УДК 666.7

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ, НАПОЛНЕННОЙ ВОЛОКНАМИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2021 г. Е. Н. Каблов^{1, *}, В. Г. Бабашов¹, Ю. А. Балинова¹, В. Г. Максимов¹

¹ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" ГНЦ РФ, Москва, Россия

> **E-mail: admin@viam.ru* Поступила в редакцию 19.12.2019 г. После доработки 06.07.2020 г. Принята к публикации 14.10.2020 г.

В статье приведены результаты исследования поведения композиционного материала, представляющего собой матрицу на основе органического полимера, наполненную волокнами частично стабилизированного диоксида циркония в условиях воздействия воздуха при температурах выше 2000°С. Выявлены фазовые и структурные изменения, приводящие к образованию новой низкотемпературной фазы при сохранении волокнистой структуры материала. Проведенное исследование позволяет оценить возможность использования композиционного материала с органической матрицей, армированной тугоплавкими волокнами оксида циркония в условиях кратковременного воздействия в условиях кратковременного воздействия экстремально высоких температур.

DOI: 10.31857/S0040364421010063

введение

Стремление к освоению космического пространства выдвигает повышенные требования к надежности материалов, в том числе в условиях аварийных ситуаций, при одновременном соблюдении весовой эффективности. Выполнение поставленных задач требует реализации нестандартных решений при создании новых конструкционных композиционных, легких и жаропрочных сплавов, современных функциональных материалов, обладающих прорывными свойствами, опережающими современный уровень [1–4].

Работы по созданию жаропрочных легковесных высокотермостойких материалов, рассчитанных на эксплуатацию в широком температурном диапазоне, получили новый импульс развития с созданием волокон на основе тугоплавких оксидов алюминия, кремния, циркония [5–10]. В настоящее время разработано большое количество композиционных материалов, рассчитанных на эксплуатацию при температурах от -130°C до +1700°С в окислительных средах. Оксидные волокна применяются в качестве наполнителей, в качестве матриц используется широкий круг соединений, в том числе полимерные органические компоненты. Сочетание компонентов позволяет расширить области применения материалов на основе оксидных волокон, комбинируя конструкционные свойства с функциональными [11-13].

Цель данной работы — изучение поведения композиционного материала на основе полимерной матрицы, наполненной тугоплавкими волокнами оксида циркония, в условиях воздействия высокотемпературного воздушного потока с температурой выше 2000°С для оценки его надежности в условиях потенциальной аварийной ситуации, сопровождающейся экстремальным повышением температуры. Композиционный материал обладает малой плотностью (не выше 1300 кг/м³) и может быть применен в малонагруженных конструкциях летательных аппаратов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.3 "Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы".

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований является композиционный материал, в котором матрицей выступает новолачная фенольная смола окислительного отверждения. Материал наполнен волокнами тетрагонального диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, степень наполнения составляет 40 мас. %. Испытания материала проводились в плазме воздуха, генерируемой плазмотроном В-104 мощностью 100 кВт (ИПМех РАН). В ходе эксперимента изучались изменения в фазовом составе образцов, происходящие при воздействии стационарного теплового

63



Рис. 1. Виды исходного образца (а) и образцов после проведения испытаний при продолжительности воздействия 60 с (б) и 500 с (в).

потока с температурой выше 2000°С продолжительностью от 60 до 300 с. Для испытания изготавливались образцы в виде цилиндров с полусферическим дном. Высота цилиндра (длина) составляла 45 мм, диаметр — 20 мм.

Исследования фазового состава и микроструктуры образцов после испытаний выполнялись методами рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, оптической электронной микроскопии с помошью многофункционального комплекса исследований "Olimpus", сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа "Hitachi C-405".

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 изображены виды исходного образца и образцов после проведения испытаний.

Проведен анализ поведения образцов исследуемого материала при испытаниях, изучено изменение геометрии и массы образцов, структуры и состава материала после испытаний.

В процессе испытаний образцов материала был отмечен унос массы и линейный унос как вдоль оси образца, так и с боковой поверхности (рис. 2).

Высокая скорость уноса массы в первые 150 с высокотемпературного воздействия вызвана деструкцией и уносом продуктов распада органического компонента. Дальнейшее изменение массы, происходящее с более низкой скоростью, вызвано уносом оксидной составляющей материала с боковой поверхности образца.

Изменение высоты образца (линейный унос) в течение 300 с происходит равномерно, затем замедляется, что, видимо, связано с завершением выделения органического компонента и началом плавления оксида циркония.

