC и $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_{0,25}$ увеличивает температуростойкость КМ. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в процессе формирования покрытия появляется сложная кристаллическая фаза $2\text{SiO}_2\cdot\text{MoSiO}_2\cdot\text{SiB}_4$, которая обеспечивает хорошую растекаемость покрытия и повышенную температуростойкость КМ систем $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и C--SiC .

Вышеупомянутое покрытие модифицировали [41] и предложили следующий его состав, мас. %: SiO_2 12–15, SiB_4 1–5, MoSi_2 20–30, SiC 0,5–3, Si_3N_4 0,5–3, BaO 1–5, TiC 0,5–4, $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_{0,25}$ — остальное. Покрытие обладало повышенной термостойкостью и адгезией к КМ при рабочих температурах до 1600°C . Для приготовления суспензии поликарбосилан в количестве 64,5 мас. % помещали в стеклянную емкость и смешивали в течение 1 ч с мелкодисперсными порошками ($1\text{--}5\text{ мкм}$) следующего состава, мас. %: SiO_2 12, SiB_4 1, MoSi_2 20, SiC 0,5, Si_3N_4 0,5, BaO 1, TiC 0,5. Суспензию вязкостью 14 с (по ВЗ-246) заливали в эксикатор и пропитывали в ней образцы волокнистых КМ систем $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, C--SiC в течение 15 ч при комнатной температуре. После пропитки образцы сушили при 150°C в течение 3 ч. Формирование покрытия происходило в инертной среде при 800°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты рентгенофазового анализа покрытия показали, что в процессе его формирования образуются сложные кристаллические фазы $3\text{SiO}_2\cdot\text{SiC}$ и $2\text{Si}_2\text{N}_4\cdot\text{SiB}_4\cdot\text{BaO}$. Исследование структуры покрытия электронно-микроскопическим методом свидетельствует, что она имеет мелкокристаллическое строение с равномерным распределением кристаллических фаз. Полученные кристаллические фазы $3\text{SiO}_2\cdot\text{SiC}$ и $2\text{Si}_2\text{N}_4\cdot\text{SiB}_4\cdot\text{BaO}$ и равномерная мелкокристаллическая структура обеспечивают повышение термостойкости и адгезии покрытия к защищаемому КМ систем $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, C--SiC при рабочих температурах до 1600°C . Температуροустойчивость КМ систем $\text{SiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и C--SiC с предлагаемым защитным покрытием при температуре нагрева 1600°C соответственно в 1,7, 2,5 и 2,25 раза выше, чем у КМ с покрытием прототипа (SiO_2 0,1–10, SiB_4 0,1–0,5, MoSi_2 0,2–5, SiC 1,5–10, $\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_{0,25}$ — остальное).

Предлагается [42] высокотемпературное покрытие следующего состава, мас. %: Si 4–6, B 2–4, HfO_2 60–65, HfB_2 6–10, Ta_2O_5 10–15, HfSi_2 7–10, SiB_4 2–4. Совместное введение силицида гафния и борида кремния при заявленных соотношениях компонентов в покрытие повышает стойкость к окислению УККМ при 2000°C . Высокотемпературное покрытие наносили на подложку из УККМ методом пневматического распыления. Образцы сушили в термощкафу при 80°C . Дальнейшее формирование покрытия происходило в печи с силитовыми нагревателями при $1350\text{--}1370^\circ\text{C}$ в течение 20–30 мин. Далее защитное покрытие испытывали на жаростойкость при 2000°C в течение 30 циклов по 50 с. Эффективность защитного действия покрытия определяли по убыли массы образцов. Убыль составила менее 1 мас. %, что подтверждает наличие внутреннего эффекта самозалечивания, устраняющего диффузию кислорода воздуха вглубь образца и препятствующего окислению УККМ. Применение этого покрытия позволяет обеспечить работоспособность узлов и деталей из УККМ и повысить надежность изделий авиационной техники в 1,5–2 раза.

