

Получение наноструктурированного слоистого композита оксид алюминия – хром для применения в термонапряженных узлах ракетно-космической техники

Р. Н. Ризаханов, А. А. Касимовский, А. А. Бармин, А. В. Иванов, В. В. Ивлиева, Н. Н. Ситников, Р. И. Рудштейн, Л. Е. Агуреев

Представлен процесс получения наноструктурированного слоистого композита оксид алюминия – хром, состоящего из чередующихся керамических и металлических слоев, на основе шликерного пленочного литья. Предложена реализация многоэтапной технологической цепочки создания композита. Описаны процедуры аттестации и подготовки исходных порошков, получения шликера и литья тонких пленок, приготовления слоистых заготовок. Приведены параметры цикла термического отжига связующего компонента шликера и температурного цикла спекания слоистых заготовок. Исследована микроструктура слоев и межслоевых интерфейсов, проведены измерения элементного состава и микротвердости слоев полученного композита, удостоверяющие правильный выбор параметров процессов технологической цепи.

Ключевые слова: термонагруженные узлы ракетно-космической техники, высокотемпературный конструкционный материал, слоистый металл-керамический композит, технология получения композиционных материалов, пленочное шликерное литье, температурный цикл спекания.

Введение

Эффективность преобразования энергии в энергетических установках повышается с ростом температуры рабочего тела, поэтому в перспективных двигательных установках планируется повышение температуры рабочего газа до 1300 °С и выше. Возникает задача разработки материалов для термонапряженных узлов ракетно-космической техники, например, трубопроводов и элементов турбонасосных агрегатов, способных эксплуатироваться при столь высоких температурах [1, 2]. Материалы для турбонасосных агрегатов должны обладать достаточной высокотемпературной прочностью, виброустойчивостью, газоплотностью, устойчивостью к перепадам температур, трещиностойкостью и стойкостью к эрозии. Применяемые в настоящее время металлические сплавы не подходят для эксплуатации при температурах 1300 °С и выше, в первую очередь, из-за недостаточной высокотемпературной прочности и химической стойкости.

Для создания трубопроводов нового поколения перспективными представляются слоистые композиты на основе высокотемпературных керамик. Основное преимущество слоистых композитов — повышение трещиностойкости и стойкости к термодинамическим нагрузкам хрупкой керамики, благодаря введению слоев с большей пластичностью, например, тугоплавких металлов [3]. Введение наноструктурных добавок в керамические слои, с одной стороны, повышает механические свойства материала, а с другой — улучшает спекание [4].

Цель данной работы — разработка процесса получения наноструктурированного слоистого композита, состоящего из чередующихся керамических и металлических слоев (оксида алюминия и хрома) с добавкой нанопорошка оксида алюминия, на основе шликерного пленочного литья.

Работа выполнена с использованием технологического и аналитического оборудования Центра коллективного пользования космической отрасли, расположенного в ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша”.

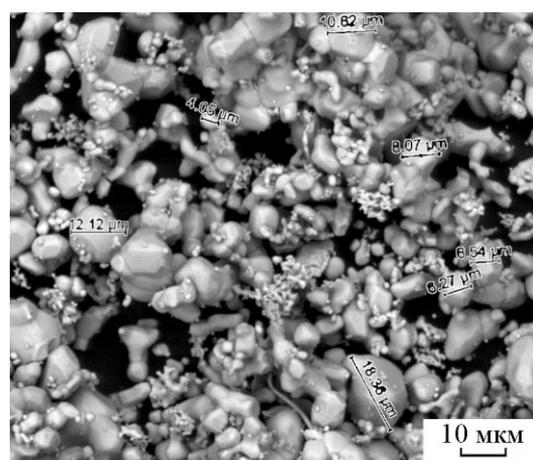
Аттестация и подготовка исходных порошков

В качестве исходных порошков, служащих для приготовления шликерных лент, были использованы: порошок оксида алюминия Al_2O_3 (марки ВК-100, в масс. %: Al_2O_3 — 99,63 %, Na_2O — 0,08 %, K_2O — 0,06 %, CaO — 0,02 %, Ba — 0,02 %, MgO и SiO_2 — менее 0,05%, содержание других элементов менее 0,02 %) с характерным размером гранул 1 – 2 мкм, нанопорошок оксида алюминия Al_2O_3 , полученный методом плазмохимического синтеза [5], с характерным размером гранул 20 – 300 нм, и порошок хрома с характерным размером гранул 30 – 40 мкм.