Диаметр образца изменяется по длине неравномерно, что создает дополнительные погрешности при его оценке. В некоторых случаях в зоне наибольших температур на образце отмечались следы плавления (рис. 3). Для определения изменения образца по диаметру замеры проводились в нескольких местах образца, а при расчете Δd использовалось минимальное значение диаметра из измеренных. Установлено, что после 300 с испытаний максимальное уменьшение диаметра образцов составляет 22%, или 4.5 мм. Максимальное уменьшение длины образца — 13%, или 6 мм.

На рис. 3 представлен внешний вид образца (вид сверху и сбоку) после испытания в течение 300 с. На образце можно выделить три основные



Рис. 2. Зависимости изменения массы (1), длины образца по оси потока (2) и диаметра образца (3) от времени испытаний.



Рис. 3. Внешний вид образца после испытания: (а) – вид сверху со следами плавления (по направлению потока, зона *I*), (б) – вид сбоку.

2021



Рис. 4. Фотография края расплавленного участка (а) и его внутренней поверхности (б).

зоны воздействия теплового потока. Наиболее "горячие" зоны материала сильно деградированы. В части образца, подверженной непосредственному воздействию потока ионизированного воздуха с максимальной температурой, наблюдается плавление оксидной составляющей материала (зона 1). На боковых поверхностях под воздействием температуры образовалась пористая корка белого цвета, легко распадающаяся на мелкие частицы при механическом воздействии, и прочная сердцевина темного цвета (зона 2). Наиболее "холодная" зона представляет собой мало измененный материал черного цвета (зона 3).

Рассмотрим морфологию и фазовый состав деградированных поверхностей материала. На рис. 4 представлены фото СЭМ оплавленного участка образца (зона *I* на рис. 3). Следы плавления хорошо видны как на фотографиях краев оплавленного участка в виде капель (рис. 4а), так и на внутренней поверхности оплавленной части (рис. 4б). На основании исследования морфологии участка можно сделать вывод, что под воздействием потока происходило не только плавление оксидной составляющей, но и унос капель расплава потоком.

При оценке структуры зоны *1* методом оптической микроскопии установлено, что расплавленный участок состоит из крупных кристаллов размером от 2 до 10 мкм и более крупных сростков кристаллических образований (рис. 5), свидетельствующих о быстром протекании процесса рекристаллизации.

Исследование рентгенофазового состава (рис. 6, дифрактограмма 1) показало, что верхняя часть оплавленного участка состоит из тетрагонального и кубического диоксидов циркония. С учетом того что применяемый диоксид циркония в исходном состоянии имеет единственную фазу — тетрагонального оксида циркония, появление кубической модификации свидетельствует об обогащении расплава зоны 1 стабилизирующей добавкой оксидом иттрия. Кубическая модификация проявляется на дифрактограмме (рис. 6, кривая 1) прежде всего как расщепление линии 100%-ной интенсивности фаз ZrO₂ на линию 2.95 Å тетрагональной фазы и 2.97 Å кубической фазы.

Внутренняя поверхность оплавленного слоя, обращенная внутрь материала, напротив, обеднена стабилизатором, на что указывает наличие на



Рис. 5. Кристаллическая структура оплавленного участка образца: (а) – в иммерсионной жидкости, (б) – темное поле.



Рис. 6. Дифрактограммы оплавленного участка образца снаружи (1) и внутри (2).

дифрактограмме (рис. 6, кривая 2) характерных пиков моноклинной фазы оксида циркония.

По мере удаления от наиболее горячей зоны 1 образовавшийся на боковых поверхностях образца высокопористый механически непрочный слой (зона 2) белого цвета имеет толщину от 1 до 4 мм. В процессе проведения испытания отрыва частей покрытия и его разрушения не наблюдалось. Это позволяет предположить, что растрескивание и потеря прочности слоя возникают при остывании образца. Рентгенофазовый анализ



Рис. 7. Рентгенограмма частиц бокового слоя, облетевшего с образца после снятия со стенда (*1*) и оставшегося на образце (*2*).

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР том 59 № 1

этого слоя показал присутствие моноклинной фазы ZrO₂ (рис. 7), которая приводит к разрушению слоя при остывании. Моноклинная фаза образуется из-за обеднения поверхностного слоя зоны 2 стабилизатором. Обеднение слоя зоны 2 и обогащение слоя зоны 1 стабилизатором говорят о распаде твердого раствора и диффузии стабилизатора в область наибольшего теплового потока. Диффузия стабилизатора протекает неравномерно, о чем свидетельствует значительная разница в рентгенограммах разных участков зоны 2 (рис. 7). В механически непрочном, осыпающемся слое присутствует значительное количество моноклинной фазы диоксида циркония, а в более прочном боковом слое, оставшемся на образце, моноклинная фаза выражена значительно слабее.