Предлагается [43] следующий состав для получения жаростойкого покрытия, мас. %: HfB_2 95, C 5 (сажа, кокс, графит искусственный), работающего в окислительной среде до 2000°C в 5 %-ном водном растворе карбоксиметилцеллюлозы в объемном соотношении 1:1. Композицию наносили методом пневматического распыления или кисточкой. Формирование покрытия системы $\text{HfB}_2\text{--SiC--Si}$ с подслоем из карбида кремния, выполняющим барьерные функции, проводили силицированием в парах кремния при $(1800\pm 50)^\circ\text{C}$ в течение 1–3 ч при остаточном давлении в вакуумной камере не выше $1\cdot 10^3$ Па. При отсутствии карбида кремния как в объеме покры-

тия, так и в поверхностном слое УМ приводит к их «сращиванию», и в системе покрытие – УМ исчезает четкая граница, что способствует увеличению адгезии между покрытием и подложкой.

Авторы публикации [44] спроектировали и воспроизвели карбидное покрытие на основе карбида, титана, углерода и бора ($\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{C}_{0,74}\text{B}_{0,26}$) путем реактивной инфильтрации расплава и пакетной цементации в УУКМ. Полученный материал в сравнении с существующими высокотемпературными керамическими покрытиями демонстрирует превосходную стойкость к абляции в интервале $2000\text{--}3000^\circ\text{C}$. Разработанное карбидное покрытие представляет собой твердый раствор замещения Zr--Ti , содержащий карбоновые пустоты, которые произвольно заполняются атомами бора. Благодаря герметизирующей способности керамических оксидов, медленной диффузии кислорода, а также плотности распределения градиента керамики скорость износа защитных оксидных слоев, формируемых во время абляции, ниже, что способствует стойкости к абляции.

В рассмотренных работах для нанесения покрытий преимущественно были использованы метод пневматического распыления, нанесение кистью и пропитка. При формировании покрытия приобретают различные структуры. По наиболее общим признакам структуры неорганических покрытий классифицируют на кристаллические, аморфные и стеклокристаллические.

Кристаллические структуры

Кристаллическое строение имеют, как правило, большинство оксидных, металлических и другие покрытия. По виду кристаллические структуры можно разделить на однородные, слоистые, столбчатые и зернистые микроструктуры [35].

Однородная кристаллическая структура свойственна твердым растворам и монокристаллам. В слое покрытия при благоприятных условиях полностью воспроизводится кристаллографическая ориентация поверхности покрываемого кристалла.

Если компоненты системы субстрат – диффузионное покрытие частично взаимно растворимы, то концентрация внедряемого элемента в поверхностном слое изделия стремится к предельному значению, которое определяется условиями равновесия поверхности с окружающей средой. После достижения предела растворимости на поверхности изделия образуется новая фаза с более высоким содержанием внедряемого элемента. Образование новой фазы обуславливается химической реакцией. При длительной термообработке возможно последовательное возникновение нескольких новых фаз, располагающихся одна над другой. Такое образование многослойного диффузионного

покрытия на молибдене в результате последовательного борирования и силицирования показано на рис. 2. Слои представлены в следующем порядке: Mo, MoB, Mo₅SiB₂, Mo₅Si₃, MoSi₂. С течением времени эти фазы распространяются вглубь подложки.

Данная слоистость структуры покрытия вызвана физико-химическими процессами (см. рис. 1). Покрытие на основе Al₂O₃, нанесенное методом плазменного напыления, имеет *слоистую* структуру, которая вызвана технологическими особенностями (рис. 3) [35, 46]. На рис. 3 хорошо видны границы между подложкой и покрытием, между частицами, а также отчетливо различаются два слоя, каждый из которых представлен отдельной фазой.

Слоистая структура покрытия получается путем последовательного наложения слоев разной породы друг на друга. Такие покрытия в разнообразных вариантах широко распространены в настоящее время.

