

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ЭРОЗИОННОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕПЛОАГРУЖЕННЫХ УЗЛАХ ДВИГАТЕЛЕЙ

П.В. Щербак¹, Д.А. Трубин², В.Д. Чупов³

Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт материалов», 191014, Санкт-Петербург, ул. Парадная, 8, e-mail: info@cniim.com

Методом свободного спекания получены образцы керамических эрозионностойких материалов на основе трехкомпонентной системы, включающей борид циркония (20 – 80%), оксид циркония (20 – 80%) и спекающие добавки (5 – 25%) в различных пропорциях. Проведено исследование трехкомпонентной системы на возможность применения в производстве сопловых вкладышей твердотопливных ракетных двигателей. Результаты испытаний на плазмотроне показали высокую устойчивость материала к температурам $> 2000^{\circ}\text{C}$ и времени воздействия > 360 с. Высокая пористость данного материала позволяет ему сохранять структурную целостность, но является негативным фактором для условий эксплуатации соплового вкладыша.

Ключевые слова: керамика, эрозионная стойкость, свободное спекание, горячее прессование, ракетная техника.

Одним из ключевых компонентов твердотопливного реактивного двигателя является сопловая вкладыш, обеспечивающий постоянство давления в камере сгорания и условия истечения продуктов сгорания в критическом сечении сопла.

Для обеспечения этих условий первоначальная конфигурация и размер сопла должны оставаться неизменными в процессе выгорания топлива. Как следствие, материал вкладыша должен обладать следующими свойствами: высокой температурой плавления, высокой твердостью, прочностью, низким коэффициентом линейного расширения, высокой ударной прочностью, устойчивостью к тепловым ударам, эрозионной и химической стойкостью.

В настоящее время для производства сопловых вкладышей используется углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ), однако, несмотря на соответствие этого материала требованиям, предъявляемым условиями эксплуатации, ведутся

работы по поиску альтернативных решений, т.к. высокая стоимость используемых УУКМ существенно повышает конечную стоимость изделия. Такой альтернативой могут стать композиционные керамические материалы (ККМ) на основе диборида циркония.

Борид-циркониевые материалы относятся к семейству сверхвысокотемпературных керамик (УНТС), которые характеризуются температурами плавления до 3000°C , высокой прочностью (до 565 МПа), твердостью (до 23 ГПа), теплопроводностью (до $125 \text{ Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$) при 298 К и коррозионной стойкостью. В результате, материалы на основе борида циркония находят широкое применение во многих отраслях промышленности – таких как огнеупорная, абразивная, микроэлектроника, а также при производстве режущего инструмента, литейных ковшей, электродов оболочек ТВЭЛов, теплозащитных элементов корпуса гиперзвуковых летательных аппаратов и пр.

¹Щербак Петр Владимирович – инженер 1 категории отдела 114, e-mail: legion1709@gmail.com;

²Трубин Дмитрий Аркадьевич – начальник отдела конструкционной керамики (отдел 114), тел.: (812) 578-97-76;

³Чупов Владимир Дмитриевич – старший научный сотрудник отдела 114.

Целью работы является исследование различных технологических приемов консолидации многокомпонентных систем на основе оксидов и боридов циркония и получение высокоплотных эрозионно-стойких керамических материалов, пригодных к использованию в производстве сопловых вкладышей твердотопливных двигателей, как альтернатива применяющимся в настоящее время УУКМ.

Разработка способов получения высокоплотных композиционных керамических материалов (ККМ), способных обеспечить соответствие свойств создаваемого материала заданным проектным параметрам, требует учета множества различных технологических факторов, таких как компонентный и гранулометрический состав шихтовых материалов, соотношение объемного содержания отдельных компонентов, условий и способов термообработки, особенностей спекания кристаллических порошков в отсутствие жидкой фазы и пр. Реализация поставленных целей осложняется рядом особенностей химических соединений, которые должны учитываться в ходе выполнения работы.

