К. ф.-м. н. С. Х. Сулейманов¹ (⊠), к. т. н. В. Г. Бабашов², к. т. н. М. У. Джанклич¹, к. т. н. В. Г. Дыскин¹, М. И. Дасковский², С. Ю. Скрипачев², Н. А. Кулагина¹, Г. М. Арушанов¹

¹ Институт материаловедения НПО «Физика–Солнце» Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Республика Узбекистан

² ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Москва, Россия

УДК 666.3:546.831-31-494]:662.997(575.1)

ПОВЕДЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ZrO₂ В ПОЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Показано поведение теплозащитного керамического композиционного материала на основе волокон ZrO₂ в концентрированном потоке солнечной энергии в условиях сильно неравновесного температурного и светового поля. Показано изменение структуры и морфологии материала в зависимости от температуры его термообработки. Во время эксперимента максимальная температура на поверхности образца на основе волокон ZrO₂ достигала 1600 °C, что значительно ниже рабочей температуры эксплуатации материалов на основе ZrO₂. В результате воздействия концентрированного потока солнечной энергии на теплозащитном материале наблюдаются эффекты спекания, усадки, деформации и разрушения; материал теряет свои физико-механические и теплоизоляционные свойства.

Ключевые слова: керамический композиционный материал (ККМ), волокна ZrO₂, Большая солнечная печь (БСП), концентрированный поток солнечной энергии.

сазвитие современной техники и промышленных технологий ставит задачи создания новых материалов, способных отвечать все более жестким условиям эксплуатации [1-5]. Требования к теплоизоляционным материалам включают в первую очередь высокие термические свойства, а именно высокую термостойкость и низкую теплопроводность, а также минимальную плотность, химическую стойкость, механическую прочность, упругость. Теплоизоляционные уплотнительные материалы в виде жестких плит или формованных элементов, гибких матов и войлоков, а также функциональных градиентных волокнистых материалов необходимы в современных летательных аппаратах и газотурбинных установках для обеспечения эффективной теплоизоляции в окислительных средах в интервале от 1000 до 1650 °C [6]. Повышение температур и нагрузок в системах высокотемпературной теплозащиты и теплоизоляции требует поиска новых подходов к разработке композиционных керамических материалов (ККМ) и функциональных материалов (ФМ). Для решения этих задач необходима разработка ме-

> ⊠ C. X. Сулейманов E-mail: sultan.suleimanov@gmail.com

тодов создания тугоплавких оксидных волокон, в частности, на основе ZrO₂.

В настоящее время ведутся исследования в области создания высокотемпературных материалов с применением волокон тугоплавких оксидов (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ и др.). На основе этих оксидов в виде волокон и/или дисперсных частиц уже созданы ККМ и ФМ.

Среди термостойких оксидных керамических волокон разработчики выделяют волокна ZrO₂, как наиболее перспективные для применения в окислительной среде при высоких температурах (> 1600 °C). Прежде всего, интерес к диоксиду циркония обусловлен его свойствами: низкой теплопроводностью, высокой температурой плавления, а также повышенной химической стойкостью, особенно водо- и щелочестойкостью [7–11].

При испытаниях на стойкость ККМ к воздействию мощных тепловых потоков, которые проводят в стационарных тепловых агрегатах и на испытательных стендах или в исследовательских установках с высокоэнтальпийными потоками плазмы, передача тепла образцу происходит в газовой среде, обогащенной продуктами сгорания, или в плазме, передающей энергию за счет конвективных потоков тепла [12, 13]. В результате на исследуемый образец помимо воздействия тепловых потоков влияет второй фактор — реакционная способность среды, участвующей в передаче тепла.

Цель настоящей работы — исследование изменения состава, структуры и морфологии теплозащитного материала на основе волокон ZrO₂ в результате воздействия на него концентрированного потока солнечной энергии в фокусе Большой солнечной печи (БСП) при отсутствии посторонних факторов, таких как давление тормозящего потока диссоциированного газа и скоростного напора. БСП позволяет создавать термоудары и получать очень высокие скорости нагрева; для керамических материалов они составляют сотни градусов в секунду.

Испытывали образцы керамического композиционного теплозащитного волокнистого



Рис. 1. Размещение циркониевого образца в фокусе БСП для испытаний: *а* — вид спереди (фронтальная сторона) — облучаемая поверхность; *б* — вид сзади (тыльная сторона)



Рис. 2. Образец теплозащитного материала на основе волокон ZrO_2 после 2-ч экспозиции при 1550–1600 °С в фокусе БСП

материала на основе ZrO₂ с неволокнистыми включениями. Образцы представляли собой спрессованные квадратные брикеты размерами 167×155 мм и толщиной 35 мм. Плотность циркониевых образцов 5,82 г/см³.