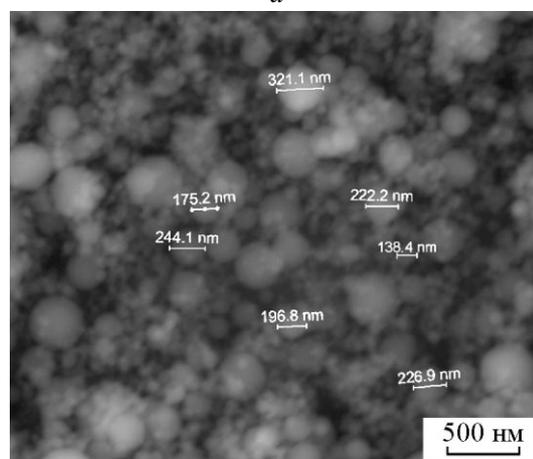
На рис. 1 приведены изображения исходных порошков хрома и наноразмерного оксида алюминия, полученные с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG с системой микроанализа EDAX Trident XM 4.

При приготовлении шликера критическим параметром является удельная площадь поверхности исходных порошков (площадь поверхности порошка, приходящаяся на единицу его массы). Слишком большая поверхностная энергия может потребовать неприемлемого количества связующего компонента для получения шликера. Величину удельной площади поверхности исходных порошков измеряли адсорбционным методом [6] на установке Nova 1000e с последующей обработкой результатов многоточечным методом БЭТ (Брунауэра, Эммета, Тейлора) [7] и составила $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$ для порошка Al_2O_3 микронного размера (ВК-100) и $15,1 \text{ м}^2/\text{г}$ для нанопорошка Al_2O_3 . Эти данные свидетельствуют о необходимости проведения дополнительной операции отжига нанопорошка Al_2O_3 для уменьшения удельной площади его поверхности. Подходящую температуру отжига определяли на основании данных термического анализа, проведенного по следующей схеме.

Нанопорошок оксида алюминия нагревали с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter QMS 403 Aeolos со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}$ в минуту в атмосфере аргона до температуры $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 2 представлены полученные характеристики. Термогравиметрическая кривая (ТГ-кривая), отражающая относительное изменение массы образца с ростом температуры, показывает, что в интервале от 200 до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит заметное снижение массы образца, вызванное десорбцией азота, при дальнейшем же повышении температуры она практически не меняется. Эффекты выделения или поглощения теплоты материалом образца, которые могут происходить при изменении температуры, иллюстрирует кривая дифференциальной скани-



а



б

Рис. 1. РЭМ-изображения с обозначениями характерных размеров исходных порошков: а — порошок хрома; б — наноразмерный порошок оксида алюминия.

рующей калориметрии (ДСК-кривая), указывающая, в данном случае, на наличие фазовых переходов при температурах в окрестностях 850 , 1200 и $1350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Следует обратить внимание, что при температурах выше $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ идут процессы с активным поглощением энергии, что свидетельствует о начале спекания нанопорошка оксида алюминия.

Для определения оптимальных условий отжига было проведено четыре серии операций отжига нанопорошка с часовой выдержкой при температурах 900 , 1000 , 1100 и $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной печи. Результаты измерений удельной площади поверхности нанопорошка после термической обработки приведены в таблице.

Таким образом, отжиг при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить минимальное значение удельной площади поверхности с сохранением наноструктуры порошка.

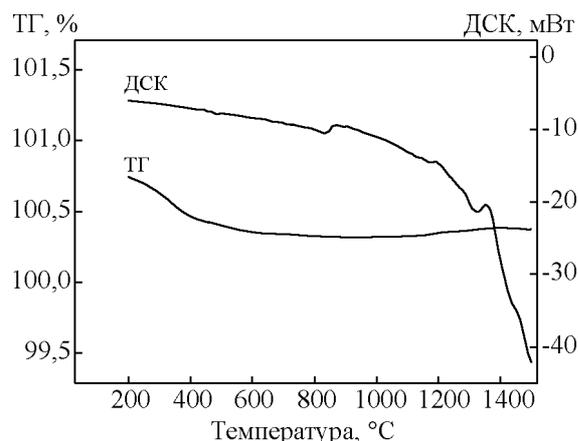


Рис. 2. Результаты термического анализа нанопорошка оксида алюминия: температурная зависимость относительного изменения массы образца ($1 + \Delta m/m$) (ТГ-кривая) и мощности тепловых эффектов W , сопровождающих процесс нагрева (ДСК-кривая).