К таким особенностям можно отнести:

- низкую спекаемость крупнодисперсных частиц борида циркония ZrB_2 и оксида циркония ZrO_2 , которая является лишь следствием диффузии атомов по границам контактов частиц в твердофазной композиции при практическом отсутствии вклада в уплотнение материала поверхностной и внутренней энергии компонентов зерен;

В этом случае для увеличения спекаемости материала необходимо предусмотреть введение специальных активаторов спекания в состав шихты ККМ с целью повышения степени консолидации компонентов материала.

- обратимость полиморфных превращений, вызывающих переход модификаций оксида циркония ZrO_2 при нагреве и остывании, сопровождающееся быстрым изменением объема по схеме сжатие/расширение, что приводит к растрескиванию изделий; зависимость термического коэффициента линейного расширения от степени химической чистоты соединений, стабилизации,

кристаллической структуры и некоторых технологических факторов;

Снижение негативного влияния фактора полиморфизма с возможностью повышения термостойкости ККМ может быть осуществлено путем стабилизации порошков и применением грубодисперсных порошков исходных сырьевых компонентов, входящих в состав шихты.

Традиционно для достижения максимальной плотности керамических изделий применяется метод горячего одноосного прессования с диапазоном рабочих температур термообработки от 1800°C до 2200°C . Высокая себестоимость процесса горячего прессования обусловлена высокой энергоемкостью, применением дорогостоящей пресс-оснастки из высокоплотных графитов и низкой производительностью.

В рамках данной работы ставилась задача поиска оптимального компонентного состава ККМ, позволяющего достигать высоких физико-механических характеристик образцов, изготавливаемых методом свободного спекания с применением высокотемпературной вакуумной печи сопротивления типа ЭСКВГ.

Для подбора различных составов шихтовых композиций использовались крупнодисперсные порошки оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, марки ЦРОИ-7 по ТУ 48-0502-01-89, борида циркония марки «ч» по ТУ 6-09-03-46-75 и тонкодисперсные порошки смеси активаторов спекания в различных соотношениях.

При приготовлении шихтовых составов для изготовления образцов использовались порошки ZrB_2 и ZrO_2 , которые смешивались в различных пропорциях в диапазоне от 20% до 80% об. с добавлением активаторов спекания в размере 5 – 25%.

Для проведения сравнительного анализа свойств материалов, полученных по разным технологиям спекания, были изготовлены образцы в виде дисков $\varnothing 52\text{мм}$ и высотой 5 мм на основе трехкомпонентной оксидно-боридной системы методом горячего прессования и свободного спекания, определены их физико-механические характеристики и проведены испытания на эрозионную стойкость в окислительной среде (таблица 1.).



Таблица 1 – Свойства эрозионнотойких материалов

Образец	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Условия испытаний		Убыль массы, г
			Температура, °С	Время, с	
№ 1 (спеченный)	2.50	50.2	2200 - 2300	180 + 180	0.1
№ 2 (спеченный)	2.54	49.5	2320	1110	0.3
№ 3 (горячепрессованный)	3,98	24,7	2320	1170	0,9
№4 (горячепрессованный)	3,42	31,9	2200 - 2300	180 + 180	1,9

Образцы 1,2 получены по технологии свободного спекания в высокотемпературной вакуумной печи типа ЭСКВГ при температуре 1900°С в вакууме, время выдержки 30 мин.

Образцы 3,4 получены по технологии горячего одноосного прессования на прессе горячего прессования типа ИП-500 при температуре 1900°С в защитной атмосфере,

время выдержки 30 мин.

Испытания на эрозионную стойкость проводились в АО «ЦНИИСМ» (г. Хотьково, Московская обл.) на плазмотроне ЭДГ-200М в атмосфере воздуха.

На рисунках 1-4 представлены результаты испытаний образцов, изготовленных способами горячего прессования и свободного спекания.