Если образцы в фокальном пятне БСП устанавливать на подложку из огнеупорного изделия, то при облучении от подложки идет очень сильное тепловое излучение, которое меняет картину температурного поля. Поэтому для испытаний образцов теплозащитного материала на основе волокон ZrO₂ был изготовлен держатель из тонкой водоохлаждаемой медной трубки. Образец находился в подвешенном состоянии (рис. 1). В таком положении отсутствует влияние на образец температурного поля от огнеупорной подложки и экранов. Температуру образцов на глубине измеряли платиновыми и хромельалюмелевыми термопарами, на фронтальной поверхности — тепловизором FLIR. Градиент температур на фронтальной и тыльной сторонах образцов во время проведения экспериментов составлял 300-500 °С.

Во время подготовки к испытаниям было обнаружено, что образец имеет неоднородную плотность: от поверхности на глубину примерно 1 см образец плотный, а ближе к середине очень пористый.

Циркониевые образцы подвергали термообработке концентрированным потоком солнечной энергии в течение 2 ч при солнечной радиации 837 Вт/м². Для измерения были установлены две платиновые термопары на расстоянии 5 мм от фронтальной поверхности образца и на его тыльной стороне на глубине 2 мм. Максимальная температура нагрева образца на расстоянии 5 мм от фронтальной поверхности составила 1450 °С, на поверхности образца, по данным измерений тепловизора, 1550–1600 °С.

В процессе экспозиции образца наблюдались спекание его поверхности и довольно сильная усадка. В связи с тем, что образец был неравноплотным, во время экспозиции он деформировался. Фронтальная поверхность покрылась потрескавшейся коркой и приобрела вогнутую форму (рис. 2). В центральной части образец подвергся усадке по толщине на глубину примерно 8 мм.

На рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 исследовали фазовый состав исходного образца теплозащитного материала на основе волокон ZrO₂ (рис. 3). Фазовый состав образца после экспозиции в фокусе БСП исследовали на дифрактометре ДРОН-УМ1 (рис. 4). микроструктуру — методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе EVO MA10 фирмы Carl Zeiss (рис. 5).

Особенностью керамики на основе ZrO₂ является то, что диоксид циркония ZrO₂ существует в трех модификациях кристаллической структуры: моноклинной, тетрагональной и кубической.

42



Рис. З. Дифрактограмма образца исходного теплозащитного ККМ на основе волокон ZrO₂: х — тетрагональный ZrO₂; о — моноклинный ZrO₂

Моноклинная фаза стабильна до 1000-1150 °С, от 1000 до 2285 °С стабильной является тетрагональная фаза, выше 2285 °С стабильна только кубическая фаза. Из дифрактограмм видно, что исходный образец состоит из смеси двух модификаций ZrO₂: тетрагональной и моноклинной (см. рис. 3), а после термообработки как во внутренней части образца (см. рис. 4, а), так и на его поверхности (см. рис. 4, б) наблюдается переход моноклинной модификации в тетрагональную. Это сопровождается заметным уменьшением объема и деформацией образца (см. рис. 2). При охлаждении происходит обратный переход, и образцы разрушаются при термоциклировании. Поэтому во всех материалах на основе диоксида циркония, которые предполагается использовать при температурах выше





64 62 60 58 56 54 52 50 48 46 44 42 40 38 36 34 32 30 28 26 24 2θ, град

Рис. 4. Дифрактограмма образца теплозащитного ККМ на основе волокна ZrO₂ после термообработки в фокусе БСП при 1550–1600 °C: *а* — внутренняя часть образца, в которой температура достигала 1400 °C; *б* — фронтальная поверхность образца, термообработанная при 1550–1600 °C; х — тетрагональный ZrO₂; о — моноклинный ZrO₂

1000 °С, необходимо стабилизировать кристаллическую структуру. Стабилизация диоксида циркония заключается в том, что кристаллическая решетка ZrO₂ приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления.



Рис. 5. Микроструктура образца теплозащитного ККМ на основе волокон ZrO₂ после экспозиции в фокусе БСП при 1550–1600 °C: *а* — фронтальная поверхность образца, термообработанная при 1550–1600 °C; *б* — граница поверхности образца (светлое, 1550–1600 °C) и скола (темное, 1400–1450 °C); *в* — включение на поверхности образца. СЭМ

По данным микроструктурных исследований, на поверхности образца наблюдаются спекание, деформация волокон и спекание волокон друг с другом. Следует отметить также общее уплотнение структуры материала; при этом на поверхности видно достаточно большое количество трещин (рис. 5, а). На рис. 5, б показана граница поверхности образца и скола. Внутри образец имеет рыхлую структуру, но в целом у него сохраняется волокнистая структура с большим количеством пор. Это указывает на достаточно большую разницу температур на поверхности и в объеме образца во время экспозиции. На рис. 5, в показано включение на поверхности образца, которое образовано, по-видимому, спеканием волокон и неволокнистых включений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании образцов на основе волокон ZrO_2 в концентрированном потоке солнечной энергии было установлено: максимальная тем-