Технологическая цепочка получения слоистого композита

Схема получения многослойных наноструктурированных металл-керамических композитов представлена на рис. 3. Для получения шликера необходимой консистенции для литья пленок использовали в среднем 35% связующих компонентов (связующее вещество — поливинилбутираль, растворитель — трихлорэтилен) и 65% твердой фазы (микронный порошок хрома для шликера с металлической фазой или смесь микронного и нанопорошка оксида алюминия в соотношении 9:1 по массе для шликера с керамической фазой).

Пленки наносили на майларовую ленту с использованием установки пленочного литья КЕКО САМ-L252ТВ при температуре 60 °С в зоне подогрева. Ширина пленок составляла 100 мм, а толщина — 0,15 мм. После высыхания пленки снимали с майларовой ленты, собирали в пакет из чередующихся керамических (ВК-100 + Al_2O_3 нано) и металлических (Cr) слоев и прессовали на одноосном ручном прессе

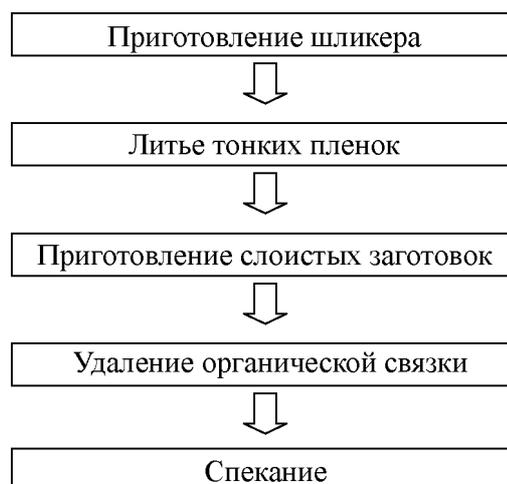


Рис. 3. Схема получения многослойного металл-керамического композита.

Месмаq DE-100. Для прессования заготовок задавали гидростатическое давление на шток пресса 1100 бар.

ТГ-анализ шликерных пленок (рис. 4) показал, что в температурных интервалах 180–250 °С и 300–500 °С происходит значительная потеря массы образцов, что связано с выгоранием компонентов органического связующего шликера. При температурах выше 500 °С снижение массы образцов становится не таким существенным. Полученные данные позволили установить параметры оптимального температурного цикла удаления связующего (рис. 5).

Далее из прессованных заготовок в соответствии с выбранным режимом удаляли органическое связующее на установке для удаления пластификатора ВакЭТО ВМС-22-10,5 в динамическом вакууме.

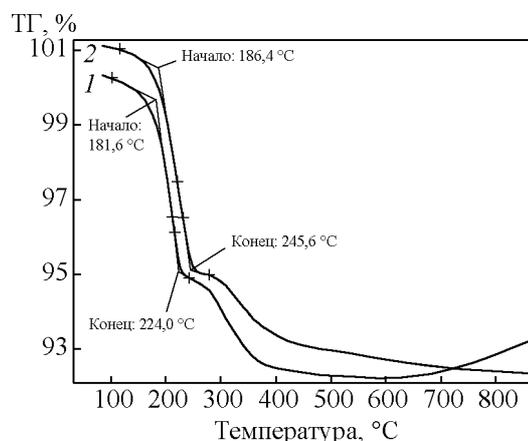


Рис. 4. ТГ-анализ металлической — Cr (1) и керамической — Al_2O_3 (2) шликерных пленок.

