

Рудштейн Роман Ильич

**Физические свойства многослойных композиционных материалов
энергодвигательных установок космической техники и энергетики
в условиях воздействия высоких термических и механических
нагрузок**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., профессор

Бондаренко Геннадий Германович

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Современное состояние проблемы создания конструкционных и функциональных материалов для использования в термонагруженных узлах космической техники	13
1.1. Постановка задачи	15
1.2. Многослойные композиты металл-оксид	16
1.3. Способы изготовления многослойных композитов металл-оксид	26
1.4. Анализ напряженно-деформированного состояния СКМ	43
1.5. Выводы к Главе 1	47
Глава 2. Моделирование термомеханических процессов в слоистых композиционных материалах	49
2.1. Градиентная теория теплопроводности	49
2.2. Градиентная модель термоупругости	53
2.3. Идентификация параметров градиентной модели	58
2.4. Выбор рациональной структуры СКМ	65
2.5. Оценка термостойкости слоистого композитного материала	71
2.6. Выводы к Главе 2	74
Глава 3. Методика получения наноструктурированного слоистого композита оксид алюминия-хром	76
3.1. Аттестация и подготовка исходных порошков	76
3.2. Технологическая цепочка получения СКМ	79
3.3. Исследование плотности образца СКМ	83
3.4. Исследования микроструктуры и элементного состава образца СКМ	84
3.5. Исследования фазового состава образца СКМ	88
3.6. Исследование микротвердости слоев образца СКМ	90
3.7. Выводы к Главе 3	92
Глава 4. Экспериментальное исследование характеристик слоистого композиционного материала оксид алюминия-хром	94
4.1. Модуль нормальной упругости и внутреннее трение	94
4.2. Исследование предела прочности при изгибе СКМ	96
4.3. Оценка трещиностойкости СКМ	101
4.4. Исследование КТЛР СКМ	101
4.5. Исследование температуропроводности и термостойкости СКМ. Верификация модели	104
4.6. Выводы к Главе 4	107

Глава 5. Конструктивная схема высокотемпературного узла транспортировки газообразного теплоносителя в составе энергодвигательных установок	109
5.1. Физическая модель ЭВТИ	110
5.2. Результаты численного моделирования теплофизических характеристик ЭВТИ	112
5.3. Экспериментальное исследование теплофизических характеристик ЭВТИ. Верификация модели	117
5.4. Выводы к Главе 5	119
Основные выводы	121
Список литературы	124

Перечень сокращений

КР Комбинационное рассеяние света

КТЛР Коэффициент термического линейного расширения

РКТ Ракетно-космическая техника

СКМ Слоистый композиционный материал

ТЗП Теплозащитное покрытие

ТССД Теория сред с сохраняющимися дислокациями

ЭВТИ Экранно-вакуумная теплоизоляция

Введение

Актуальность темы исследования. Развитие и совершенствование ракетно-космической техники, а также энергоустановок наземного назначения в части создания изделий, узлов и агрегатов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенными показателями качества и надежности неразрывно связано с разработкой и исследованием новых материалов, обладающих необходимым для решения той или иной поставленной задачи набором физико-химических свойств. Значительное расширение масштабов космической деятельности, потребность в существенном повышении уровня энергообеспечения и усложнение задач, стоящих перед аэрокосмической и энергетической отраслями, обуславливают существенное возрастание требований, предъявляемых к применяемым материалам.

Современные материалы ракетно-космической техники, обладая малой плотностью, должны выдерживать экстремальные нагрузки, вызванные как ужесточением условий эксплуатации отдельных узлов летательного аппарата (высокие температуры, давление, вибрационные нагрузки и т. п.), так и воздействием всей совокупности факторов космического пространства на аппарат в целом (воздействие радиации, космической пыли, потоков атомарного кислорода, продуктов собственной внешней атмосферы космических аппаратов и т. п.).

Весь спектр сильных и зачастую резко меняющихся воздействий на конструкции и функциональные элементы оказывает существенное влияние на их структурные свойства и, как следствие, на надежность и ресурс энерго-двигательных установок различного назначения.

Необходимо отметить, что эффективность преобразования энергии возрастает с ростом температуры рабочего тела. Этим объясняется устойчивая тенденция к повышению температуры рабочего газа до 1 300 °С и выше в перспективных энергодвигательных установках космического и наземного назна-

чения, в особенности, использующих ядерную энергию (атомных установках, применяемых на борту космических аппаратов, атомных электростанциях, судах, подводных лодках и т. п.).

В этой связи на сегодняшний день все большую актуальность приобретает проблема разработки и исследования конструкционных и функциональных материалов, способных эксплуатироваться при столь высоких температурах и подходящих для применения в составе термонапряженных узлов высокомоощных энергетических установок космического и наземного назначения, таких как трубопроводы, турбонасосные агрегаты, камеры сгорания, сопла и т. п. Материалы, традиционно применяемые для нужд аэрокосмической и энергетической отраслей в недавнем прошлом (главным образом, металлические сплавы), уже не способны в полной мере отвечать новым требованиям.

Конструкционные материалы элементов турбонасосных агрегатов должны обладать высокотемпературной прочностью, виброустойчивостью, газоплотностью, устойчивостью к перепадам температур, трещиностойкостью, эрозивной и химической стойкостью. Функциональные материалы трубопроводов, в свою очередь, должны удовлетворять требованиям сверхнизкой теплопроводности, достаточной механической прочности и стойкости к термоудару при малых массогабаритных параметрах в условиях воздействия высоких температур.

Необходимость достижения столь сложного сочетания физико-химических, функциональных и эксплуатационных свойств материалов ставит задачу проектирования и разработки конструкционных и функциональных композитов с заданными характеристиками для нужд аэрокосмической и энергетической отраслей.

К числу наиболее перспективных следует отнести класс многофазных композиционных материалов со слоистой анизотропной структурой (СКМ). Правильный выбор составляющих фаз композита, его структурных параметров, технологии получения, а также методик исследования и прогнозирова-

ния его свойств и проведения испытаний, является ключом к решению задачи проектирования материала с наперед заданными свойствами.

Степень разработанности темы исследования. Работы по данной тематике в последние годы активно ведутся как отечественными, так и зарубежными научными группами. Тем не менее, основной акцент подавляющего большинства работ делается на исследовании свойств и характеристик полученных композитов, в то время как работ, направленных на прогнозирование и структурную оптимизацию термомеханических и теплофизических свойств, относительно немного. Кроме того, представленные модели не обладают достаточной степенью универсальности и носят феноменологический характер.

Цели и задачи диссертационной работы: Основной целью работы является разработка единого комплексного подхода к проектированию и созданию высокотемпературных СКМ с повышенными конструктивными, функциональными и эксплуатационными показателями для применения в условиях интенсивных и резко меняющихся тепловых воздействий в составе узлов энергетических и двигательных установок космического и наземного назначения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Обоснование выбора и адаптация физико-математической модели, позволяющей описывать закономерности протекания теплофизических и термомеханических процессов и явлений в структуре слоистых композитов, и проведение идентификации параметров модели на основе экспериментальных данных для расчета зависимостей основных величин, характеризующих указанные процессы, с необходимой степенью достоверности и точности. Выработка критериев оценки прочности и термостойкости разрабатываемого материала.

2. Создание численных алгоритмов и разработка программного комплекса, обеспечивающего автоматизацию вычислительного процесса при расчетах с использованием адаптированной физико-математической модели и отвечающего требованиям гибкости конфигурации, достаточного быстродействия,

эффективности и удобства пользовательского интерфейса.

3. Разработка алгоритма оптимизации структуры СКМ в рамках модели и определение оптимальных параметров композитов с наперед заданными свойствами посредством численного моделирования.

4. Разработка универсального многоэтапного технологического способа получения СКМ с требуемыми структурными параметрами.

5. Выбор системы составляющих компонентов, изготовление опытных образцов СКМ. Проведение серии экспериментальных исследований и испытаний теплофизических и термомеханических характеристик образцов полученного материала. Подтверждение корректности выбранных параметров технологического цикла. Сопоставление результатов экспериментальных исследований с результатами численного моделирования. Верификация использованной модели, анализ ее погрешностей и границ применимости.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что на основе адаптированных подходов и теоретических моделей разработан универсальный алгоритм прогнозирования свойств СКМ и технологический способ их получения. В ходе работы:

1. На основе градиентных теорий теплопроводности и термоупругости предложена универсальная модель для прогнозирования свойств СКМ, предназначенных для применения в условиях интенсивных и резко меняющихся тепловых воздействий, систематически учитывающая температурные зависимости теплофизических и механических характеристик составляющих компонентов. Формализована и проведена процедура идентификации параметров модели на основе массива экспериментальных данных. Посредством модели получены температурное распределение, а также картина напряженно-деформированного состояния в структуре СКМ в условиях интенсивного теплового воздействия.

2. Сформулирована математическая задача оптимизации структурных параметров СКМ с целью достижения требуемого набора физико-механи-

ческих характеристик конечного материала. Выявлен набор оптимальных структурных параметров СКМ на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$, использованный в дальнейшем в процессе реализации технологического способа получения материала.

3. Определен набор оптимальных параметров технологического режима получения СКМ на основе металл-керамической системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$. Получены опытные образцы указанного композита и посредством аттестации совокупности достигнутых физико-механических свойств доказано их соответствие прогнозируемым характеристикам.

4. Предложен способ аналитической оценки термостойкости СКМ, результаты которого подтверждены серией экспериментальных исследований ударного теплового воздействия на полученные опытные образцы.

5. Предложена конструктивная схема реализации высокотемпературного трубопровода для транспортировки газообразного теплоносителя, выполненного на основе слоистых металл-керамических структур и предназначенного для эксплуатации в составе энергетических и двигательных установок. Проведен расчет теплового режима трубопровода.

Достоверность полученных результатов подтверждена:

- 1) сопоставлением результатов численного моделирования с результатами экспериментальных исследований;
- 2) сопоставлением полученных результатов с данными, опубликованным другими исследователями и освещенными в литературных источниках;
- 3) соответствием метрологических характеристик использованного измерительного оборудования установленным государственным требованиям и стандартам, отраженным в сертификатах оборудования.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты, изложенные в диссертационной работе, могут быть использованы при проектировании и разработке деталей, узлов и агрегатов энергетических и двигательных установок с повышенными функциональными и эксплуатационными показателями.

телями, предназначенных для применения в условиях интенсивного теплового воздействия.

Разработанная физико-математическая модель в совокупности с предложенной процедурой оптимизации структурных параметров позволяет прогнозировать физико-механические свойства СКМ, а также многослойных функциональных (главным образом, теплозащитных) покрытий в условиях интенсивного теплового воздействия. Отработаны параметры технологического цикла получения СКМ металл-керамической системы Al_2O_3-Cr , допускающего размерное масштабирование и позволяющего получать конечные изделия сложной геометрической формы.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Физико-математическая модель и программный комплекс для расчета картины температурного распределения и напряженно-деформированного состояния СКМ в условиях интенсивного теплового воздействия, а также методика проведения процедуры идентификации параметров модели на основе массива экспериментальных данных.

2. Формулировка математической задачи оптимизации структурных параметров СКМ с целью достижения требуемого набора физико-механических свойств с учетом ограничений, накладываемых на значения функциональных характеристик конечного материала.

3. Аналитические соотношения, отражающие критерий прочности и оценку термостойкости СКМ.