Столбчатые структуры возникают при электролитическом осаждении металлов из рас-

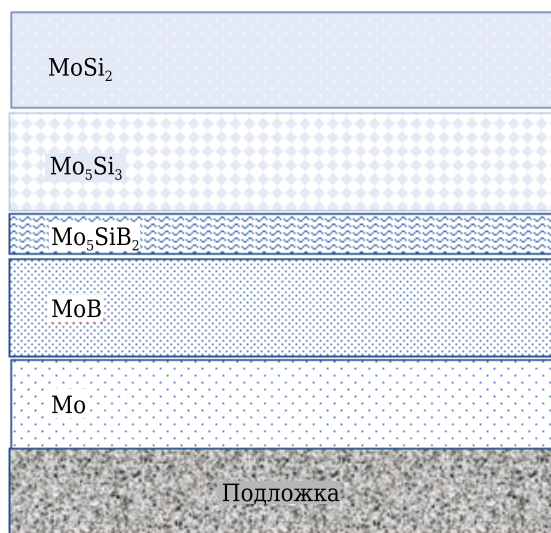


Рис. 2. Схема многослойной структуры диффузионного покрытия

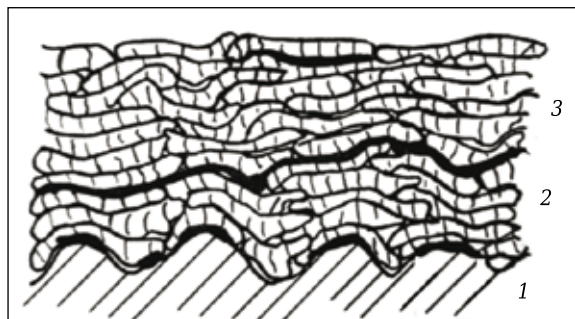


Рис. 3. Схема слоисто-ячеистой структуры плазменного покрытия: 1 — подложка; 2 — граница между подложкой и покрытием; 3 — остальные напыленные слои

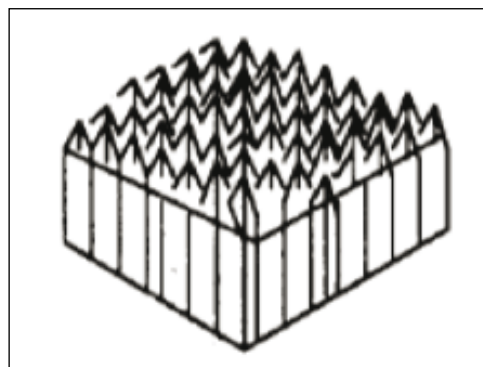


Рис. 4. Схема столбчатой структуры плазменного покрытия

плавов солей. Такие покрытия обладают ярко выраженной текстурой, ось которой совпадает с одним, наиболее плотноупакованным направлением кристаллографической решетки субстрата (рис. 4) [35, 47].

Переход от слоистой структуры к столбчатой возможен при простом изменении кинетических факторов. Например, пироуглеродные покрытия, получаемые газофазным методом, при скорости осаждения 50 мкм/ч имеют слоистую структуру, а при скорости 5 мкм/ч — более плотную столбчатую.

Стеклообразные (аморфные) структуры

Стеклообразным типом структур обладают прежде всего силикаты. Выделяют однородную и ликвационную (распадающуюся на жидкие фазы, которые после затвердевания остаются в стеклообразном состоянии) стеклообразные структуры. Типичные стеклообразные простые и сложные вещества являются классическим примером однородных твердых тел. Их структуры различаются только на атомном уровне. Стеклообразная однородная структура присуща стеклянным прозрачным покрытиям. Такие покрытия включают кристаллические новообразования на границе раздела с подложками. Также в них обнаруживаются неоднородности технологического происхождения.

Степень однородности стекла, тип ликвации и структура стекла влияют на свойства стекловидных покрытий. Малостойкие ликвационные участки поверхности являются местами проникновения агрессивной среды. Для увеличения химической стойкости покрытий необходимо получать максимально однородную структуру либо структуру с высококремнеземистой матрицей.

Большинство оксидных прозрачных пленок, полученных методом осаждения из растворов гидролизующихся соединений и пиролизом, имеют аморфную структуру. Кристаллическая фаза в них появляется после нагрева до 300–900 °С.