Микроструктура хрупкого поверхностного слоя зоны 2 представлена на рис. 8. Структура слоя в основном имеет высокую пористость. Морфология поверхности волокон сильно изменена вследствие рекристаллизации. Рельеф волокон бугристый за счет крупных зерен оксида циркония, размер которых достигает нескольких микрометров, что свидетельствует о высокой температуре в исследуемой зоне.

Удаляясь от точки воздействия теплого потока, перейдем к рассмотрению боковой поверхности зоны 3 — наиболее холодного участка материала. В этой зоне поверхностный слой материала также претерпел деградацию, цвет боковой поверхности преимущественно белый — за счет выгорания полимерного компонента. Морфология образца представлена частично деструктированными волокнами с выраженными признаками

2021



Рис. 8. Структура белого слоя зоны 2 боковой поверхности образца; СЭМ.

рекристаллизации. В слое присутствуют волокна с неизмененной морфологией (рис. 9).

По результатам проведенных исследований сделан основной вывод, что поверхностный слой материала толщиной до 5 мм претерпевает необратимые изменения структуры под воздействием потока ионизированного воздуха. Полимерная матрица удаляется с поверхности и приповерхностных слоев материала, поверхность теряет механическую прочность. В поверхность теряет механическую прочность. В поверхностном слое материала под воздействием температуры происходят разрушение структуры твердого раствора оксида циркония со стабилизатором и перераспределение последнего по длине образца. Волокнистая структура сильно изменена за счет роста зерен и спекания волокон между собой.

Рассмотрим морфологию и фазовый состав внутреннего слоя (сердцевины) материала. Сердцевина имеет темный цвет и является механически прочной, сохраняет волокнистую структуру после воздействия температуры.

Исследование сердцевины проводилось послойно согласно схеме, представленной на рис. 10.

Фазовый состав сердцевины меняется по мере удаления от точки воздействия теплового потока (рис. 11), что, видимо, соответствует распределению температуры в образце во время испытаний.

Из анализа фазового состава установлено, что фаза карбида циркония присутствует во всем объеме сердцевины образца, и наибольшее ее количество находится в наиболее высокотемпературной зоне (слои 1-3, рис. 10), где практически отсутствует фаза диоксида циркония. В более "холодных" слоях 4, 5 фазовый состав в основном представлен фазой тетрагонального диоксида циркония с незначительными следами карбида циркония в четвертом слое.



Рис. 9. Структура оксидного слоя боковой поверхности холодной зоны *3*.

Микроструктура сердцевины между слоями 1-3 представлена в основном волокнами с неизмененной морфологией, что говорит о значительном ослаблении температуры за счет поверхностных слоев (рис. 12а). На фотографиях слоев 1-3можно наблюдать нитевидные кристаллы, предположительно карбида циркония (рис. 12б). Нитевидные кристаллы появляются повсеместно и формируют вторичную структуру сердцевины. В слое 4 нитевидные кристаллы отсутствуют, микроструктура представлена целыми волокнами, соединенными друг с другом полимерным компонентом, что свидетельствует о температуре значительно ниже 1000°С (рис. 12в).



Рис. 10. Схема отбора образцов из сердцевины образца материала.



Рис. 11. Дифрактограммы фазового состава сердцевины образца по слоям: *1–5 –* слои с 1 по 5 соответственно.



Рис. 12. Микроструктура сердцевины образца: (а) – между слоями 1 и 2; (б) – между слоями 2 и 3, (в) – слой 4.

ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания образцов композиционного материала в потоке ионизированного воздуха показали его способность выдерживать экстремальные воздействия потока воздуха без критического разрушения образцов.

Оценивая полученные результаты, можно сделать вывод, что под воздействием теплового потока происходит выгорание и частичное коксование материала матрицы органического полимера, которое в основном завершается на 130-170 с воздействия. После чего начинается плавление диоксида циркония в точке наибольшей температуры с образованием вязкого расплава, обладающего высокой скоростью испарения [14]. При этом в материале образца, где температура ниже температуры плавления, происходит взаимодействие волокон тетрагонального ZrO₂ с продуктами коксования органического полимера, которое выра-

жается в восстановлении ZrO₂ углеродом с образованием карбида циркония.