4. Параметры технологического цикла получения слоистого металл-керамического композиционного материала на основе системы Al_2O_3-Cr , а также результаты экспериментальных исследований образцов, созданных в соответствии с оптимизированными режимами.

5. Конструктивная схема реализации высокотемпературного трубопровода, выполненного на основе слоистых композиционных структур и предназначенного для транспортировки газообразного теплоносителя в составе

современных энергетических и двигательных установок.

Аппробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях:

- ежегодных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых специалистов МИЭМ НИУ ВШЭ и ВШЭ (г. Москва, 2011, 2013–2015 гг.);
- 2-й Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для космической техники», МИЭМ (г. Москва, 2011 г.);
- XXII, XXIII, XXV Международных конференциях «Радиационная физика твердого тела» (г. Севастополь, 2012, 2013, 2015 гг.);
- научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника» (г. Судаку, 15–24 сентября 2012 г.).

Материалы диссертации были включены в отчетные материалы по государственным контрактам с Роскосмосом: СЧ НИР «Магистраль» (Нано) в части создания высокотемпературных СКМ (гос. контракт № 251-2128/12, Этапы 1–7, 2013–2015 гг.) и НИР Двигатель (Раздел «Материалы и топливо», 2014–2015 гг.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 13 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых журналах [1–4], 5 статей в сборниках трудов конференций [5–9], 4 тезиса докладов [10–13].

Личный вклад автора. Общая постановка задачи проектирования СКМ выполнена д.ф.-м.н. Бондаренко Г.Г. Детализация задачи в части ориентации на применение в составе узлов энергетических и двигательных установок космического назначения в условиях интенсивных тепловых воздействий проведена к.ф.-м.н. Ризахановым Р.Н.

Автором были определены пути решения задач, разработаны теоретические и расчетные модели, проведена верификация модели с использованием массива экспериментальных данных, определены конкретные прикладные задачи, обработаны и обобщены полученные результаты.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов и библиографии. Общий объем диссертации 137 страниц, из них 123 страницы текста, включая 49 рисунков, 16 таблиц. Библиография включает 106 наименования на 14 страницах.

Автор выражает благодарность к.т.н. А.А. Бармину и к.ф.-м.н. Р.Н. Ризаханову (Центр по применению нанотехнологий в космической энергетике и электроснабжении космических систем ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»), а также своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Г.Г. Бондаренко (Департамент электронной инженерии МИЭМ НИУ ВШЭ) за всестороннюю помощь и консультации, оказанные в процессе написания диссертационной работы.

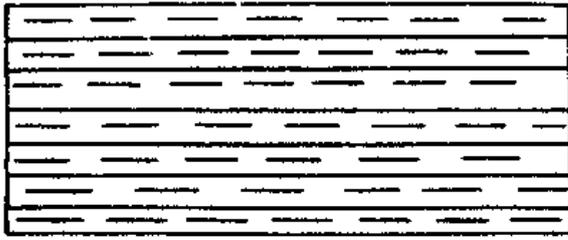
Глава 1. Современное состояние проблемы создания конструкционных и функциональных материалов для использования в термонагруженных узлах космической техники

Потребность авиационной и ракетно-космической техники в композиционных материалах непрерывно растет, что связано со всевозрастающими термическими и механическими нагрузками на элементы конструкций (теплозащитные покрытия, теплоизоляцию, уплотнения, технологическую оснастку и т. п.), требованиями повышения термостойкости, надежности, эффективности и увеличения ресурса летательных аппаратов. Материалы элементов конструкций должны обладать зачастую совокупностью свойств, не достижимых в существующих однофазных материалах. Для повышения термостойкости, прочности и стойкости в различных средах в огнеупорах, покрытиях, теплоизоляциях все более широко используются разнообразные композиционные материалы на основе керамической матрицы.

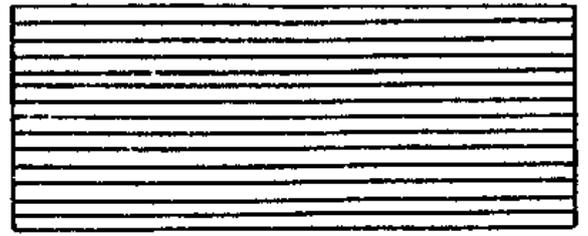
По способу армирования керамической матрицы металлическими включениями такие композиционные материалы делятся на три группы: дисперсно упрочненные, волокнистые, слоистые.

В данном обзоре рассмотрены только слоистые неабляционные композиционные материалы с рабочей температурой $1\,200 \div 2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

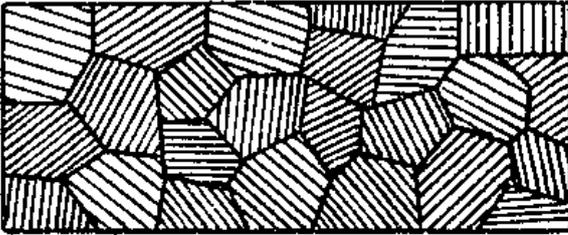
Слоистыми композитами называются системы, состоящие из набора чередующихся двумерных армирующих компонентов в виде листовых, пластинчатых и фольговых материалов, жестко связанных между собой по всей поверхности. Различные типы структур многослойных композитов представлены на Рис. 1.1.



(а). с равномерно чередующимися разнородными слоями



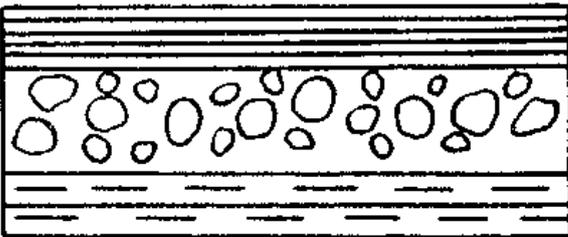
(б). из однородных слоев



(в). со слоистыми макрокристаллами



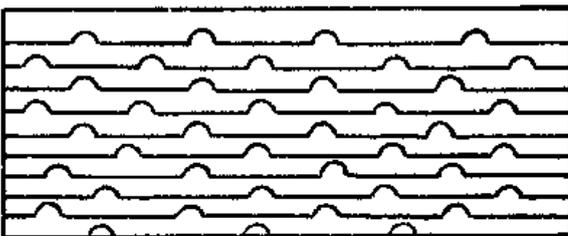
(г). с переменным химическим составом слоев по толщине изделия



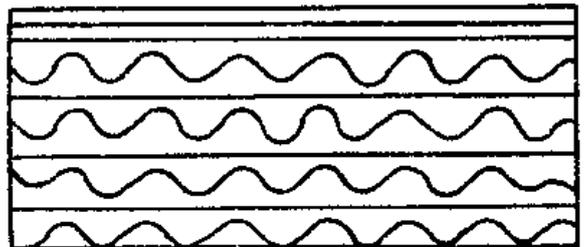
(д). со слоями различной плотности



(е). полученный направленной кристаллизацией



(ж). многослойная (многоэкранный) теплоизоляция



(з). сотовая конструкция

Рис. 1.1.

Основные типы многослойных композитов

Следует отметить, что во многих литературных источниках приводятся недостаточно полные и отрывочные сведения о слоистых композиционных материалах, как, например, в [14–19]. В данной главе предпринята попытка сбора и систематизации наиболее значимых результатов работ, как оте-

чественных, так и зарубежных, достигнутых в данной области. Кроме того, сформированы требования к характеристикам разрабатываемого материала при заданных условиях его эксплуатации.

1.1. Постановка задачи

Сформулируем алгоритм решения задачи проектирования композиционного материала с заданными физико-механическими свойствами.

1. Постановка задачи: формирование требований к материалу, выраженных в форме набора значений характеристик, которым должен удовлетворять разрабатываемый материал.

2. Выбор системы составляющих компонентов и типа структуры композита на основе результатов сравнительного анализа данных об особенностях физико-химического взаимодействия различных фаз между собой при рабочих условиях эксплуатации и сведений о влиянии типа структуры на конечные свойства материала.

3. Выбор наиболее подходящей (для решения поставленной задачи) физико-математической модели, способной с достаточной степенью достоверности и точности описывать поведение композиционного материала при заданных внешних условиях, а также прогнозировать изменение его теплофизических и термомеханических свойств. Адаптация и корректировка (например, введение дополнительных поправок) выбранной модели под конкретные условия решаемой задачи. Разработка программной реализации модели, представляющей удобный и эффективный способ проведения вычислений с минимальными временными и ресурсными затратами с возможностью варьирования входных параметров модели в достаточно широком диапазоне. Проведение численного моделирования физико-механических свойств материала при различных значениях входных параметров.

4. Определение оптимальных значений структурных параметров материала с использованием подходящих оптимизационных алгоритмов и резуль-

татов численного моделирования.

5. Выбор технологического способа получения материала и оптимизация параметров технологических циклов на основе экспериментальных, расчетных и литературных данных. Аттестация структурных характеристик полученных опытных образцов материала.

6. Сопоставление экспериментальных данных о конечных достигнутых физико-механических свойствах материала с прогнозируемыми характеристиками.

Требования к характеристикам разрабатываемого материала сведены в Таблицу 1.

Таблица 1.

Требования к характеристикам разрабатываемого композита

Рабочая температура T , К	1 500
Предел прочности при изгибе σ_B , МПа	не менее 150
Плотность ρ , кг/м ³	не более $4,8 \cdot 10^3$
Трещиностойкость K_{IC} , МПа \cdot м ^{1/2}	не менее 5
Теплопроводность λ , Вт/(м \cdot К)	не более 25
Стойкость к перепадам температуры ΔT , К	не менее 450

1.2. Многослойные композиты металл-оксид

Ряду высокотемпературных аппаратов необходима эффективная теплоизоляция с коэффициентом теплопроводности на уровне $1 \div 5$ Вт/(м \cdot К), работоспособная при температуре до $2\,000 \div 2\,500$ °С и выше в различных атмосферах: окислительной, восстановительной, а также в вакууме. К таким теплоизоляционным материалам предъявляются требования высокой прочности, эрозионной стойкости и термостойкости в высокоскоростных газовых потоках, ограниченного массоуноса.

Наиболее успешно перечисленным требованиям могли бы удовлетворять материалы на основе некоторых особотугоплавких оксидов, в первую очередь, на основе стабилизированного диоксида циркония, имеющего низкую теплопроводность (менее 2 Вт/(м \cdot К)) и высокую температуру плавления

(2710 °C). Существенным недостатком диоксида циркония, а в равной степени и некоторых других тугоплавких оксидов, также обладающих низкой теплопроводностью (HfO_2 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , ThO_2), являются низкие термостойкость и ударная вязкость.

Для повышения термостойкости оксидных керамик используют ряд методов [20]. Среди них наиболее перспективным является армирование матрицы металлическими включениями — порошковыми, волокнистыми и др.

Значительными преимуществами обладают композиционные материалы со слоистым армированием, обеспечивающим наибольшее увеличение термостойкости при введении соответствующим образом расположенной более пластичной металлической фазы.

Известные огнеупорные композиты, состоящие из слоев, содержащих частицы разных исходных веществ и отличающихся по размеру частиц, плотности, линейной усадке, коэффициенту теплового линейного расширения (КТЛР), изготавливают в таких условиях, чтобы разница в линейной усадке между слоями при обжиге не превышала 2 %, а разница КТЛР при рабочих температурах — 10 %.