Таблица

Удельная площадь поверхности нанопорошка Al_2O_3 после термической обработки

Термическая обработка	Удельная площадь поверхности образца Al_2O_3 , м ² /г
До отжига	15,14
Отжиг 900 °С, 1 ч	13,46
1000 °С, 1 ч	14,46
1100 °С, 1 ч	11,72
1200 °С, 1,5 ч	11,40

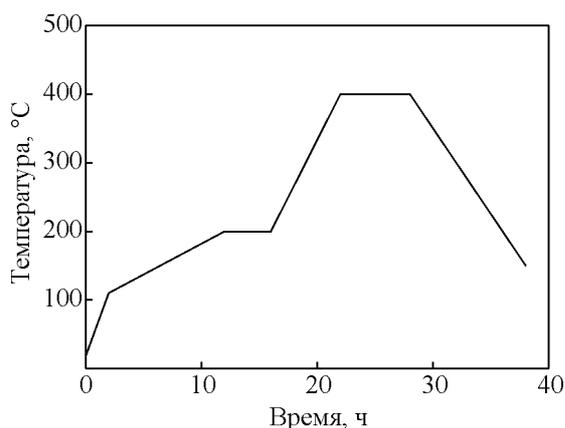


Рис. 5. Оптимальный температурный режим удаления органической связки из слоистой заготовки.

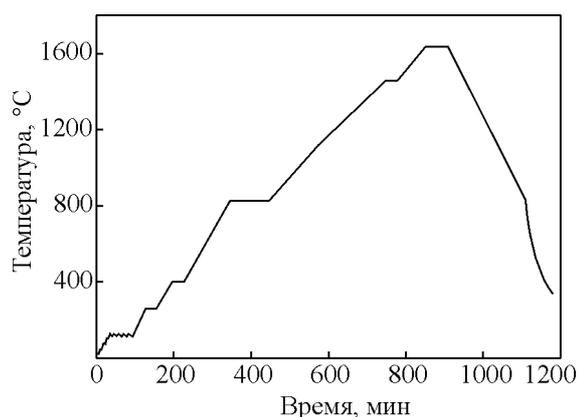


Рис. 6. Температурный цикл режима спекания слоистой заготовки.

Спекание заготовок слоистых металл-керамических нанокompозитов после удаления органической составляющей происходило в высокотемпературной вакуумной печи с вольфрамовым нагревательным элементом СШВЭ-1.2,5/25-ИЗ и автоматическим поддержанием температурных режимов. Температурный цикл режима спекания представлен на рис. 6. Скорости нагрева и охлаждения, а также значения температур выдержек основаны на собственных данных предварительных испытаний, а также сведениях, содержащихся в [8, 9].

Для демонстрации обрабатываемости полученного материала при помощи лазерного технологического комплекса Diamaх GT10 из образца композита была изготовлена прокладка в виде шайбы для применения в составе термонапряженного узла дугового плазмотрона.

Результаты и обсуждение

На рис. 7 представлены РЭМ-изображения поперечного среза полученного слоистого металл-керамического композита. Средняя толщина слоев хрома составила 35 мкм, а керамики — 40 мкм. Структура металлического и керамического слоев достаточно однородна, границы между слоями развиты, в них отсутствуют пустоты, что обеспечивает хорошую адгезию слоев (рис. 8а).

Средняя микротвердость керамического слоя составила 23,2 ГПа по Виккерсу, что соответствует справочному значению микротвердости массивного корунда (20 – 25 ГПа). Данные значения микротвердости, а также внешний вид керамики при высоком увеличении свидетельствуют о достаточной степени спеченности слоев оксида алюминия.

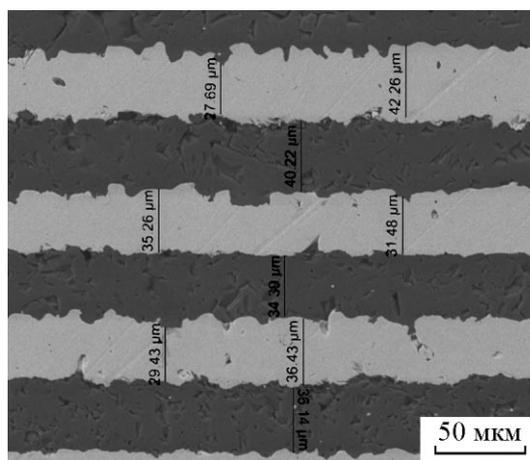
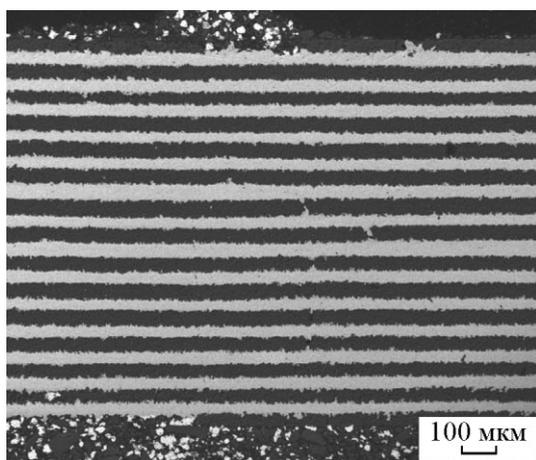


