

П.А. Стороженко, Э.Л. Гуркова, А.В. Гребенников,
О.В. Алексеенко, М.А. Овчинников-Лазарев
(АО ГНЦ «ГНИИХТЭОС», г. Москва)

РАЗРАБОТКА СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКИХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Hf, Zr) И КАРБИДА КРЕМНИЯ

Исследованы параметры процессов и разработана безопасная технология получения растворов боргидридов гафния и циркония [1].

Разработан способ нанесения барьерных покрытий на основе диборидов гафния и циркония, и карбида кремния на рабочие поверхности макетных образцов изделий, позволяющий обеспечивать надежную работоспособность летательных аппаратов в напряженных условиях.

Как известно из ранее изученных литературных и патентных источников в РФ и мире при создании высокотемпературных материалов, способных работать в окислительной среде при температуре свыше 2000 °С, используются сверхвысокотемпературные керамоматричные покрытия на основе диборидов, карбидов, нитридов переходных металлов (Hf, Zr), а также SiC. Отличительной особенностью представленных диборидов является то, что их кристаллическая структура гексагональная (HfB₂, ZrB₂), и обладают высокими температурами плавления (3380, 3245°С) соответственно [2].

Объектом исследования являются высокотемпературные материалы и конструкции на их основе, применяемые в ракетных двигателях нового поколения с повышенными тактико-техническими характеристиками [3-4]. Цель исследования заключается в разработке безопасной технологии получения экспериментальных образцов ультравысокотемпературных и окислительностойких конструкционных материалов и барьерных покрытий на поверхностях изделий из тугоплавких металлов для летательных аппаратов.

Одним из перспективных способов получения диборидов гафния (циркония) с целью нанесения барьерных покрытий был выбран способ разложения прекурсоров на нагретой поверхности конкретных изделий.

Ранее нами был разработан способ получения металлоорганических прекурсоров ультравысокотемпературной керамики HfB₂, ZrB₂ – боргидридов гафния и циркония – путём взаимодействия твердого тетрахлорида гафния или тетрахлорида циркония (в виде порошков) с боргидридом натрия в инертной

атмосфере при размоле и перемешивании в планетарной мельнице с целью решения задачи по разработке простого пожаро- и взрывобезопасного способа получения растворов боргидридов гафния и циркония с высоким выходом целевых продуктов:

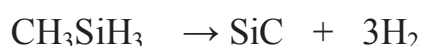


Нами разработан процесс нанесения барьерного покрытия из HfB_2 (ZrB_2) на образцы из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) и сплавов проводят в реакторе при температуре 250-350°C и остаточном давлении 1-10 мм рт. ст. Процесс состоит из одной стадии и протекает в соответствии с уравнением реакции:



По результатам экспериментальных исследований была разработана методика получения матричных композиций боридов гафния (циркония) и карбидокремниевых осадков на углерод-углеродные композиционные и тугоплавкие материалы.

Процесс нанесения карбидокремниевых осадков на образцы с барьерным покрытием из диборида гафния (циркония) проводят при температуре 580-600 °С и остаточном давлении $2 \times 10^{-1} - 3 \times 10^{-1}$ мм рт.ст. (30-60 Па). Процесс состоит из одной стадии и протекает в соответствии с уравнением реакции:



Процесс проводят в реакторе, схема которого изображена на рисунке 1.