Отмечается, однако, что если структура композита состоит из слоев толщиной не более $50 \div 100$ мкм, то в них могут быть реализованы условия релаксации, предотвращающие повреждение слоистого материала даже при значительной разнице в усадке и КТЛР вещества отдельных слоев. Установлено также, что это свойство в наибольшей степени реализуется в том случае, если между слоями создают надежную контактную связь.

Значительно более серьезной является проблема обеспечения при высокой температуре химико-физической совместимости тонких контактирующих металлических и оксидных слоев. При длительной эксплуатации металлооксидных слоистых композитов слои металла толщиной в десятки микрометров могут подвергнуться сильному окислению, а слои оксида — восстановлению, даже если макроскопически между этими веществами при данной тем-

пературе химическое взаимодействие отсутствует.

Сформулируем правила отбора, которыми следует руководствоваться при выборе системы фаз.

1. По химической совместимости. Для композитов с оксидным наполнителем в качестве металлической фазы рекомендуется применять металлы, сродство которых к кислороду ниже, чем у металла оксида, либо использовать металлы, образующие оксиды, изоморфные основному оксидному компоненту композита (например, как в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$).

2. По термомеханической совместимости. Рекомендуется обеспечить близость значений КТЛР контактирующих фаз.

3. По возможности образования прочной связи на границах фаз, которая может быть оценена по относительным величинам работы адгезии и когезии. Прочность образующихся на межфазных границах связей между атомами определяется типом взаимодействия. При физическом взаимодействии энергия связей оценивается единицами, а при химическом — десятками и сотнями кДж/моль. Поэтому по величине работы адгезии можно определить тип сил, характеризующих связь между фазами. В некоторых случаях прочная связь между слоями обеспечивается определенным химическим взаимодействием материалов слоев.

Таким образом, основными проблемами, связанными с созданием слоистых композиционных материалов, равно как и других видов, являются:

- предотвращение химического взаимодействия между контактирующими фазами при высоких температурах;
- обеспечение хорошей адгезиальной связи между этими фазами.

Минимальное химическое взаимодействие между фазами устанавливается в том случае, если они находятся в термодинамическом равновесии друг с другом, обладают минимальной взаимной растворимостью при соответствующих температурах, не изменяют своего состава и кристаллического строения в течение длительной выдержки при высоких температурах.

Достаточно полную информацию о взаимодействии компонентов композита можно получить на основе результатов термодинамического анализа взаимодействия в данной системе путем расчета изобарно-изотермических потенциалов возможных реакций.

Известные литературные данные об особенностях взаимодействия фаз в наиболее важных высокотемпературных системах металл-оксид сведены в Таблицу 2.

Таблица 2.

Особенности взаимодействия фаз в высокотемпературных системах
металл-оксид

Система	T , °C	Среда	Характер взаимодействия	Лит.
BeO–Cr	1 000 ÷ 1 200	—	В смеси порошков взаимодействуют с восстановлением BeO	[21]
BeO–Ni	1 000 ÷ 1 800	Нейтр., вакуум	Не взаимодействуют	[21]
BeO–Nb	1 090 ÷ 1 540	Вакуум	Не взаимодействуют Взаимодействуют слабо, происходит слипание образцов Взаимодействие идет по границам зерен оксида с образованием Nb ₂ O ₅ Взаимодействуют с образованием NbBe ₂	[21]
	1 400 ÷ 1 800	Нейтр.		
	1 800	То же		
BeO–Mo	1 800	Нейтр.	Не взаимодействуют Взаимодействуют с образованием бериллида молибдена	[21]
	1 700 ÷ 1 900	Вакуум		
BeO–Ta	—	—	Химическое взаимодействие термодинамически не осуществимо Не взаимодействуют Начинают взаимодействовать Взаимодействуют с образованием новой фазы	[22] [21]
	1 090 ÷ 1 540	Вакуум		
	1 600 1 700 ÷ 2 200	То же Вакуум		
Cr ₂ O ₃ –Cr	1 660 ¹	—	Имеют одну эвтектическую точку при 20 вес. % Cr (Рис. 1.2, а)	[23]
Cr ₂ O ₃ –Mo	1 860 ¹	—	Образуют простую эвтектику при 31 вес. % Mo. Химического взаимодействия нет, твердые растворы отсутствуют (Рис. 1.2, б)	[24, 25]
Cr ₂ O ₃ –W	2 000 ¹	—	Образуют простую эвтектику при 21 вес. % W. Химического взаимодействия нет, твердые растворы отсутствуют (Рис. 1.2, в)	[24, 25]

¹ Температура плавления эвтектики

Таблица 2. (Продолжение)

Система	$T, ^\circ\text{C}$	Среда	Характер взаимодействия	Лит.
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Ta}$	1 300 ÷ 1 400	—	Образуется фаза CrTaO_4 . Химическое взаимодействие идет через стадию окисления тантала до $\beta\text{--Ta}_2\text{O}_5$. Mo, Re и W быстро реагируют у поверхности расплава Cr_2O_3 . Образуют композиции эвтектического типа	[24, 26]
MgO--Ti	1 400 1 600 ÷ 1 800	— Нейтр.	Взаимодействуют слабо Происходит сильная коррозия окисла с образованием Mg_2TiO_4	[21]
MgO--Ni	1 400 ÷ 1 800 1 800	Нейтр. Гелий	Не взаимодействует Сильное взаимодействие, плавление переходного слоя	[21]
MgO--Zr	1 800 1 900 ÷ 2 000	Гелий Вакуум	Сильное взаимодействие Взаимодействуют с образованием новой фазы	[21]
MgO--Nb	1 600 1 400 1 800 1 900 ÷ 2 000	Гелий Нейтр. Нейтр. Вакуум	Не взаимодействуют Слабо взаимодействуют Взаимодействуют с образованием по границам зерен окисла Nb_2O_3 Взаимодействуют с образованием новой фазы	[21]
MgO--Mo	1 600 1 800 2 000	Вакуум Нейтр. Вакуум	Образуется серебристый налет на MgO Не взаимодействуют Образуется серебристый налет на MgO , взаимодействия твердых фаз нет	[21] [21] [27]
MgO--Ta	— > 1 600	— Вакуум	Химическое взаимодействие термодинамически не осуществимо Взаимодействуют с образованием новой фазы	[22] [21]
MgO--W	2 000	Вакуум	Взаимодействуют с частичным восстановлением MgO и слабым прилипанием образцов W быстро взаимодействует у поверхности расплава MgO , образуются композиции эвтектического типа	[21, 27] [26]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ti}$	1 600 700 ÷ 1 700	Нейтр. Вакуум	Взаимодействуют слабо с образованием TiO_2 Взаимодействуют с образованием твердых растворов	[21]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}$	1 200 ÷ 1 400	Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ni}$	1 400 ÷ 1 600 1 800	Нейтр. Гелий	Не взаимодействуют Взаимодействуют слабо	[21]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nb}$	1 090 ÷ 1 640 1 600 ÷ 1 800 2 080	Вакуум Нейтр. Вакуум	Не взаимодействуют Взаимодействуют слабо с образованием Nb_2O_5 Активное химическое взаимодействие	[21]

Таблица 2. (Продолжение)

Система	$T, ^\circ\text{C}$	Среда	Характер взаимодействия	Лит.
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Mo}$	2050^2	—	Образуют диаграмму с вырожденной монотектикой. Химического взаимодействия нет, полное отсутствие растворимости (Рис. 1.2, z)	[24]
	1 800	Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
	1 900	—	Прочность композита увеличивается с ростом температуры спекания	[21, 28]
	> 1 900	—	В вакууме взаимодействуют с образованием оксидов Mo и пор в металле	[28]
	2 080	Вакуум	Появляется жидкая фаза (расплав Al_2O_3), что сопровождается выделением газообразных продуктов, появлением макропор	[28]
		Вакуум	Взаимодействуют с образованием Al и MoO_3	[21]
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}$	—	—	Химическое взаимодействие термодинамически не осуществимо	[22]
	> 1 600	Вакуум	Взаимодействуют без касания, происходит разложение оксида	[21]
	2 080	Вакуум	Активное химическое взаимодействие с разложением Al_2O_3	[21]
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{W}$	—	—	Диффузии элементов не происходит	[28–30]
	1 600 ÷ 1 900	Вакуум	Не взаимодействуют	[27]
	> 1 900	Вакуум	Взаимодействуют с образованием оксидов и пор в металле	[27]
	2 080	Вакуум	Химическая реакция с образованием Al и WO_3	[21]
TiO_2-Ti	850 ÷ 1 800	Нейтр.	Взаимодействуют слабо с поверхностным обесцвечиванием оксида и взаимной диффузией TiO_2 и Ti	[21]
	1 800	Нейтр.	Взаимодействуют с образованием сильной коррозии оксида	
	1 600	Гелий	Взаимодействуют слабо	
TiO_2-Nb	1 600 ÷ 1 800	Нейтр.	Взаимодействуют с образованием коррозии оксида	[21]
	1 880	Вакуум	Активное химическое взаимодействие	
TiO_2-Mo	1 600 ÷ 1 800	Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
	1 880	Вакуум	Химическое взаимодействие с образованием MoO_3	
TiO_2-W	1 800	Вакуум	Химическое взаимодействие с образованием WO_3 и низших оксидов Ti	[21]
TiO_2-Ta	1 800	Вакуум	Сильное химическое взаимодействие с образованием оксидов Ti	[21]
TiO_2-Ni	1 450 ÷ 1 600	Гелий	Не взаимодействуют	[21]
ZrO_2-Ti	1 600	Нейтр.	Взаимодействуют слабо	[21]

² Температура плавления для Al_2O_3

Таблица 2. (Продолжение)

Система	$T, ^\circ\text{C}$	Среда	Характер взаимодействия	Лит.
$\text{ZrO}_2\text{--Ni}$	1 410 ÷ 1 600	Гелий	Не взаимодействуют	[21]
$\text{ZrO}_2\text{--Zr}$	1 600 ÷ 1 800	Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
$\text{ZrO}_2\text{--Mo}$	—	—	Взаимодействия и твердых растворов нет. В расплавах капли Mo располагаются в матрице ZrO_2 (Рис. 1.2, <i>d</i>)	[24]
	1 800	Нейтр.	Не взаимодействуют	[27]
	1 900	Вакуум	Начало взаимодействия, образуются оксиды Mo и поры в металле	[21]
	2 200	Вакуум	Легкое прилипание фаз	[21]
	2 200	Вакуум	Взаимодействия нет	[27]
	2 300	Вакуум	Разложение ZrO_2	[21]
$\text{ZrO}_2\text{--Ta}$	1 600	—	Начало взаимодействия	[21]
	1 800 ÷ 2 100	Вакуум	Взаимодействуют с образованием новой фазы	
$\text{ZrO}_2\text{--Ta}$ $\text{ZrO}_2\text{--Nb}$ $\text{ZrO}_2\text{--V}$	—	—	Фазы находятся в термодинамическом равновесии при высоких температурах и образуют простые квазибинарные твердые растворы	[25, 31]
$\text{ZrO}_2\text{--W}$	—	—	Образуют простую эвтектику при 13 вес. % W. Химического взаимодействия нет, присутствуют только две фазы: ZrO_2 и W. W не взаимодействует с Zr — возможным продуктом диссоциации ZrO_2 (Рис. 1.2, <i>e</i>)	[24, 25, 32]
	1 600	Вакуум	Появляется желтый налет	[21]
	1 900	Вакуум	Взаимодействуют с образованием оксидов и пор в металле	[21]
	2 000	Вакуум	Малые изменения	[27]
	> 2 000	Вакуум	Заметное разложение оксида	[27]
	1 900 ÷ 2 100	Вакуум	Образуется пористая структура	[27]
$(\text{ZrO}_2 + 9\% \text{Y}_2\text{O}_3)\text{--W}$	2 525	Нейтр.	При взаимодействии происходит слабое изменение окраски	[21]
$(\text{ZrO}_2 + 10\% \text{Y}_2\text{O}_3)\text{--W}$	—	—	Взаимодействия и дестабилизации нет (температура плавления образцов с 10 % W 2 470 °C)	[21]
$(\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3)\text{--}(60\% \text{Mo} + 40\% \text{Re})$	2 350	Вакуум	При взаимодействии происходит слабое изменение окраски	[21]
$(\text{HfO}_2 + 10 \text{ мол. \% Y}_2\text{O}_3)\text{--Ta}$	—	—	Химического взаимодействия нет. Образуется твердый раствор; имеется эвтектика при 20 вес. % Ta	[22]
$\text{HfO}_2\text{--Nb}$ $\text{HfO}_2\text{--Ta}$ $\text{HfO}_2\text{--V}$	—	—	Указанные фазы находятся в термодинамическом равновесии между собой при высоких температурах и образуют простые квазибинарные твердые растворы	[25, 31]
$\text{HfO}_2\text{--W}$ $\text{HfO}_2\text{--Re}$	2 350	Вакуум	Слабое изменение окраски	[21, 33]