Стеклокристаллические структуры

Стеклокристаллические покрытия содержат как кристаллические, так и стеклообразные фазы. Стеклообразующими компонентами в них являются силикаты, а кристаллические фазы формируются из разнообразных веществ. В момент формирования эти покрытия находятся в виде пиромуспензий или пиропаст (силикатный расплав с твердыми частицами). В муспензиях твердые частицы отделены друг от друга, а в пастах соприкасаются и лишь объем между частицами заполнен расплавом. Твердые части различаются по своей природе и происхождению (генезису). Одни из них остаются неизменными за время формирования, другие могут выкристаллизовываться из расплавленной среды. Стеклокристаллические покрытия можно разделить на два типа: покрытия с нерастворенной дисперсной фазой (стеклооксидные, стеклосилицидные, стеклометаллические и т. д.) и покрытия с выкристаллизованной из раствора дисперсной фазой (ситаллизированные и заглушенные силикатные эмали и глазури).

Покрyтия с нерастворенной дисперсной фазой

Нерастворимая дисперсная фаза, вводимая перемешиванием, часто называется наполнителем. При формировании таких покрытий частицы наполнителя не должны вступать в реакцию между собой, с расплавом и подложкой, чтобы сохранить свойства. Допустимо лишь незначительное взаимодействие на границе частица – расплав. Как известно, в системах с силикатным связующим положительный эффект достигается с многими тугоплавкими наполнителями, такими как оксиды, минералы, бескислородные соединения, дисперсные металлы и сплавы, интерметаллические добавки и т. п.; при формировании таких покрытий частицы наполнителя практически не разрушаются и не растворяются в расплаве.

В процессе образования покрытий важную роль играет смачивание твердых частиц расплавленной дисперсионной средой. Агрегативная устойчивость дисперсных частиц зависит от смачивающей способности дисперсионной жидкой среды. Муспензии, частицы которых смачиваются жидкой средой, называются агрегативно-устойчивыми. Агрегативная устойчивость муспензий, состоящих из силикатных расплавов и наполнителей, также зависит от смачивающей способности расплавов и их сродства с дисперсными частицами. Муспензии тугоплавких оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 и керамических наполнителей в силикатных связующих устойчивы, а муспензии металлов расслаиваются и разделяются на два слоя: твердый металлический и силикатный жидкий. Рассла-

ивание возникает из-за различия химической природы жидкой и твердой фаз.

Покрyтия с выделившейся дисперсной фазой

Покрyтия на основе расплавленных силикатов кристаллизуются при охлаждении. Различают две разновидности тонкодисперсной кристаллизации, исходя из размеров выделяемых кристаллов и их объемной концентрации, — глушение и ситаллизация. Глушение вызывается частицами размерами более 0,5 мкм, количество которых в общем объеме не превышает 15 %. Ситаллизация — выделение кристаллических частиц размерами менее 0,5 мкм, объемная концентрация которых достигает 50–90 %. Кристаллизация может наступать через стадию ликвации.

Структура ситаллового покрытия зависит от того, как происходит кристаллизация. На структуру влияют также природа выделяющихся кристаллических частиц, режим термообработки, исходный состав покрытия и другие факторы. Входящий в состав ситалловых покрытий Li_2O обеспечивает плавкость и высокую кристаллизационную способность исходных материалов. Соединения с низким содержанием кремнезема (Li_2SiO_3 , $Li_2Si_2O_5$, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) в кристаллической фазе позволяют получить покрытия, устойчивые к воздействию кислот.

Для получения покрытий с высокой температурой размягчения объемная концентрация кристаллических фаз должна быть увеличена до 70–90 %. Образование кристаллических фаз происходит из различных форм кремнезема (кристоалит, тридимит, кварц) и других тугоплавких соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает, что формирование новых высокотемпературных покрытий происходит методом совершенствования известных покрытий путем модификации их рецептуры и разработки нового способа формирования, которые обеспечивают получение покрытий с более качественными характеристиками.