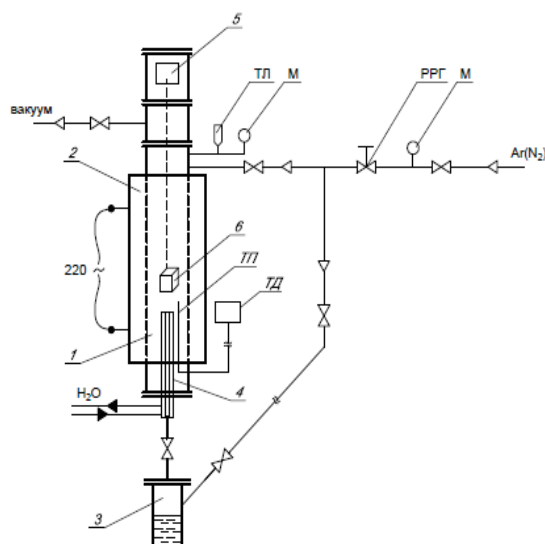


Рисунок 1. Схема реактора для нанесения покрытия из боридов гафния (циркония) и карбидокремниевых осадков. 1 – реактор, 2 – нагреватель, 3 – испаритель, 4 – трубка, 5 – весы, 6 – образец, ТЛ – термопарная лампа, М – мановакууметр, РРГ – регулятор расхода газа, ТП – термопара, ТД – термодат.

По результатам исследований методом электронной сканирующей микроскопии (рисунок 2) показано, что основной процесс осаждения покрытия происходит на поверхности субстрата и практически не имеет места внутри образца, что обусловлено малой скоростью диффузии паров как боргидридов, так и монометилсилана, а также наличием мелких и закрытых пор в материале образцов несмотря на значительную их пористость.

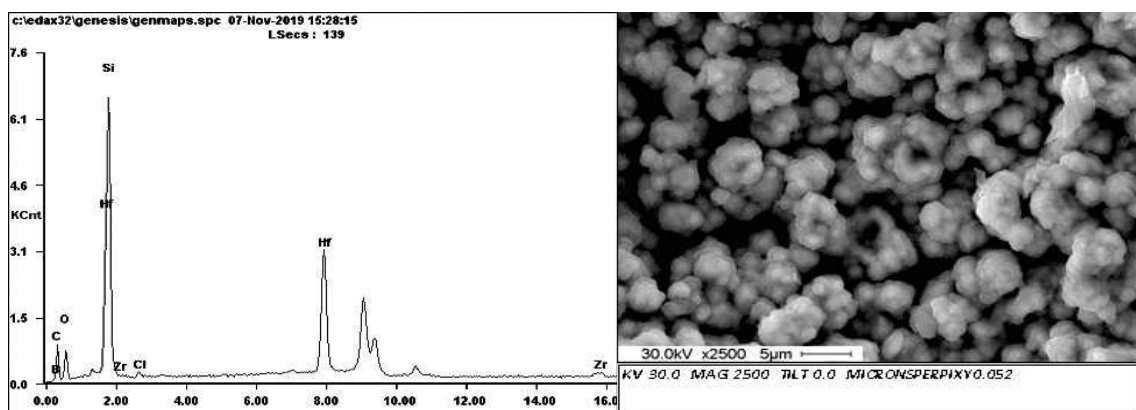


Рисунок 2. Данные электронной микроскопии покрытий из боридов гафния (циркония) и карбида кремния на образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан и оптимизирован процесс получения прекурсора (раствора боргидрида гафния (циркония) в изооктане)
2. При отработке режимов осаждения боридов гафния (циркония) и карбидокремниевых осадков на поверхность образцов из УУКМ была показана зависимость привеса от продолжительности процесса.
3. В соответствии с разработанной матрицей экспериментальных режимов проведены процессы по нанесению многослойных покрытий из боридов гафния и карбида кремния на образцы из УУКМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дугин С.Н., Гребенников А.В., Степанов Г.В., Гуркова Э.Л., Стороженко П.А., Богачев Е.А., Коломийцев И.А. Патент RU 2651024, 18.04.2018, «Способ получения боргидридов титана, циркония, гафния».
2. Дугин С.Н., Гребенников А.В., Богачев Е.А., Гуркова Э.Л., Стороженко П.А., Коломийцев И.А., Степанов Г. В. Патент RU 2675618, 20.12.2018. «Способ нанесения окислительностойких и ультравысокотемпературных покрытий из диборидов титана, циркония и гафния на композиционные материалы».
3. S. Babar, N. Kumar и др. Chem. Mater. 2013, 18, 662-667.
4. S. Jayaraman, Yu Yang и др. J. Vac. Sci. Technol. A 23(6) 2005, 1619-1625.
5. S. Babar, N. Kumar и др. Chem. Mater. 2013, 18, 662-667.