Таблица 2. (Продолжение)

Система	T , °C	Среда	Характер взаимодействия	Лит.
ThO ₂ –Ti	1 800	Вакуум	Титан проникает по границам зерен, новой фазы не обнаружено	[21]
ThO ₂ –Nb	1 600	Нейтр.	Взаимодействуют слабо	[21]
	1 800	То же	Ниобий проникает по границам зерен, происходит коррозия оксида	
	2 100	Вакуум	Не взаимодействуют	
ThO ₂ –Mo	1 800	Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
	1 900 ÷ 2 300	Вакуум	Взаимодействуют слабо с образованием налетов, происходит прилипание образцов	
ThO ₂ –Ta	—	—	Химическое взаимодействие термодинамически не осуществимо	[22]
	1 900	Вакуум	Начало взаимодействия	[21]
ThO ₂ –W	2 200	Вакуум	Незначительное восстановление ThO ₂	[21]
	2 200 ÷ 2 300	Вакуум	Взаимодействуют слабо с восстановлением ThO ₂	
	2 300	То же	Происходит сильное прилипание образцов	
UO ₂ –Nb	2 500	Вакуум, Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
UO ₂ –Mo	2 620	Вакуум Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
UO ₂ –Ta	1 930	Вакуум Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
	2 150	Вакуум	Взаимодействуют с образованием темно-серой фазы из оксидов тантала, улетучивующихся при длительном нагреве	
UO ₂ –W	1 930 ÷ 2 760	Вакуум Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
MgO–HfC	2 000	Вакуум	Не взаимодействуют	[21]
MgO–TaC	2 200 ÷ 2 300	Вакуум	Не взаимодействуют	[21]
ZrO ₂ –HfC	2 000 ÷ 2 300	Вакуум	Не взаимодействуют	[21]
ZrO ₂ –TaC	2 300	—	Взаимодействуют с образованием новой фазы	[21]
ThO ₂ –HfC	1 930 ÷ 2 760	Вакуум Нейтр.	Не взаимодействуют	[21]
Y ₂ O ₃ –Ta	—	—	Не взаимодействуют	[22]
Y ₂ O ₃ –Cr	1 100	—	Начало взаимодействия	[34, 35]
	1 400	—	Взаимодействие полностью завершается с образованием YCrO ₃	[36]
Y ₂ O ₃ –W	2 100	—	При горячем прессовании образования новых фаз не обнаружено	[30, 34, 36]

В Таблице 3 даны ориентировочные величины максимальной допустимой рабочей температуры для оксидов, контактирующих с металлами и углеродом в течение $10 \div 100$ ч [37, 38].

Таблица 3.

Допустимая рабочая температура для оксидов, °С

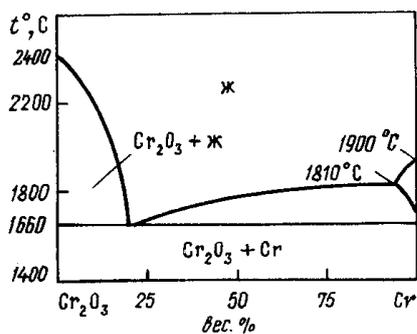
	Al ₂ O ₃	BeO	HfO ₂	MgO	SiO ₂	ThO ₂	TiO ₂	Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO·Al ₂ O ₃
W	1980	2100	2090	1980	1590	2290	1820	1980	1820	1900	1980
Mo	1890	1900	2150	1820	1480	2200	1820	1980	1820	2090	1980
Ta	1590	1590	1900	1820	1480	2200	1760	1900	1590	1900	1950
Nb	1820	1590	1590	1760	—	1760	1480	1700	1700	1590	1700
Cr	1300	1900	1900	1900	1480	1900	—	1900	1540	1900	1900
V	1700	1700	1700	1700	1480	1700	—	1700	1590	1700	1700
Ni	1590	1590	1700	—	—	1700	1590	—	—	1700	1590
C	1650	1980	1980	1650	1480	1590	1480	1980	—	1980	1590

В работах [38, 39] приведены сравнительные оценки степени взаимодействия материалов в инертной атмосфере при 1800 °С (Таблица 4). Металлы Mo, Ni с указанными в Таблице 4 оксидами не взаимодействуют.

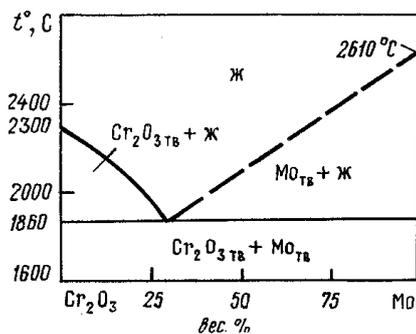
Таблица 4.

Степень взаимодействия оксидов в инертной атмосфере при 1800 °С. Принятые обозначения: *A* — отсутствие физического изменения на границе металл-керамика; *B* — разъедание по границам зерен и превращение оксидной фазы; *C* — незначительное корродирование оксида; *C'* — значительное корродирование оксида; *D* — образование новой фазы на границе металл-оксид

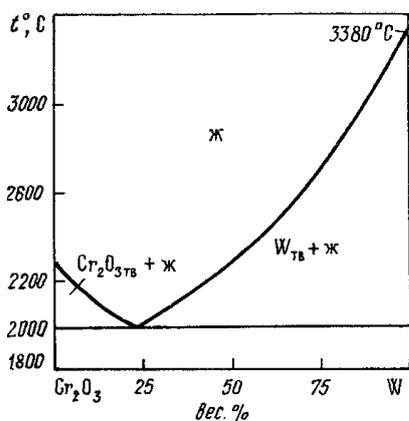
Оксид	Металл				
	Nb	Ti	Zr	Be	Si
Al ₂ O ₃	<i>A</i>	<i>BC'</i>	<i>BC'</i>	<i>BD</i>	<i>BD</i>
BeO	<i>BCD</i>	<i>BC'</i>	<i>B</i>	<i>AB</i>	<i>BC</i>
MgO	<i>AB</i>	<i>BC'C</i>	<i>B'</i>	<i>BD</i>	<i>D</i>
ThO ₂	<i>ABC</i>	<i>AB</i>	<i>AB</i>	<i>AC</i>	<i>BC</i>
TiO ₂	<i>AC</i>	<i>C'</i>	<i>C'</i>	<i>C</i>	—
ZrO ₂	<i>AC</i>	<i>AB</i>	<i>AB</i>	<i>AB</i>	<i>D</i>



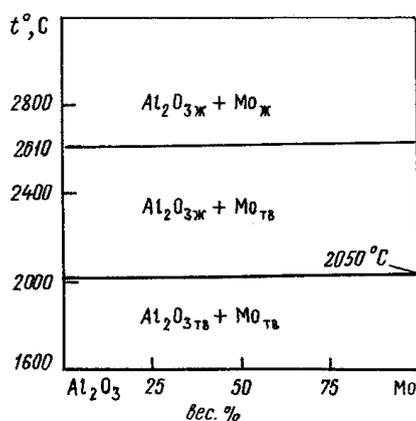
(а). Диаграмма состояния системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Cr}$



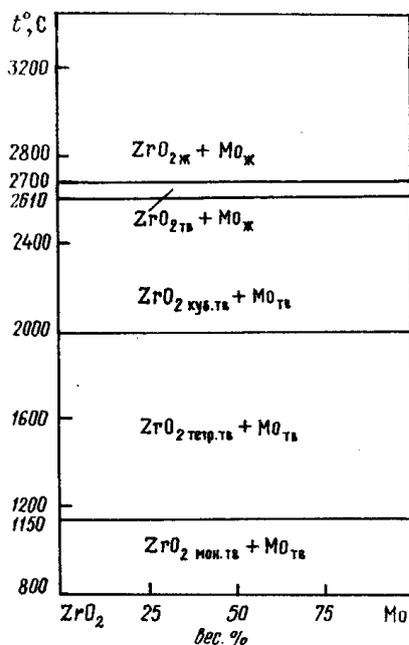
(б). Диаграмма состояния системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Mo}$



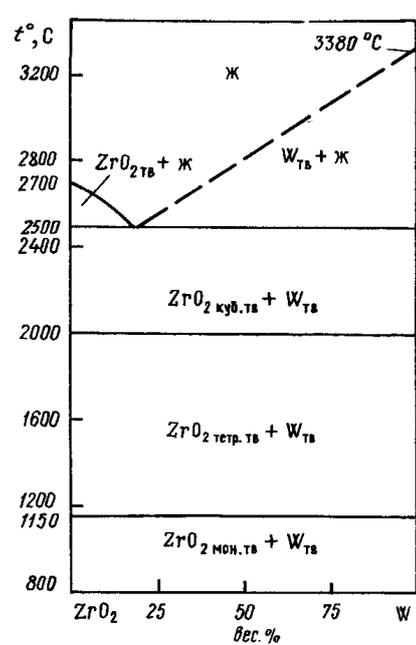
(в). Диаграмма состояния системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—W}$



(г). Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Mo}$



(д). Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{—Mo}$



(е). Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{—W}$

Рис. 1.2.

Диаграммы состояния некоторых систем

Анализ и систематизация данных о физико-химическом взаимодействии различных металл-керамических систем, приведенных в Таблицах 2–4, с учетом требований к разрабатываемому материалу (Таблица 1) и сформулированных выше правил отбора фаз композита позволили ограничить ряд подходящих металл-керамических систем, которые характеризуются малой разницей КТЛР, хорошей физико-химической совместимостью составляющих компонентов, достаточной стойкостью к окислению и способностью сохранять свои эксплуатационные показатели в рабочем температурном диапазоне. К их числу относится металл-керамическая система Al_2O_3-Cr , которая рассматривается в рамках настоящей работы.