- Основными материалами покрытий являются оксиды, карбиды, бориды и их композиции (рис. 5).

- Максимальные температуры эксплуатации, приведенные в литературе, составляют 2000–3000 °C, но подходы, обеспечивающие работоспособность материалов до 3000 °C и выше при значительных механических нагрузках в окислительной среде, остаются не до конца ясными.

- Окисление высокоогнеупорных карбидов (SiC , B_4C , ZrC , TiC , TaC , HfC) снижает температурный диапазон эксплуатации до 2000 °C. Структурные превращения материалов в процессе экс-

плутации, ведущие к появлению микротрещин из-за снижения прочности покрытия, также снижают его эффективность, что не позволяет предсказать время их защитного действия.

- Введение в композицию соединений, образующих при высоких температурах жидкую фазу, способствует самозалечиванию микротрещин и минимизации дефектности покрытия в целом. Однако при этом снижается стабильность покрытия, как правило, из-за кристаллизации стекловидной пленки, которая сопровождается резким увеличением скорости окисления.

- При создании защитных покрытий на вольфрамах разного типа следует учитывать состав одно- и многослойных покрытий, технологию нанесения и способ формирования покрытий,



Рис. 5. Ситализированная структура покрытия (силикатная эмаль с выкристаллизованными из расплава частицами TiO_2) [35]

которые отвечали бы комплексу предъявляемых требований в полной мере.

Библиографический список

- Хасаншин, Р. Х.** Электроразрядные процессы при облучении стекол К-208 и CMG электронами с энергией в диапазоне от 10 до 40 кэВ / Р. Х. Хасаншин, Л. С. Новиков, Л. С. Гаценко, Я. Б. Волкова // Перспективные материалы. — 2015. — № 1. — С. 22–30.
- Ferguson, D. C.** The best GEO daytime spacecraft charging index / D. C. Ferguson, S. C. Wimberly // Proc. 50th AIAA Aerospace Sci. Mtg. — 2013. — January. — P. AIAA 2013-0810. DOI: 10.2514/6.2013-810.
- Cho, M.** Number of arcs estimated on solar array of a geostationary satellite / M. Cho, S. Kawakita, M. Nakamura [et al.] // J. Space. Rockets. — 2005. — Vol. 42, № 4. — P. 740–748. <https://doi.org/10.2514/1.6694>.
- Khasanshin, R. H.** Structural changes of surfaces of spacecraft solar array protective glasses being irradiated by 20 keV electrons / R. H. Khasanshin, L. S. Novikov // Advances in Space Research. — 2016. — № 57. — P. 2187–2195.
- Gedeon, O.** Changes in alkali-silicate glasses induced with electron irradiation / O. Gedeon, J. Zemek, K. Jurek // J. Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 354, Iss. 12/13. — P. 1169–1171. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2006.12.125.
- Хасаншин, Р. Х.** Изменение оптических свойств функциональных поверхностей космических аппаратов при совместном воздействии электронов и ультрафиолета / Р. Х. Хасаншин, А. Б. Надирадзе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2013. — № 3. — С. 73–78.