Рис. 7. РЭМ-изображение поперечного сечения слоистого нанокompозиционного материала. Светлый слой — хром, темный — оксид алюминия.

Средняя микротвердость металлического слоя хрома составила 1,5 ГПа, что также соответствует справочному значению микротвердости беспримесного хрома.

Результаты анализа элементного состава слоев образца (рис. 8б, в) методом рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе

показали, что слои состоят практически из чистого хрома и оксида алюминия.

Выводы

1. Разработан процесс получения многослойного наноконпозиционного материала оксид алюминия – хром, включающий подготовку исходных порошков и шликеров, изготовление пленок, приготовление слоистых заготовок, удаление связующего, спекание.

2. Результаты исследований свойств и структуры макета слоистого металл-керамического композита свидетельствуют о достижении достаточно высокого качества конечного материала, что подтверждает правильный выбор параметров процесса получения и обработки на всех этапах предложенной технологической цепочки.

Литература

1. Ризаханов Р.Н., Полянский М.Н., Бармин А.А., Рудштейн Р.И. Функциональные материалы для трубопроводов ядерных энергодвигательных установок. Перспективные материалы, 2013, № 9, с. 14 – 18.
2. Polyanskii M.N., Savushkina S.V. Lateral layer-by-layer nanostructuring of thermal barrier coatings of zirconium dioxide during plasma spraying. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014, no. 1, v. 8, p. 144 – 148.
3. Бондаренко Г.Г., Кабанова Т.А., Рыбалко В.В. Основы материаловедения: учебник для студентов вузов. Под ред. Г.Г. Бондаренко. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014, 760 с.
4. Ли И. П., Бондаренко Г. Г. Использование водородно-вакуумной обработки порошков палладия для получения эффективных металлосплавных катодов безнакального магнетрона. Перспективные материалы, 2012, № 1, с. 30 – 34.
5. Энциклопедия “Новые наукоемкие технологии в технике”. Т. 30. Нанотехнологии — новый уровень решения проблем при создании перспективных изделий РКТ. Редактор тома – Р.Н. Ризаханов. М: ЗАО НИИ “ЭНЦИТЕХ”, 2011, 404 с.
6. Адамова Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем. ГОУВПО Уральский государственный университет им. А.М. Горького. ИОНЦ Нанотехнологии и перспективные материалы. Химический факультет. Кафедра высокомолекулярных соединений. Екатеринбург, 2008, 55 с.
7. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности пористости методом капиллярной конденсации азота: методическая разработка. М.: МГУ, 2006, 62 с.
8. Саванина Н.Н., Русин М.Ю., Горчакова Л.И., Саломатина Л.И. Способ изготовления изделий из