1.3. Способы изготовления многослойных композитов металл-оксид

Методы изготовления многослойных композитов, содержащих чередующиеся или иным образом расположенные слои металла и керамики постоянного или ступенчато изменяющегося состава, весьма многочисленны. Их можно разделить на следующие группы:

- 1) прессование и спекание насыпных порошковых слоев;
- 2) формование и спекание порошковых пленок;
- 3) термокомпрессионная сварка металлических фольг и оксидных пластин;
- 4) нанесение оксида на металлические ленты;
- 5) направленная кристаллизация эвтектик.

1.3.1. Прессование и спекание насыпных порошковых слоев

Многослойные композиты этого типа могут быть образованы из чередующихся слоев металла и оксида, образующих квазиоднородную двухфазную систему, или с переменным, например, ступенчато изменяющимся составом

слоев, а также с различной их структурой. Способы обычного прессования и спекания заготовок многослойных металлокерамических изделий из порошков с дозированной засыпкой порошка в полость матрицы, подпрессовкой каждой из доз и последующим изостатическим холодным или горячим прессованием всего изделия наиболее распространены в технологии композитов [40].

Описан способ получения композита, состоящего из плотно соединенных слоев SiC и $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит) и предназначенного для изготовления защитных трубок для термопар с высокой прочностью и термостойкостью [41]. Композит получают прессованием порошковых смесей муллита и SiC с добавлением связки из $5 \div 30$ вес. % кремнийорганической смолы, с последующим обжигом композита при $1\,000 \div 1\,600$ °С в неокислительной атмосфере. Материал обладает электропроводностью слоя SiC и электроизоляционными свойствами муллита.

Разновидностью является способ, при котором с целью снижения деформации при термообработке и увеличения прочности диффузионного соединения слоев после холодного прессования металлического порошкового слоя его подвергают горячему прессованию до плотности $91 \div 98$ % от теоретической и шлифуют, после чего засыпают керамическим порошком.

Способ горячего прессования имеет ряд преимуществ перед обычным процессом спекания:

- температура спекания на 100 °С ниже;
- длительность спекания меньше почти в 10 раз;
- плотность может составить 99 % от теоретической.

Этот способ был применен для изготовления слоистых керамо-металлических композиций в МХТИ им. Д.И. Менделеева: были получены керметы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—W}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Cr}$ дисперсной и слоистой структуры при содержании металла $25 \div 30$ об. % [42].

Исследование показало (Таблица 5) превосходство прочностных свойств

слоистых керметов перед дисперсными, что является результатом повышения пластичности и более вязкого характера разрушения. Эти свойства крайне низки у чистой керамики и керметов с дисперсной структурой (при содержании металла менее 35 об. %), для которых особую опасность представляют ударные механические и термические нагрузки. Высокая прочность кермета со слоистой структурой по сравнению с прочностью кермета с дисперсной структурой объясняется тем, что:

- при разрушении слои металла препятствуют распространению трещин в сравнительно хрупкой керамической матрице;
- при появлении на пути трещины металлического слоя изменяется длина трещины.

Указанные факторы препятствует разрушению образца.

Таблица 5.

Сравнение свойств керметов Y_2O_3-Cr и Y_2O_3-W со слоистой и дисперсной структурами. Принятые обозначения: Π и γ — кажущиеся пористость и плотность соответственно; σ_B и σ_c — прочность при растяжении и сжатии соответственно; a — ударная вязкость; λ — коэффициент теплопроводности; ρ — удельное электрическое сопротивление

Материал	Π , %	γ , г/см ³	σ_B , МПа	σ_c , МПа	$a \cdot 10^2$, кДж/м ²	λ , Вт/(м · К)	$\rho \cdot 10^4$, Ом · м
Y_2O_3-Cr (дисперсный)	1,5	5,6	70 ÷ 100	40	1 ÷ 2	5,8	6
Y_2O_3-Cr (слоистый)	0,1	5,7	150 ÷ 200	120	5 ÷ 6	12,8	2
Y_2O_3-W (дисперсный)	7,5	7,8	120 ÷ 170	90	2 ÷ 3	13,9	9
Y_2O_3-W (слоистый)	2,6	8,2	190 ÷ 230	150	6 ÷ 8	17,4	5

Керметы со слоистой структурой имеют также более высокую теплопроводность и более низкие значения удельного электросопротивления, чем керметы с дисперсной структурой, что объясняется наличием непрерывной металлической сетки, образованной прослойками (свойства вдоль слоев).

Такая особенность свойственна, разумеется, лишь керметам, которые со-

стоят из хаотично направленных пачек слоистого строения (Рис. 1.3) [43]. Керметы со слоистыми пачками получают гидростатическим прессованием при комнатной температуре и удельном давлении 200 МПа с последующим горячим прессованием в графитовых пресс-формах при температуре спекания $1\,100 \div 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $8 \div 30\text{ МПа}$. В результате горячего прессования были получены слои Y_2O_3 толщиной $26 \div 32\text{ мкм}$ (исходная толщина 100 мкм) и слои Сг толщиной около 10 мкм (исходная толщина 40 мкм).

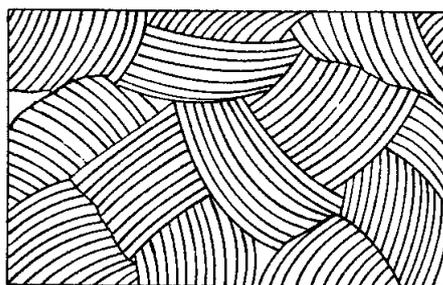


Рис. 1.3.
Микроструктура кермета $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Cr}$ слоистого строения

Способ спекания под давлением был применен для изготовления слоистого кермета $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Nb}$, отличающегося высокими теплопроводностью и термостойкостью [44]. Образцы данного кермета были спечены при температуре $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении прессования около 25 МПа в течение 20 мин. Выбор ниобия обусловлен приблизительно равными значениями его КТЛР и КТЛР Al_2O_3 .

На Рис. 1.4 представлена зависимость теплопроводности слоистого композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Nb}$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$ от доли толщины ниобия в направлении, нормальном к слоям. Значения термостойкости достигаются благодаря прочной связи между контактирующими фольгами и матрицей Al_2O_3 при спекании под давлением. Отмечается, что данный слоистый композит имеет высокую химическую стойкость, так как диффузия кислорода через ниобий незначительна.

Описана технология получения многослойных металлокерамических композиций, основанных на применении керметов, состоящих из частиц молибдена или вольфрама, диспергированных в керамическом твердом растворе

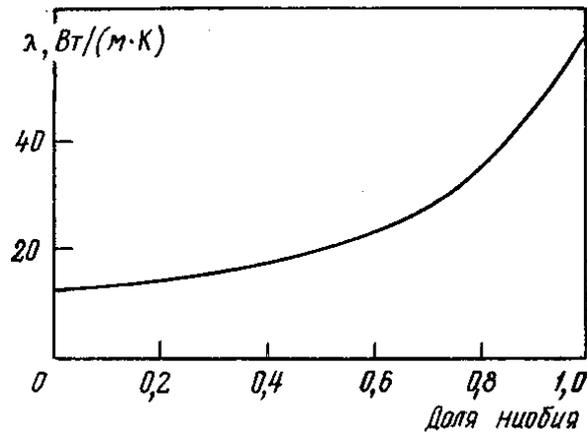


Рис. 1.4.

Расчетный коэффициент теплопроводности λ слоистого композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Nb}$ в зависимости от объемной доли ниобия

типа «сиалон» ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$) [45]. Эти композиты созданы, главным образом, как высокотемпературные огнеупорные покрытия на молибденовых или вольфрамовых подложках. Частицы тугоплавких металлов, введенные в керамический твердый раствор, увеличивают его адгезию к металлической подложке.

Применение «сиалона» обусловлено следующими его свойствами. Al_2O_3 и Si_3N_4 образуют стабильный твердый раствор, и в этом состоянии Si_3N_4 не взаимодействует с Mo или W (не образует силициды); в то же время Si_3N_4 значительно улучшает термостойкость Al_2O_3 , который обеспечивает высокую стойкость к окислению керамического твердого раствора. Такой раствор сохраняет кристаллическую структуру нитрида кремния, и поэтому кермет имеет высокое сопротивление абразивному износу и прочность при высоких температурах. Наилучшими качествами обладает тройной твердый раствор Al_2O_3 , Si_3N_4 и AlN, который, будучи наполнен частицами тугоплавкого металла (Mo или W), обладает исключительно прочной связью, сцеплением с этими металлами и наряду с тем высокой стойкостью к окислению, абразивному или эрозионному износу, твердостью, превосходящей твердость WC и др.

Отмечается, что, хотя такие керметы были созданы как высокотемпера-

турные электроизоляторы, они могут быть использованы при изготовлении лопаток турбин, в теплозащите спускаемых космических аппаратов и т. п.

В качестве металлических частиц, диспергированных в керамических твердых растворах, применяются Mo и W, поскольку КТЛР этих элементов и твердых растворов очень близки; могут применяться также Ta и Nb. В качестве оксидных компонентов кермета, помимо Al_2O_3 , могут выступать Y_2O_3 и Cr_2O_3 .

Керамические твердые растворы типа «сиалон» могут быть получены спеканием порошков Si_3N_4 , Al_2O_3 и AlN при температуре от 1700 до 2000 °C методом горячего прессования при давлении 7 ÷ 35 МПа в течение 10 ÷ 60 мин. Перед горячим прессованием в шихту кермета вводят частицы Mo или W диаметром 25 ÷ 250 мкм. Доля металлических частиц в смеси может быть различной. Чем больше металлических частиц, тем лучше механические свойства кермета и его адгезия к металлической подложке. Обычно в кермете применяют 15 ÷ 30 об. % металлических частиц. В качестве связки к металлическим частицам добавляют 1 ÷ 10 об. % парафина, воска или поливинилового спирта.

Керметы, полученные указанным способом, имели высокую микротвердость порядка 10 ÷ 20 ГПа. Значения прочности на разрыв лежало в диапазоне $\sigma_B = 140 \div 1050$ МПа.

На Рис. 1.5 показаны многослойные керметы, полученные из смеси 30 об. % Mo размером 25 мкм и 70 об. % керамической смеси (33 мол. % Al_2O_3 , 1 мол. % Y_2O_3 , 33 мол. % Si_3N_4 и 33 мол. % AlN) с размером частиц менее 25 мкм. Эта смесь была помещена на молибденовую подложку, на которую был положен слой из чистого керамического порошка, и весь пакет был подвергнут горячему прессованию при температуре 1800 °C и давлении 28 МПа в течение 15 мин.

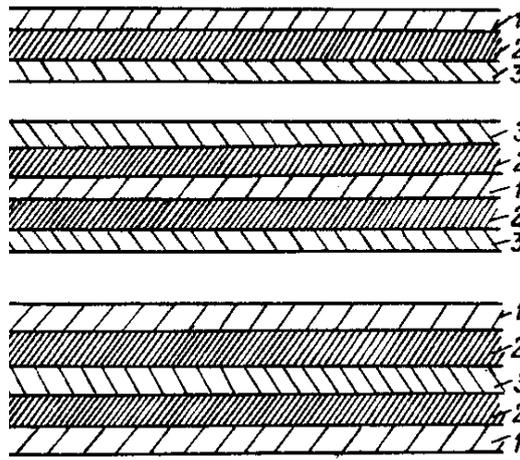


Рис. 1.5.

Строение многослойных композитов: 1 — керамика; 2 — кермет; 3 — молибден

1.3.2. Прессование и спекание порошковых пленок

Чередующиеся системы получают путем прессования предварительно формованных (литьем, прокаткой или экструзией) пластифицированных порошковых пленок или слоев с последующим их спеканием.