- Gavenda, Tadeáš.** Volume changes in glass induced by an electron beam / Tadeáš Gavenda, Ondrej Gedeon, Karel Jurek // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 2014. — Vol. 322. — P. 7–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.12.017>.
- Хасаншин, Р. Х.** Изменения спектра пропускания стекла марки К-208 под действием ионизирующих излучений и молекулярных потоков / Р. Х. Хасаншин, Л. С. Новиков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2014. — № 7. — С. 83–87.
- Полежаев, Ю. В.** Тепловое разрушение материалов / Ю. В. Полежаев, Г. А. Фролов ; под ред. акад. НАН Украины В. В. Скорохода. — Киев : Изд-во ИПМ НАНУ, 2005. — 288 с.
- Яковлев, А. Д.** Химия и технология лакокрасочных покрытий : уч. для вузов / А. Д. Яковлев. — 3-е изд., перераб. — СПб. : Химиздат, 2008. — 448 с.
- Полежаев, Ю. В.** Тепловая защита / Ю. В. Полежаев, Ф. Б. Юревич ; под ред. А. В. Лыкова. — М. : Энергия, 1976. — 392 с.
- Панкратов, Б. М.** Взаимодействие материалов с газовыми потоками / Б. М. Панкратов, Ю. В. Полежаев, А. К. Рудько ; под ред. д-ра техн. наук В. С. Зуева. — М. : Машиностроение, 1975. — 224 с.
- Михайлов, М. М.** Радиационное и космическое материаловедение : уч. пособие / М. М. Михайлов. — Томск : изд-во Томского политех. ун-та, 2008. — 440 с.
- Яковлев, А. Д.** Лакокрасочные покрытия функционального назначения / А. Д. Яковлев, С. А. Яковлев. — СПб. : Химиздат, 2016. — 272 с.
- Новые наукоемкие технологии в технике : энциклопедия. В 24 т. Т. 16. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов ; под общ. ред. К. С. Касаева. — М. : НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2000. — 295 с.
- Душин, Ю. А.** Работа теплозащитных материалов в горячих газовых потоках / Ю. А. Душин. — Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1968. — 224 с.
- Модель космоса : научно-информационное издание. В 2 т. Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов ; под ред. Л. С. Новикова. — М. : КДУ, 2007. — 1144 с.
- Messenger, S. R.** Low-thrust geostationary transfer orbit (LT2GEO) radiation environment and associated solar array degradation modeling and ground testing / S. R. Messenger, F. Wong, B. Hoang [et al.] // IEEE Transaction on Nuclear Science. — 2014. — Vol. 61, № 6. — P. 3348–3355. DOI: 10.1109/TNS.2014.2364894.
- Bacos, M. P.** Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / M. P. Bacos // Journal de Physique IV Colloque. — 1993. — 03 (C7). — P. C7-1895–C7-1903. 10/1051/jp4:19937303. jpa-0025194.
- Ткаченко, Л. А.** Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов / Л. А. Ткаченко, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин // Неорганические материалы. — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 261–271.