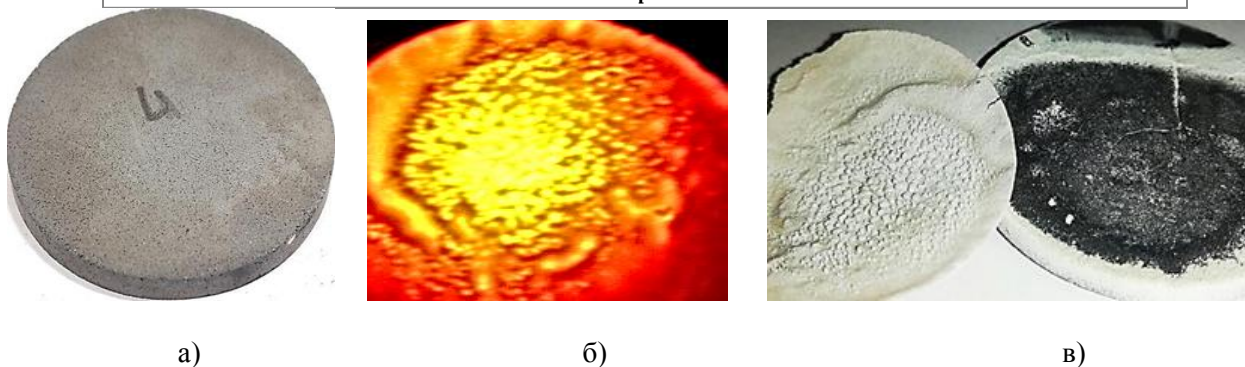


Рисунок 1 – Испытания на эрозионную стойкость образца №1:

а) образец до испытаний; б) поверхность образца в процессе испытаний; в) поверхность образца после испытаний (справа) и отслоившийся верхний слой (слева)

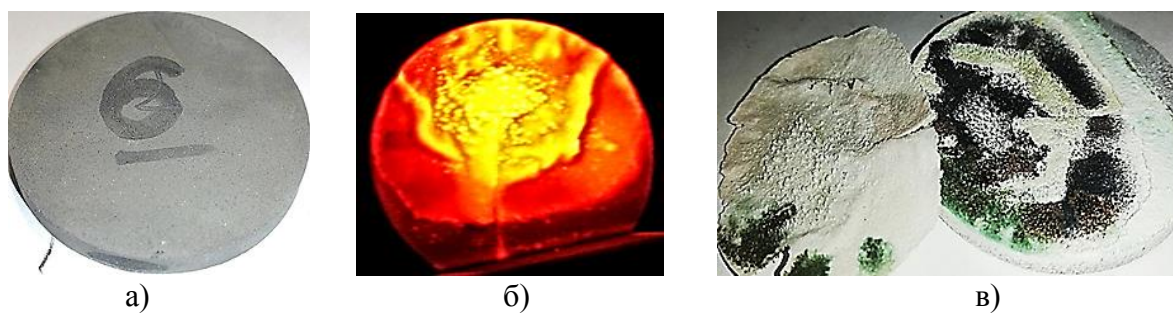


Рисунок 2– Испытания на эрозионную стойкость образца № 2:
 а) образец до испытаний; б) поверхность образца в процессе испытаний; в) поверхность образца после испытаний (справа) и отслоившийся верхний слой материала (слева)