Этот способ применяется, в частности, для изготовления слоистых ферритовых изделий путем предварительного приготовления слоев из проводящей пасты и слоев из ферритового шликера, из которых затем собирают матрицу, прессуют и обжигают.

С целью обеспечения прочного сцепления проводников с ферритом, упрощения технологического процесса и повышения качества слоистых ферритовых изделий предложено использование единого связующего вещества при приготовлении проводящей пасты и ферритового шликера. В качестве связки используют 10 ÷ 15 % водный раствор поливинилового спирта, пластифицированного глицерином. Слои получают толщиной 4 ÷ 150 мкм [46].

Представляет интерес слоистая металлокерамическая футеровка со ступенчато изменяющимся составом [47]. Она состоит из двух поверхностных керамических слоев (Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 и др.), пористого слоя толщиной 1,25 мм (из полых керамических сфер) и более плотного, стойкого к окислению при

высоких температурах слоя такой же толщины. Под ним расположен металлический слой из хромистого сплава толщиной не менее 0,25 мм, способный соединяться с металлической подложкой, и от 2-х до 5-и промежуточных слоев из металлокерамических смесей. Последние смягчают внутренние напряжения, которые возникают при соединении достаточно толстых керамических и металлических слоев вследствие разницы в КТЛР.

Промежуточный слой, примыкающий к керамическому, имеет наибольшее содержание керамической составляющей. Последовательный переход к другим промежуточным слоям сопровождается постепенным нарастанием содержания металла и, соответственно, уменьшением содержания керамики. В Таблице 6 приведено описание состава слоев многослойного композита. Футеровка выдерживала рабочую температуру до 1 650 °С.

Для изготовления композита предварительно получают слой толщиной более 1,25 мм из керамических частиц со связкой в виде пасты. В качестве связки применяют коллоидальный SiO_2 (примерно 3 вес. %). Керамические слои увлажняют водой до пастообразной консистенции, и пасту распыляют равномерно до требуемой толщины. Затем формируют промежуточный оксидно-металлический слой толщиной 0,25 ÷ 0,5 мм и накладывают его на предыдущий, после чего формируют и накладывают второй промежуточный слой и т. д. Отдельно формируют металлический (хромсодержащий) слой толщиной более 0,25 мм и накладывают его на предыдущие слои. Кроме того, в состав металлического слоя входит припой, содержащий Si, В или Р. Полученный слоистый пакет подвергают медленной сушке под давлением более 17,5 МПа при температуре 125 °С, помещают на металлическую подложку, к которой композит должен быть присоединен, и подвергают прессованию и нагреву в печи в защитной атмосфере для спекания при температуре 1 100 ÷ 1 225 °С.

Предложена многослойная металлокерамика на основе корунда и сплава Ni—Al [48]. Нижний слой содержит только керамическую фазу, промежу-

Ступенчато изменяющийся состав слоев многослойного
металлокерамического композита

Слой №	Состав слоя, вес. %
1	$47 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (полые сферы) + $47 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1 \text{ SiO}_2$
2	$94 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1 \text{ SiO}_2$
3	$39 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1 \text{ SiO}_2 + 27.5(80 \text{ Ni} + 20 \text{ Cr}) + 27.5 \text{ NiCrSi}$
4	$28 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1 \text{ SiO}_2 + 33(80 \text{ Ni} + 20 \text{ Cr}) + 33 \text{ NiCrSi}$
5	$19 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1 \text{ SiO}_2 + 37.5(80 \text{ Ni} + 20 \text{ Cr}) + 37.5 \text{ NiCrSi}$
6	$9 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1 \text{ SiO}_2 + 42.5(80 \text{ Ni} + 20 \text{ Cr}) + 42.5 \text{ NiCrSi}$
7	$5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 1 \text{ SiO}_2 + 44.5(80 \text{ Ni} + 20 \text{ Cr}) + 44.5 \text{ NiCrSi}$
8	$50(80 \text{ Ni} + 20 \text{ Cr}) + 50 \text{ NiCrAl}$

точные слои — керамическую фазу и сплав Ni—Al, причем весовое соотношение керамической фазы и сплава уменьшается по мере удаления от нижнего слоя. Верхний слой состоит только из сплава. Кермет данного типа получают укладкой слоев на графитовой подставке и прессованием пакета. Испытания на термостойкость проводились по циклу, состоящему из нагрева образца до 1 000 °С и последующего охлаждения в воздушной среде при нормальных условиях, и показали, что данный кермет обладает в 40 раз большей стойкостью к воздействию термоциклических нагрузок по сравнению со стойкостью чистой керамики, входящей в состав кермета.

Ступенчатый слоистый композит (TiB₂—Ti)—Ti, обладающий высоким сопротивлением к термоудару, описан в работе [49]. Наружный, воспринимающий термоудар слой, содержит 25 ÷ 60 вес. % (TiB₂—Ti), оставшаяся доля приходится на Ti. Задняя облицовка выполнена полностью из Ti. Композит получают горячим прессованием смеси порошков TiB₂ и Ti.

Большое внимание уделяется созданию прочной связи между слоями. Это достигается различными способами, например, обеспечением определенного химического взаимодействия материалов слоев. В работе [50] описан композит, состоящий из керамических слоев Al₂O₃ и металлических слоев, образованных из порошков Mo или W и 5 ÷ 40 вес. % V₂O₃. Способность полуто-

раокиси ванадия образовывать при высоких температурах твердые растворы с Al_2O_3 , а также синхронная усадка предложенной композиции с высокоглиноземистой керамикой обуславливает высокую адгезию металлического слоя к керамике (примерно 50–70 МПа).

Для изготовления композита смеси порошков Mo или W с V_2O_3 пластифицируют органической связкой и наносят на сырые керамические листы, после чего последние собирают в пакет, спрессовывают и обжигают в защитной или восстановительной среде при температуре $1\,500 \div 1\,800^\circ\text{C}$.

1.3.3. Термокомпрессионная сварка металлических фольг и оксидных пластин

Известны многослойные металлооксидные композиты, состоящие из металлических фольг (Cu, Al, Ni) толщиной $30 \div 100$ мкм, соединенных термокомпрессионной сваркой с предварительно спеченными пластинками оксида алюминия толщиной $0,5 \div 2$ мм [51].

Для повышения адгезии металлов к керамическим пластинам поверхность последних покрывали слоем титана, получаемого из расплава солей щелочных хлоридов. Чередованием слоев металлизированной керамики со слоями фольги собирались пакеты, которые затем нагревались под нагрузкой в вакуумной печи. Кермет $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ получали термокомпрессионной сваркой при температуре $1\,090 \div 1\,120^\circ\text{C}$, давлении $1,5 \div 24$ МПа и времени выдержки $10 \div 30$ мин. При нагревании образцов медная фольга плавилась и взаимодействовала со слоем титана с образованием интерметаллида меди, что способствовало образованию прочной связи между керамическими пластинами и слоями металла. Такой композит имеет более высокую ударную вязкость по сравнению с ударной вязкостью чистого оксида. Недостатками композита, помимо сравнительно невысокой рабочей температуры и трудоемкости изготовления, являются большая толщина оксидных пластин и, как следствие, ограниченная термостойкость, невозможность изготовления фа-

сонных огнеупоров.

Таковыми же недостатками обладает и ряд других слоистых композитов, состоящих из предварительно спеченных слоев керамики и металлических слоев [52], либо из металлических фольг Mo, W, Nb и «сиалона» [45], соединяемых термокомпрессионной сваркой.

В работе [52] предложен способ получения многослойного кермета методом гидропрессования пакета из вакуумированных металлокерамических и керамических слоев со степенью деформации $30 \div 90$ %. После проведения гидропрессования в холодном состоянии осуществляется нагрев, обеспечивающий диффузию компонентов материала.

В ряде опубликованных работ исследована прочность керметов, полученных диффузионной сваркой. Испытаны на изгиб слоистые композиты Al_2O_3-Nb и Si_3N_4-Zr [53, 54].

Композит Al_2O_3-Nb сваривался из пластин поликристаллического Al_2O_3 толщиной 1 мм через фольгу высокочистого Nb толщиной 0,1 мм в высоком вакууме ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Па) при индукционном нагреве до $1400^\circ C$. Слои горячепрессованного Si_3N_4 сваривались через фольгу Zr толщиной 0,5 мм при $1300^\circ C$. Al_2O_3-Nb характеризуется отсутствием четко выраженного реактивного взаимодействия фаз при температурах диффузионной сварки, в Si_3N_4-Zr такое взаимодействие имеет место.

Типичным для системы Al_2O_3-Nb является отсутствие промежуточных слоев между металлом и керамикой. Компоненты системы характеризуются химической совместимостью и благоприятным сочетанием КТЛР. Соединение Si_3N_4-Zr , напротив, имеет промежуточные реактивные слои.

Температура диффузионной сварки для Al_2O_3-Nb варьировалась в диапазоне $1300 \div 2000^\circ C$, время выдержки — $0,1 \div 20$ ч, давление — $5 \div 30$ МПа.

Из Рис. 1.6 видно, что при температуре испытаний выше $1300^\circ C$ композит обладает большей прочностью, чем керамика. Результаты металлографического исследования позволили установить, что разрушение образцов компо-

зита при температуре 1500 °С происходит исключительно по границе между слоями Al_2O_3 и Nb, в то время как разрыв образцов при температуре выше 1500 °С происходит в слое керамики вблизи граничной поверхности.

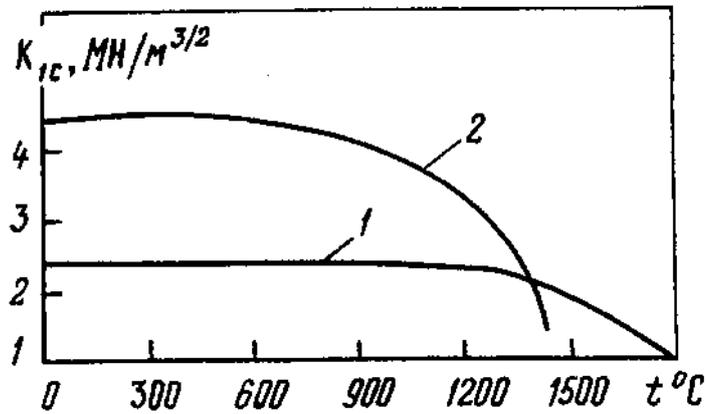


Рис. 1.6.

Зависимость сопротивления разрушению K_{1C} от температуры испытаний t при изгибе композита Al_2O_3 —Nb (кривая 1) и керамики Al_2O_3 (кривая 2)

Исследования показали, что сопротивление разрушению связи между слоями Nb и Al_2O_3 увеличивается с ростом температуры сварки до 2000 °С, в то время как при температурах сварки ниже 1300 ÷ 1350 °С связь между слоями практически не образуется. Прочность слоистого соединения возрастает также с увеличением времени сварки, но уже по истечении одной минуты выдержки при температуре сварки сопротивление разрыву достигает 1,5 МН/м^{3/2}. Исследование влияния величины прижимного давления сварки показало, что при давлении менее 4,9 МПа соединение слоев не происходит, в то время как превышение давления в 30 МПа приводит к существенной деформации ниобия, а также повреждению керамики Al_2O_3 .