При этом волокнистая макро- и микроструктура материала в основном сохраняется. Это свидетельствует о том, что превращения происходят со значительным поглощением теплоты.

На открытых поверхностях образца, непосредственно соприкасающихся с потоком воздуха максимальной температуры, карбид циркония не успевает образовываться вследствие быстрого выгорания углеродсодержащей составляющей. По мере удаления от горячей зоны, вероятно, происходит первичное образование карбида циркония в поверхностных слоях и его последующее окисление, которое приводит к разрушению твердого раствора ZrO_2 со стабилизатором, обеднению слоя стабилизатором и образованию моноклинной фазы оксида циркония при остывании образца. Полиморфный переход сопровождается объемными изменениями, приводящими к потере механической прочности [15] и образованию механически не связанного с основным материалом слоя. Высвобожденный стабилизатор, расплавляясь, перемещается в нижнюю часть образца, где образуется кубический оксид циркония.

Присутствие ZrC во внутренних слоях материала свидетельствует о малой газопроницаемости материала в условиях испытания. При этом реакция образования ZrC очевидно протекает на поверхности волокон с сохранением их морфологии и образованием вторичных эпитаксиальных образований в виде нитевидных кристаллов, которые способствуют повышению термостойкости материала.

Критического разрушения образца при высоких температурах в потоке и после прекращения воздействия не происходит, волокнистая высокопористая структура сохраняется, что способствует сохранению теплозащитных свойств материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование позволяет положительно оценить возможность использования композиционного материала с органической матрицей, наполненной тугоплавкими волокнами оксида циркония, в качестве теплозащитного материала, работающего в окислительной среде.

Авторы выражают глубокую благодарность коллегам Басаргину О.В., Люлюкиной Г.Ю., Варрик Н.М., Гордееву А.Н., Колесникову Н.Ф. за неоценимую помощь в проведении работы и ценные замечания при рассмотрении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Каблов Е.Н.* Материалы нового поколения основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2(14). С. 16.
- Каблов Е.Н. Ключевая проблема материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458.
- 3. *Buhl H.* Advanced Aerospace Materials. Springer Science & Business Media, 2012. 373 p.

- M'Saoubi R., Sim W.-M. High Performance Cutting of Advanced Aerospace Alloys and Composite Materials // CIRP Annals. 2015. V. 64. P. 557. https://doi.org/10.1016/j.cirp.2015.05.002
- Балинова Ю.А., Варрик Н.М., Истомин А.В., Люлюкина Г.Ю. Волокна диоксида циркония и методы их получения // Химические волокна. 2018. № 1. С. 12.
- Шетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Каблов Е.Н., Щеглова Т.М. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия. Патент РФ № 2212388, заявл. 19.11.2001, опубл. 20.09.2003. 7 с.
- Zhang L., Jiang D. High Temperature Ceramic Matrix Composites 8. N.Y.: John Wiley & Sons, 2013. V. 248. 716 p.
- Балинова Ю.А., Бучилин Н.В., Колышев С.Г. Структура и свойства пористого композиционного материала на основе дискретных волокон оксида циркония и матрицы SiO₂ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 3. С. 2.
- 9. Балинова Ю.А., Бучилин Н.В., Басаргин О.В., Бабашов В.Г. Исследование пластичности функциональных волокнистых оксидных композиционных материалов на основе волокон тетрагонального ZrO₂ // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 1–2. С. 19.
- 10. Бакланова Н.И., Уткин А.В. Термостойкая система теплозащиты поверхности гиперзвуковых летательных и возвращаемых космических аппаратов. Патент РФ № 2509040, заявл. 22.03.2012; опубл. 27.09.2013. Бюл. № 27. 8 с.
- Chen Y., Hong C., Chen P. The Effects of Zirconium Diboride Particles on the Ablation Performance of Carbon-phenolic Composites under an Oxyacetylene Flame // Iran. J. Polym. Sci. Technol. 2018. V. 30. P. 517.
- Liu Y., Yang S., He G. An Overall Ablation Model of Ethylene-Propylene-diene Monomer Based on Porous Characteristics in Char Layer // Adv. Mech. Eng. 2016.

https://doi.org/10.1177/1687814016632415

- Properties of Ablation and Insulation Materials. National Aeronautics and Space Administration NASA, 2019. V. 1. 82 p.
- 14. Каблов Е.Н., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Масс-спектрометрическое исследование испарения керамики высшей огнеупорности // Докл. РАН. 2015. Т. 463. № 1. С. 63.
- Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 254 с.