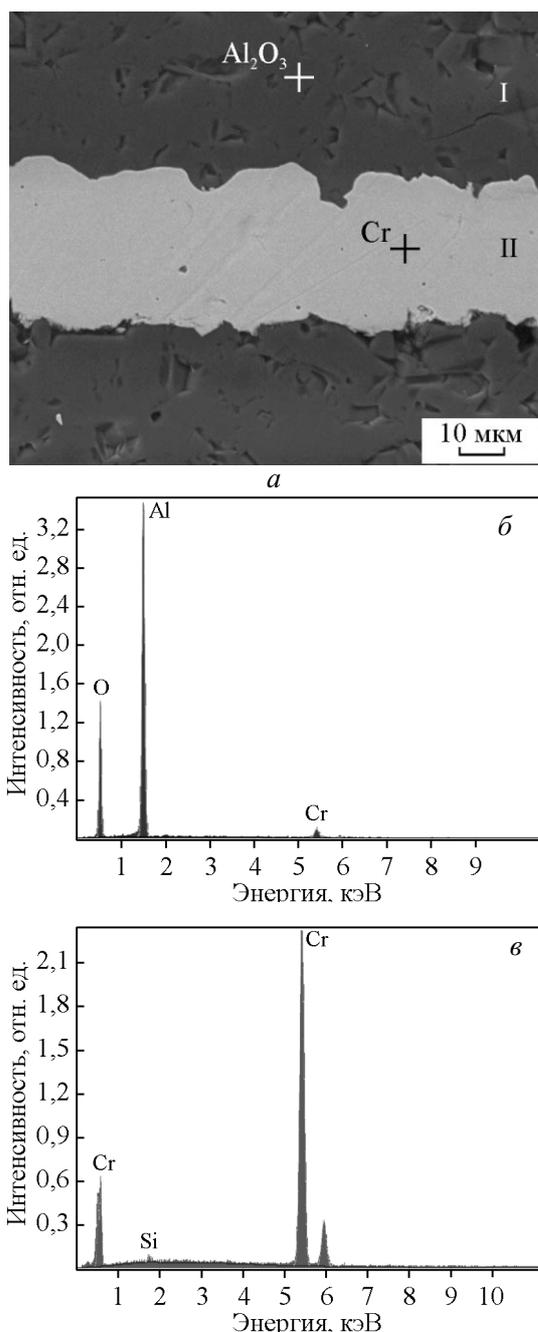


Рис. 8. Микроструктура (а) и элементный анализ керамического (б) и металлического (в) слоев наноконпозиционного материала.

корундовой керамики. Патент РФ № 2379257, C04B 35/10; опубл. 20.01.2010.

9. Номоев А.В., Бардаханов С.П., Буянтуев М.Д. Способ получения корундовой керамики. Патент РФ № 2465246, C04B 35/111, B82B 3/00; опубл. 27.10.2012.

References

1. Rizakhanov R.N., Polyansky M.N., Barmin A.A., Rudshiteyn R.I. Funktsionalnye materialy dlya truboprovodov yadernykh energodvigatelnykh ustanovok [Functional materials for pipelines of nuclear power engines]. *Perspektivnye materialy - Advanced materials*, 2013, no. 9, pp. 14 – 18.
2. Polyanskii M.N., Savushkina S.V. Lateral Layer-by-Layer Nanostructuring of Thermal Barrier Coatings of Zirconium Dioxide during Plasma Spraying. *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2014, no. 1. vol. 8. pp. 144 – 148.
3. Bondarenko G. G., Kabanova T. A., Rybalko V. V. *Osnovy materialovedeniya: uchebnyk dlya studentov vuzov, pod red. G.G. Bondarenko, Laboratoriya znany* [Fundamentals of materials science: textbook for students ed. By Bondarenko G.G. Laboratory of knowledge]. Moscow, BINOM Publ., 2014, 760 p.
4. Li I.P., Bondarenko G.G. Application of Hydrogen Vacuum Treatment of Palladium Powders for production of Efficient Metal Alloy Cathodes of Self-Heated Magnetron. *Inorganic Materials: Applied research*, 2012, vol. 3, no. 5, pp. 381 – 384.
5. Rizakhanov R.N. *Entsiklopediya, Novye naukoemykiye tekhnologii v tekhnike, vol. 30, Nanotekhnologii — novy uroven resheniya problem pri sozdanii perspektivnykh izdely RKT* [Nanotechnology — a new level of problem-solving in developing of aerospace products]. Moscow, 2011, 404 p.
6. Adamova L.V., Safronov A.P. *Sorbtsionny metod issledovaniya poristoy struktury nanomaterialov i udelnoy poverkhnosti nanorazmernykh sistem* [Sorptions method for studying of pore structure and specific surface area of nanoscale systems]. Yekaterinburg, Gorkii Ural state university Publ, 2008, 55 p.
7. Vyacheslavov A.S., Pomerantseva Ye.A.. *Izmereniye ploshchadi poverkhnosti poristosti metodom kapillyarnoy kondensatsii azota: metodicheskaya razrabotka* [Measurements of porosity surface area by nitrogen capillary condensation: methodical development]. Moscow state university Publ., 2006, 62 p.
8. Savanina N.N., Rusin M.Yu., Gorchakova L.I., Salomatina L.I. *Sposob izgotovleniya izdely iz korundovoy keramiki* [The way of articles production from alumina ceramics] Patent RF no. 2379257, C04B 35/10.
9. Nomoyev A.V., Bardakhanov S.P., Buyantuyev M.D. *Sposob polucheniya korundovoy keramiki* [Method of alumina ceramics producing]. Patent RF no 2465246, C04B 35/111, V82V 3/00.