21. **Солнцев, С. С.** Высокотемпературные покрытия для волокнистых субстратов / С. С. Солнцев, В. А. Розенкова, Н. А. Миронова, Г. А. Соловьева // Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн. — 2013. — № 10. — Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.08.2019).
22. **Солнцев, С. С.** Многоцелевое стеклоэмалевое покрытие для защиты литых фасонных деталей газотурбинных двигателей / С. С. Солнцев, В. В. Швагирева, Н. В. Исаева, Г. А. Соловьева // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. — 2014. — № 3. — Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.08.2019).
23. **Солнцев, С. С.** Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики / С. С. Солнцев // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932—2007 гг. : юбилейный науч.-техн. сб. — М. : ВИАМ, 2007. — С. 90—99.
24. **Солнцев, С. С.** Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы / С. С. Солнцев, В. А. Розенкова, Н. А. Миронова // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № 5. — С. 359—368.
25. **Сорокин, О. Ю.** Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения / О. Ю. Сорокин, С. С. Солнцев, С. А. Евдокимов, И. В. Осин // Авиационные материалы и технологии. — 2014. — № S6. — С. 11—16.
26. **Солнцев, С. С.** Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке / С. С. Солнцев, В. А. Розенкова, Н. А. Миронова, С. В. Гаврилов // Авиационные материалы и технологии. — 2011. — № 4. — С. 3—8.
27. **Конкин, А. А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. — М. : Химия, 1974. — 376 с.
28. **Симамура, С.** Углеродные волокна / С. Симамура, А. Синдо, К. Коцуко [и др.] ; пер. с яп. ; под ред. С. Симамуры. — М. : Мир, 1987. — 304 с.
29. **Фитцер, Э.** Углеродные волокна и углекомпозиаты / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калинин [и др.] ; пер. с англ. ; под ред. Э. Фитцера. — М. : Мир, 1988. — 336 с.
30. **Бакланова, Н. И.** Жаростойкие неорганические покрытия / Н. И. Бакланова, В. Н. Кулюкин, М. И. Татаринцева [и др.]. — Л. : Наука, 1990. — С. 199.
31. **Солнцев, С. С.** Высокотемпературные покрытия для защиты сплавов и углеродкерамических композиционных материалов от окисления / С. С. Солнцев, Н. В. Исаева, В. В. Швагирева, В. И. Максимов // Конверсия в машиностроении. — 2004. — № 4. — С. 77—80.
32. **Солнцев, С. С.** Жаростойкое покрытие для защиты высокопрочных сложнолегированных никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии / С. С. Солнцев, Н. В. Исаева, В. В. Швагирева, Г. А. Соловьева // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. — 2014. — № 6. — Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.08.2019).
33. **Самсонов, Г. В.** Тугоплавкие покрытия ; изд. 2-е, перераб. и доп. / Г. В. Самсонов, А. П. Эпик. — М. : Металлургия, 1973. — 400 с.
34. **Bacos, M. P.** Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / M. P. Bacos // J. Phys. IV. — 1993. — Vol. 3. — P. 1895—1903.
35. **Аппен, А. А.** Температуроустойчивые неорганические покрытия / А. А. Аппен. ; изд. 2-е, перераб. и доп. — Л. : Химия, 1976.
36. **Астапов, А. Н.** Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы / А. Н. Астапов, В. С. Терентьева // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2014. — № 4. — С. 52—79.
37. **Бобров, Г. В.** Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование) / Г. В. Бобров, А. А. Ильин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2004.
38. **Пат. 2069208 RU.** Состав для нанесения защитного покрытия на углеродные материалы / Антонова Е. А., Горбатова Г. Н., Сазонова М. В. и др.
39. **Аснович, Э. А.** Электроизоляционные материалы высокой нагревостойкости / Э. А. Аснович, К. И. Забырина, В. А. Колганова, Б. М. Тареев. — М. : Энергия, 1979. — 240 с.
40. **Пат. 2249571 RU.** Защитное покрытие / Солнцев С. С., Минаков В. Т., Розененкова В. А., Миронова Н. А., Каблов Е. Н., Швеи Н. И., Антонова Г. В., Ямщикова Г. А.
41. **Пат. 2290371 RU.** Защитное покрытие / Солнцев С. С., Розененкова В. А., Каблов Е. Н., Миронова Н. А., Гаврилов С. В.
42. **Пат. 2232738 RU.** Высокотемпературное покрытие / Солнцев С. С., Исаева Н. В., Ермакова Г. В., Максимов В. И.
43. **Пат. 2082694 RU.** Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой / Родионова В. В., Кравецкий Г. А., Шестакова Н. М. и др.
44. **Zeng, Yi.** Ablation-resistant carbide $Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}$ for oxidizing environments up to 3000 °C / Yi Zeng, Dini Wang, Xiang Xiong [et al.] // Nature Communications. DOI: 10.1038/ncomms15836.
45. **Чеботаревский, В. В.** Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении / В. В. Чеботаревский, Э. К. Кондрашов. — М. : Машиностроение, 1978. — 295 с.
46. **Литовченко, С. В.** Высокотемпературные силициды: свойства и применение / С. В. Литовченко // EastEur. J. Phys. — 2016. — Vol. 3, № 3. — P. 4—24.
47. **Бледнов, В. А.** Моделирование формирования слоистой структуры и пористости плазменных порошковых покрытий с учетом изменяемой топологии поверхности при напылении / В. А. Бледнов, В. И. Иордан, О. П. Солоненко // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2010. — Т. 317, № 5. — С. 82—87.
48. **Кривобоков, В. П.** Плазменные покрытия (свойства и применение) : уч. пособие / В. П. Кривобоков, Н. С. Сочужов, А. А. Соловьев. — Томск : изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. — 136 с. ■

Получено 17.06.20

© Ю. А. Елизарова, А. И. Захаров, 2020 г.