Библиографический список

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» / *Е. Н. Каблов* // Авиационные материалы и технологии. — 2015. — № 1 (34). — С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. *Гращенков, Д. В.* О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al₂O₃ / *Д. В. Гращенков, Б. В. Щетанов, Е. В. Тинякова, Т. М. Щеглова* // Авиационные материалы и технологии. — 2011. — № 4. — С. 8–14. URL: http:// www.journal.viam.ru/index.php?mode=archive&year=20 11&lang=rus.

3. **Каблов, Е. Н.** Материалы для изделия «Буран» инновационные решения формирования шестого технологического уклада / Е. Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. — 2013. — № S1. — С. 3-9. URL:http://www.journal.viam.ru/index.php?mode=archiv e&year=2013&number=S1&lang=rus.

4. *Ивахненко, Ю. А.* Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений / *Ю. А. Ивахненко, В. Г. Бабашов, А. М. Зимичев, Е. В. Тинякова* // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № S. — С. 380–386. URL: http://www.journal.viam.ru/index.php?mode=archi ve&year=2012&lang=rus.

5. **Каблов, Е. Н.** Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Ю. А. Ивахненко, Ю. А. Балинова // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. — 2013. — № 2. — Ст. 05. URL: http://viam-works.ru/ru/ articles?year=2013&num=2.

6. **Бабашов, В. Г.** Волокнистый градиентный керамический материал / В. Г. Бабашов, Ю. А. Ивахненко, Н. М. Варрик, А. А. Луговой // Новости материаловедения.

пература на их поверхности достигала 1600 °С, что значительно ниже рабочей температуры эксплуатации материалов на основе ZrO₂. Результаты экспериментов показали, что образцы теплозащитных материалов на основе волокон ZrO₂ при спекании вследствие перехода моноклинной модификации в тетрагональную и обратно подвергаются усадке и деформации. Поэтому для устранения нежелательных процессов необходимо стабилизировать кристаллическую структуру теплозащитного материала.

* * *

Работа выполнена в рамках российско-узбекского гранта № MRU-FA-18/2017 «Исследование поведения керамического композиционного материала на основе тугоплавких оксидов, изменение его структуры и морфологии в условиях сильно неравновесного температурного и светового поля» при поддержке Министерства инновационного развития Республики Узбекистан и Российского фонда фундаментальных исследований.

Наука и техника. — 2017. — № 2. — С. 19–26. URL: http:// www.materialsnews.ru/plugins/content/journal/uploads/ articles/pdf/248.pdf.

7. **Pat. 3860529 US.** Stabilized Tetragonal Zirconia Fibers and Textiles ; οπy6π. 14.06.1975. URL: https://patents.google.com/patent/US3860529A/en.

8. **Pat. 3861947 US.** Process for the Preparation of Zircon Coated Zirconia Fibers ; опубл. 21.01.1975. URL: https://patents.google.com/patent/US3861947A/ en?oq=Patent+3861947+US.

9. **Pat. 3793041 US.** Refractory Fibers of Zirconia and Silica Mixtures; οπγ6π. 19.02.1974. URL: https://patents.google.com/patent/US3793041A/en?oq=Patent+3793041+US.

10. **Pat. 4937212 US.** Zirconium Oxide Fibers and Process for Their Preparation ; опубл. 26.06.1990. URL: https://patents.google.com/patent/US4937212A/ en?oq=Patent+4937212+US.

11. **Pat. 3996145 UK.** Fibrous Materials ; опубл. 07.12.1976. URL: https://patents.google.com/patent/US3996145A/en?oq=Patent+3996145+UK.

12. **Луговой, А. А.** Температуропроводность градиентного теплоизоляционного материала / А. А. Луговой, В. Г. Бабашов, Ю. В. Карпов // Труды ВИАМ. — 2014. — № 2. — Ст. 02. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-2-2.

13. **Гращенков, Д. В.** Исследование термохимического потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал / Д. В. Гращенков, С. А. Евдокимов, Б. Е. Жестков [и др.] // Авиационные материалы и технологии. — 2017. — № 2 (47). — С. 31-40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.

Получено 14.08.20

© С. Х. Сулейманов, В. Г. Бабашов, М. У. Джанклич, В. Г. Дыскин, М. И. Дасковский, С. Ю. Скрипачев, Н. А. Кулагина, Г. М. Арушанов, 2021 г.