Исследование сварки других пакетов керамика — металл показало, в частности, что Mo не образует соединения с 99,7 % Al_2O_3 в высоком вакууме. Также не происходит соединения Al_2O_3 со сплавом Nb—Mo при содержании в сплаве более 20 вес. % Mo.

1.3.4. Нанесение оксида на металлические ленты

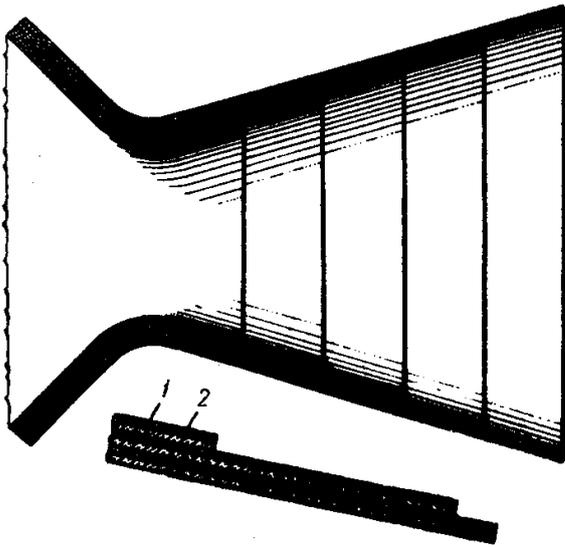
В литературе сообщается о слоистых металлооксидных композитах, в которых оксидные слои толщиной $0,05 \div 2$ мкм осаждаются на движущуюся над испарителем медную или алюминиевую ленту толщиной $7 \div 10$ мкм. Испарение осуществляют одновременно из нескольких источников, при этом получают многослойное покрытие. Ленту с покрытием сворачивают в рулон, помещают в стальную обойму и подвергают экструзии (при нагреве), а затем диффузионному отжигу. В результате получают композиты с мелкозернистой спиральной структурой, обладающие высокой прочностью и вязкостью [55].

Недостатком композитов этого типа является малая толщина оксидного слоя по сравнению с металлическим, что снижает его огнеупорные и теплоизолирующие свойства.

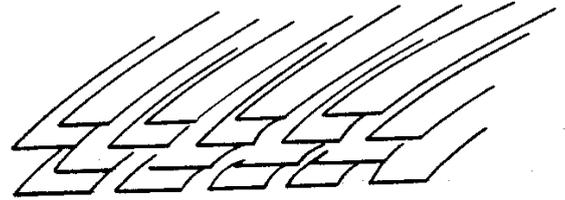
Примером использования этого композита может служить конструкция сопла ракетного двигателя (Рис. 1.7, а) [56]. Металлические гильзы позволяют выдержать нагрузку от давления газа. Неметаллические слои (например, керамические) выполняют функцию теплоизоляции и создают необходимое дистанцирование металлических гильз друг относительно друга. Набор очень тонких металлических гильз получают путем их вальцовки (обжимки) на токарном станке и нанесения на каждую гильзу керамического покрытия. Затем на полученной гильзе обжимается следующая металлическая гильза, на которую снова наносится керамическое покрытие и т. д.

Каждый слой сформован по контуру сопла, поэтому даже в случае выгорания внутренних слоев в процессе эксплуатации основная форма сопла не изменится.

К этому же классу следует отнести и композиты с керамическими лентами (SiC , B_4C и др.), которые изготавливают путем химического газофазного осаждения керамики на соответствующую подложку (Рис. 1.7, б) [57].



(а). Конструкция сопла с многослойной облицовкой из металлических гильз (1) и керамических слоев (2)



(б). Типичное расположение армирующих лент в композите [56]

Рис. 1.7.

1.3.5. Направленная кристаллизация слоистых эвтектик

Интерес к композиционным материалам на основе эвтектик металл-оксидных систем, в том числе слоистых эвтектик, образующихся методом направленной кристаллизации, обусловлен их существенно более высокой устойчивостью к окислению по сравнению с керметами того же состава, полученными спеканием.

Дано обстоятельное описание свойств эвтектических жаропрочных сплавов, полученных направленной кристаллизацией, в том числе эвтектик пластинчатого строения [58]. Приводятся также сведения о слоистых эвтектиках $\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ni}$, $\text{Al}-\text{CuAl}_2$, $\text{Cu}-\text{Cr}$ и др., но основное внимание уделено эвтектикам на основе никеля и кобальта (никелевые сплавы с направленной структурой: $\text{Ni}-\text{NiBe}$, $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{Nb}$, $\text{Ni}-\text{Cr}$, $\text{Ni}-\text{NiMo}$, $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{Ti}$, $\text{Ni}-\text{W}$ и др.; кобальтовые сплавы с направленной структурой: $\text{Co}-\text{CoAl}$, $\text{Co}-\text{CoBe}$, $\text{Co}-\text{Co}_3\text{Nb}$, $\text{Co}-\text{Co}_2\text{Ta}$, $\text{Co}-\text{Co}_7\text{W}_6$, $\text{Co}-\text{TiC}$ и др.). Подробно рассмотрена пластинчатая микроструктура $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$. Описаны условия получения направленной

структуры (отношение градиента температуры к скорости кристаллизации и др.) [58].

Для получения направленных эвтектик применяют, главным образом, метод Бриджмена и метод зонной плавки.

В ряде работ изучены механические свойства эвтектик пластинчатого строения и, в частности, особенности упрочнения таких композиционных материалов.

Наличие жесткой, армирующей фазы, направленно расположенной внутри пластинчатой матрицы, позволяет рассчитывать прочность эвтектик с пластинчатым строением на основе правила смеси. Установлено, что эти эвтектики упрочняются по мере уменьшения расстояния между пластинами.

Например, при уменьшении расстояния между пластинами в эвтектике $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$ в пять раз прочность на растяжение при температуре 1093°C удваивается.

Эвтектические композиции благодаря хорошей связи между высокомодульными упрочняющими фазами и матрице обладают стабильным и высоким пределом текучести, что способствует созданию материалов с высоким сопротивлением усталости. Возникшие в композите трещины, распространяясь, могут быть остановлены или отведены путем нарушения связи на границе между поверхностями или в результате продольного раскалывания упрочняющей фазы. Классический пример возникновения таких трещин в микроструктуре образца эвтектики $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$, подвергнутой циклической нагрузке ± 930 МПа, описан в работе [58].

Как показано в работе [59], начало заметного окисления плавленной эвтектики в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{W}$ (21 вес. % W) наблюдалось при 860°C , что на 260°C выше соответствующего значения температуры для образцов, полученных спеканием. Меньшая стойкость к окислению спеченных образцов объясняется характерным для них более легким доступом кислорода к металлу.

В работе [60] показано, что одним из преимуществ волокнистых и слоистых

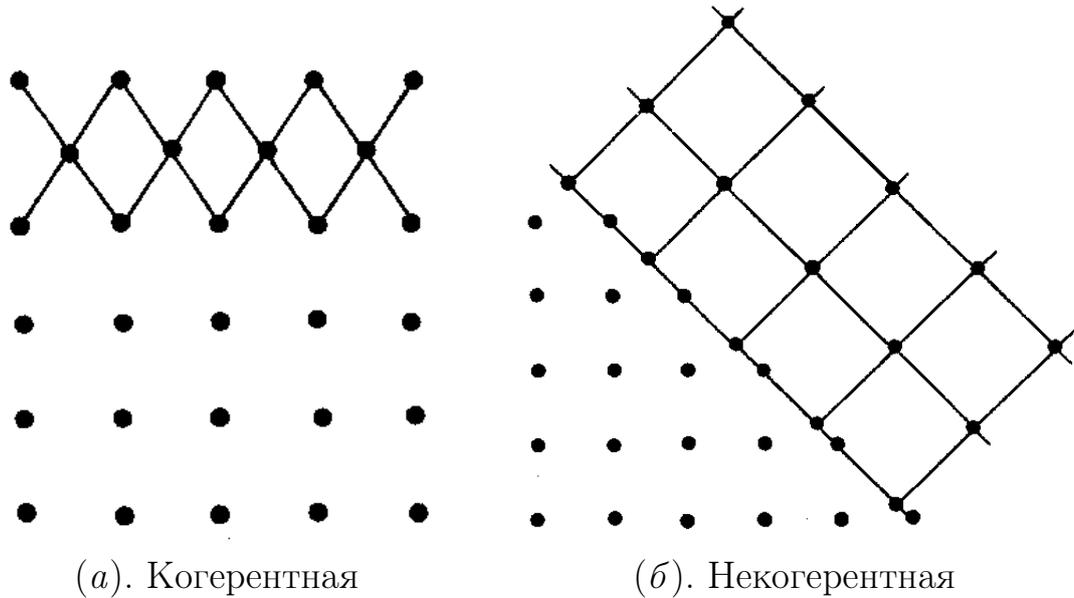


Рис. 1.8.

Границы «матрица-включение» волокнистых и слоистых композитов,
получаемых методом направленной кристаллизации

стных композитов, получаемых методом направленной кристаллизации, является наличие в них когерентной или полукogerентной границы матрица-включение с сильной относительной связью, что является необходимым условием для плавного перехода напряжений от матрицы к включению (Рис. 1.8).

При направленной кристаллизации, в процессе которой расплав эвтектического состава отверждается путем отвода тепла в одном направлении, могут быть получены различные двухфазные морфологии с параллельно уложенными слоями либо волокнами, уложенными в матрице. Тип морфологии зависит от параметров процесса: градиента температуры у фронтальной поверхности отверждения, скорости отверждения и др. (Рис. 1.9, а) [60].

Образование двух фаз α и β со слоистой морфологией при направленном отверждении эвтектики схематично показано на Рис. 1.9, б. Фронт кристаллизации (отверждения) перпендикулярен направлению роста (обозначено стрелкой).

При реализации однонаправленного теплового потока, например, при извлечении сплава из вертикальной печи, образуется поверхность «жидкость-

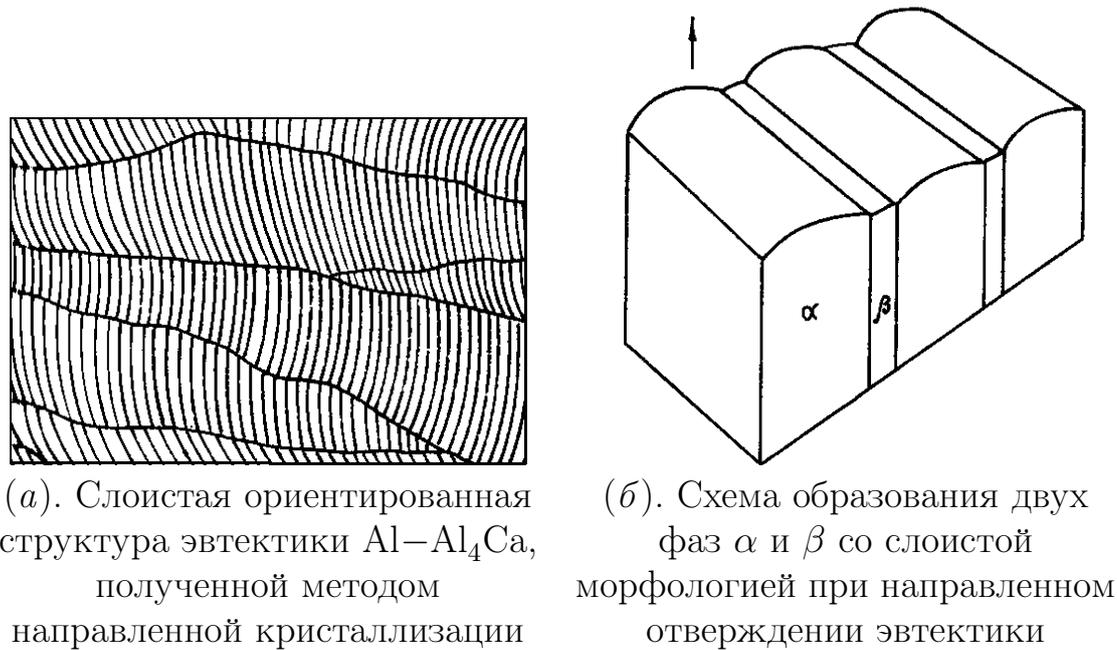


Рис. 1.9.