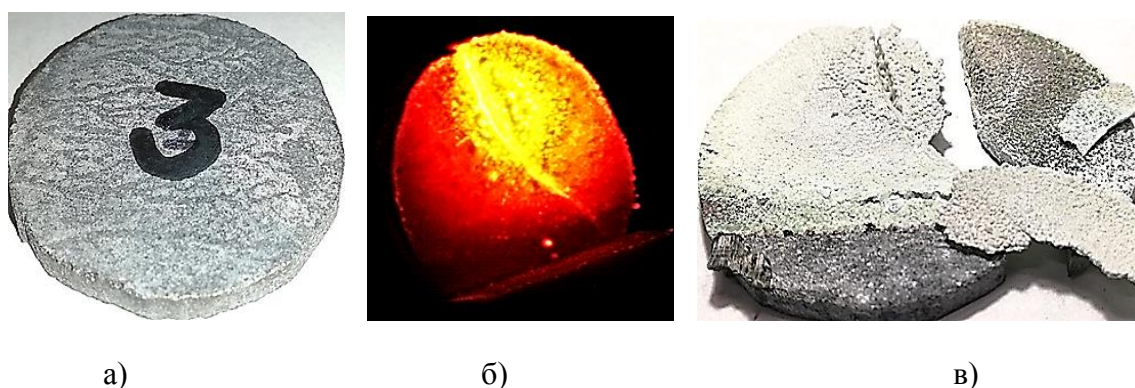
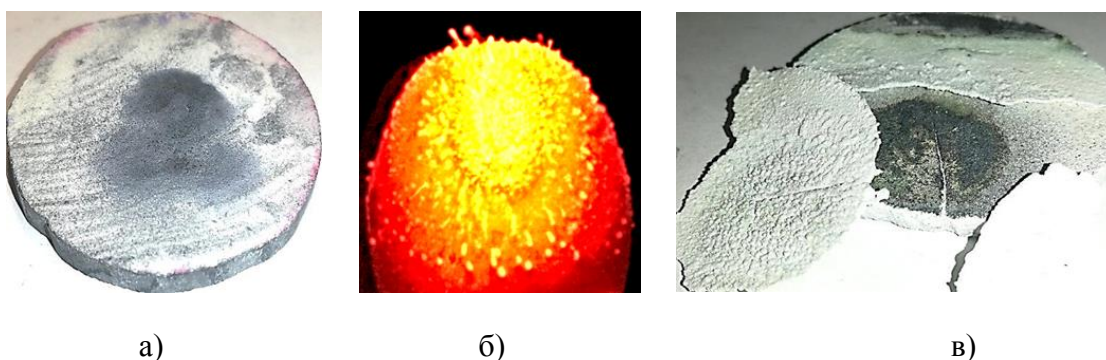


Рисунок 3– Испытания на эрозионную стойкость образца № 3:
 а) образец до испытаний; б) поверхность образца в процессе испытаний; в) частичное отслоение поверхности и разрушение образца



а) образец до испытаний; б) поверхность образца в процессе испытаний; в) частичное отслоение поверхности и образование трещины в образце

При проведении испытаний на эрозионную стойкость установлено:

- спеченные образцы №№ 1,2 при одинаковой величине тепловой нагрузки, приложенной в течении сопоставимого временного интервала, имеют меньшую убыль массы по сравнению с горячепрессованными образцами, так для образцов №№ 1,2 она составляет 0,1 – 0,3 г, а для образцов №№ 3,4 – 0,9 – 1,9 г;

- независимо от времени приложения заданной температуры спеченные образцы сохраняют свою целостность только с частичным отслоением верхнего слоя, в то время как при тех же условиях испытаний у горячепрессованных образцов кроме частичного отслоения также наблюдается и образование сквозных трещин, либо происходит полное разрушение образца после снятия тепловой нагрузки.

Повышенная термостойкость свободно-спеченных образцов, вероятно, объясняется наличием в них высокой пористости, которая блокирует термические напряжения и трещины в процессе резкого нагрева и охлаждения (термошока).

В целом, полученные на данный момент результаты представляются перспективными, на основании которых можно сделать вывод о возможности получения эрозионнотойкой керамики на основе тройной оксидно-боридной системы с использованием технологии свободного спекания в вакуумной печи, однако, требуется доработка полученного спеченного материала в части повышения его физико-механических свойств.

В этой связи вызывает интерес разработка технологии пропитки предварительно спеченного композиционного материала веществом с более низкой температурой плавления и химически не взаимодействующим с основой материала. Этот процесс должен приводить к закрытию поровой системы материала, повышению механических характеристик и снижению его эрозии в процессе эксплуатации в качестве сопел в следствии абляционных эффектов при испарении с рабочей поверхности детали материала пропитки, например кварцевого стекла.