Статья поступила в редакцию 10.04.2014 г.

Ризаханов Ражудин Насрединович — Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский Центр им. М.В. Келдыша”, кандидат физико-математических наук, начальник “Центра по применению нанотехнологий в энергетике и электроснабжении космических систем”, специалист в области нанотехнологий. E-mail: rn_rizakhanov@kerc.msk.ru.

Касимовский Алексей Андреевич — Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский Центр им. М.В. Келдыша”, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области нанотехнологий. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Бармин Александр Александрович — Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский Центр им. М.В. Келдыша”, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области нанотехнологий. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Иванов Андрей Владимирович — Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский Центр им. М.В. Келдыша”, инженер, специалист в области нанотехнологий. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Ивлиева Валерия Викторовна — Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский Центр им. М.В. Келдыша”, научный сотрудник, специалист в области нанотехнологий. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Ситников Николай Николаевич — Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский Центр им. М.В. Келдыша”, старший научный сотрудник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, специалист в области нанотехнологий. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Рудштейн Роман Ильич — Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский Центр им. М.В. Келдыша”, научный сотрудник; Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета Высшая школа экономики, аспирант, специалист в области нанотехнологий. E-mail: netronix2@yandex.ru, rudshstein@gmail.com.

Агуреев Леонид Евгеньевич — Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие “Исследовательский Центр им. М.В. Келдыша”, научный сотрудник, специалист в области нанотехнологий. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Obtaining of nanostructured multilayer composite aluminum oxide – chrome for use in thermally loaded nodes of rocket and space technics

**R. N. Rizakhanov, A. A. Kasimovskii, A. A. Barmin,
A. V. Ivanov, V. V. Ivlieva, N. N. Sitnikov, R. I. Rudshstein, L. E. Agureev**

Fabrication process of the nanostructured multilayer aluminum oxide-chrome composite which consists from alternating ceramic and metal layers is described. The process is based on film slip casting. Multi-stage technological chain of composite manufacturing is proposed. It includes original powder validation and preparation procedures, formation of slurry and thin films, preparation of multilayer preform. Parameters of thermal annealing cycle of binder slurry component and thermal sintering cycle of multilayer preform are presented, as well as research of layer microstructure, microhardness and study of elemental composition that confirmed the correct choice of technological parameters.

Key words: thermally loaded nodes of rocket and space technics, high-temperature construction material, multilayer metal-ceramic composite, technology of composite material manufacturing, film slip casting, thermal sintering cycle.

Rizakhanov R. N. — SSC FSUE Keldysh Research Centre, PhD (Phys-Math), head of department. E-mail: rn_rizakhanov@kerc.msk.ru.

Kasimovskii A. A. — SSC FSUE Keldysh Research Centre, PhD (Phys-Math), leading research worker. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru

Barmin A.A. — SSC FSUE Keldysh Research Centre, PhD (Eng). E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Ivanov A.V. — SSC FSUE Keldysh Research Centre, engineer. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Ivlieva V.V. — SSC FSUE Keldysh Research Centre, researcher. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Sitnikov N.N. — SSC FSUE Keldysh Research Centre, Natinal Nuclear University MEPH, senior researcher. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.

Rudshstein R.I. — SSC FSUE Keldysh Research Centre, researcher; Moscow Institute of electronics and mathematics of National Research University Higher School of Economics. E-mail: netronix2@yandex.ru, rudshstein@gmail.com.

Agureev L.E. — SSC FSUE Keldysh Research Centre, research worker. E-mail: nanocentre@kerc.msk.ru.