твердое тело», перпендикулярная направлению отвода тепла, которая движется через всю длину отливки. Образующиеся на поверхности и движущиеся за фронтом кристаллизации две фазы α и β обуславливают создание слоистой структуры, ориентированной вдоль направления отвода тепла. Такие слои в большинстве случаев содержат дефекты.

Установлено, что системы, содержащие более 30 об. % выделившейся фазы, дают слоистую структуру, а при содержании этой фазы 30 об. % образуется волокнистая структура. Указывается [31], что толщина пластинчатых фаз в эвтектических сплавах, полученных кристаллизацией со скоростями, соответствующими охлаждению отливок в металлической форме ($20 \div 200$ град/с), колеблется в пределах $0,1 \div 1$ мм. При такой малой толщине кристаллы практически не содержат дефектов строения, и по этой причине значение прочности достигает половины теоретического значения.

Анализ литературных данных о физико-механических свойствах композитов на основе металл-керамических систем с различными типами структуры показал, что многослойная (включающая не менее 4 слоев) анизотропная структура с характерными толщинами слоев, не превышающими 100 мкм,

обеспечивает материалу бóльшую трещиностойкость, пластичность, конструкционную прочность и стойкость к температурным перепадам.

Обзор технологических решений получения металл-керамических СКМ позволил аргументировать выбор метода шликерного пленочного литья, отличающегося высокой степенью универсальности в части создания изделий различных размеров и сложных геометрических форм, хорошей воспроизводимостью результатов, контролируемостью структурных параметров, относительной простоте технической реализации и высокой производительностью.

1.4. Анализ напряженно-деформированного состояния СКМ

Решение задачи проектирования и получения СКМ специального назначения требует не только экспериментального, но и теоретического исследования на основе предварительного моделирования. При этом проводится анализ напряженно-деформированного состояния СКМ с привлечением механики деформированных твердых тел, изучаются зависимости возникающих напряжений от геометрических и физико-механических характеристик отдельных слоев слоистой системы.

Классические модели теории упругости, а также методы механики композитов не позволяют реалистично описывать эффективные механические и физические свойства композиционных материалов при характерном размере областей структурирования порядка нескольких мкм и меньше, когда плотность внутренних границ в исследуемом материале весьма высока. Применение градиентных теорий к подобным задачам представляется наиболее перспективным, поскольку градиентные («моментные») взаимодействия обеспечивают бóльшую гладкость сопряжения на границах контакта фаз. Градиентная постановка является наиболее естественной для подобных задач, поскольку описывает локализованные около границ раздела фаз (компонент композита) поля напряжений, характеризуемые масштабным параметром, имеющим смысл протяженности указанных локальных взаимодействий. Градиентные

эффекты становятся существенными при уточнении полей напряжений в составных слоистых системах, что важно для оценки прочности и объяснения экспериментально обнаруженных особенностей различного рода разрушений СКМ.

Модели градиентной теории упругости исследуются более 40 лет в работах российских и зарубежных авторов [61–71]. Существующие градиентные теории подразделяются на две группы.

В первую группу входят теории Тупина, Аэро-Кувшинского и Джеремилло. Они характеризуются тем, что построены на основе классической кинематической модели — каждой точке среды эти теории приписывают три степени свободы — компоненты вектора перемещений. Соответственно, в этих теориях существует три уравнения равновесия. Теория Тупина является наиболее общей теорией первой группы и содержит теории Аэро-Кувшинского и Джеремилло как свои частные случаи.

Вторая группа (теории Миндлина, Коссера, Айфантиса и сред с сохраняющимися дислокациями (ТССД)) характеризуется тем, что данные теории построены на основе неклассической кинематической модели. Каждой точке среды эти теории приписывают дополнительные степени свободы: в теории Коссера — три компоненты псевдовектора свободных поворотов, в теории Айфантиса — шесть компонент свободных деформаций, а в теории Миндлина и в теории ТССД — три компоненты псевдовектора свободных поворотов и шесть компонент тензора свободных деформаций. Соответственно, уравнений равновесия в данных теориях тоже больше: в теории Коссера — шесть, в теории Айфантиса — девять, а в теориях Миндлина и ТССД — двенадцать. Теория Миндлина является наиболее общей теорией второй группы и содержит теории Коссера, Айфантиса и ТССД как свои частные случаи.

В дальнейшем в работе будет использован однопараметрический вариант градиентной теории упругости — прикладная модель межфазного слоя [70], построенная как простейший вариант градиентной теории на основе мо-

дели Тупина. Введение гипотезы о пропорциональности когезионных модулей приводит к зависимостям градиентных параметров модели лишь от одного масштабного параметра. Структура решения в модели сред с масштабным эффектом содержит как решение, соответствующее уравнению классической теории упругости, так и решение для модели когезионного поля. Краевая задача в общем случае остается связанной. Необходимо подчеркнуть, что когезионные взаимодействия определяются новым физическим параметром модели [72, 73]. Показано, что данный параметр связан с параметрами механики разрушения и может быть найден в результате решения задачи идентификации по данным экспериментальных исследований для эффективных механических характеристик СКМ.

Классические модели теории упругости и методы механики композитов не позволяют реалистично описывать эффективные механические и физические свойства микро- и наноструктурированных материалов, для которых характерна высокая удельная площадь поверхности внутренних межфазных границ.

По этой причине в рамках данной работы для уточненного анализа термомеханического состояния слоистых структур были выбраны уже отмеченные ранее неклассические модели механики композитных материалов — градиентные модели. Достоинством градиентных подходов, активно развиваемых в последние годы, является их универсальность, на их использовании построена апробированная техника оценки эффективных свойств, они позволяют расширить применимость классических результатов на включения с очень большой площадью удельной поверхности, что и имеет место для наноструктурированных тонкослойных композитов и покрытий.

Градиентные модели описывают локализованные около границ раздела фаз (компонент композита) поля температур и напряжений, характеризуемые масштабными параметрами, имеющими смысл протяженности этих локальных взаимодействий. Градиентные теории, с одной стороны, обеспечи-

вают бóльшую гладкость сопряжения на границах контакта фаз, а с другой стороны, градиентные эффекты могут быть существенными при уточнении полей температур и напряжений в составных слоистых системах, что важно для оценки прочности таких систем, для объяснения экспериментально обнаруженных особенностей их разрушения.

Основной особенностью градиентных теорий является определение напряжений с учетом повышенных порядков производных от перемещений. Таким образом, градиентные модели позволяют учитывать локальные эффекты в распределении напряжений и деформаций в области границ сред. Градиентные модели при решении практических задач оказываются эффективными для учета масштабных эффектов в материалах с характерным размером структуры, сопоставимым с протяженностью локальных градиентных полей. Примерами таких сред, являются композиты с микро-/нановключениями, тонкослойные композитные покрытия, ультратонкие пластины и т. д.

Физическая трактовка градиентной теории состоит в представлении ее как теории сред с переменными свойствами. На примере описания одномерного двухфазного фрагмента модель с переменными свойствами строится путем добавления в исходном двухфазном фрагменте третьей фазы (так называемого межфазного слоя), параметры которой изменяются вдоль длины по линейному закону. Далее аналитически определяются функции изменения физических полей в рассматриваемом фрагменте. Для заданных характеристик структуры находится неклассический масштабный параметр градиентной модели из условия наилучшего совпадения распределений физических полей в двух моделях. Показано, что градиентная модель может приближенно описывать различные варианты сред с переменными характеристиками, при этом различные значения градиентного параметра модели определяют различные законы изменения свойств.

Таким образом, модель среды с переменными характеристиками может заменяться эквивалентной градиентной задачей с постоянными коэффици-

ентами, что значительно упрощает вычислительные алгоритмы при моделировании и позволяет получать аналитические решения, хотя и в несколько громоздком виде.

Важно отметить, что в уравнениях, описанных в работах [74–77], не учитываются температурные зависимости теплофизических и термомеханических констант. Поскольку в настоящей работе рассматриваются СКМ для элементов авиакосмической техники нового поколения в условиях интенсивных тепловых воздействий, то для повышения достоверности результатов моделирования необходимо проведение соответствующей адаптации, состоящей в систематическом учете указанных температурных зависимостей.

1.5. Выводы к Главе 1

Обзор и систематизация наиболее значимых результатов отечественных и зарубежных работ, полученных в области разработки и создания высокотемпературных СКМ с заданными конструкционными и функциональными свойствами, позволили сделать следующие выводы.

1. Сформированы требования к конечным структурным и термомеханическим характеристикам разрабатываемого материала, основными из которых являются: плотность — не выше $4,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, предел прочности на изгиб при 1500 К — не ниже 150 МПа, трещиностойкость — не ниже $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, теплопроводность — не более $25 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, термостойкость — не менее 450 К.

2. Обоснован выбор металл-керамической системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$, характеризующейся малой разницей КТЛР и хорошей физико-химической совместимостью составляющих компонентов, достаточной стойкостью к окислению и способностью сохранять свои эксплуатационные показатели в рабочем температурном диапазоне.

3. Подтверждена целесообразность выбора слоистой структуры композита, обеспечивающей материалу бóльшую трещиностойкость, пластичность, конструкционную прочность и стойкость к температурным перепадам. По-

ставлены ограничения на допустимые пределы изменения структурных параметров композита: толщины слоев не должны превышать 100 мкм, а количество слоев должно составлять не менее 4-х.

4. Аргументирован выбор метода шликерного пленочного литья в качестве технологического способа получения материала, отличающегося высокой степенью универсальности в части создания изделий различных размеров и сложных геометрических форм, хорошей воспроизводимостью результатов, контролируемостью структурных параметров, относительной простоте технической реализации и высокой производительностью.

5. Обоснован выбор теоретической модели для прогнозирования физико-механических свойств материала, использующей градиентный подход к описанию температурных полей и картины напряженно-деформированного состояния, отличающейся высокой степенью универсальности и позволяющей расширить применимость классических результатов на включения с высокой удельной площадью поверхности, что имеет место для наноструктурированных тонкослойных материалов и покрытий.

Глава 2. Моделирование термомеханических процессов в слоистых композиционных материалах

Основные результаты, изложенные в настоящей главе, отражены в работе [4]. Экспериментальные данные теплофизических испытаний ТЗП представлены группой к.т.н. М.Н. Полянского. Автор выражает благодарность группе д.ф.-м.н. С.А. Лурье за обсуждение результатов адаптации физико-математической модели, описывающей напряженно-деформированное состояние структуры СКМ.

Рассмотрим одномерную композитную структуру, состоящую из плоских чередующихся слоев различных типов (Рис. 2.1). Обычно чередуются слои двух различных типов с возможной вариацией толщины слоев в поперечном направлении композитной структуры.

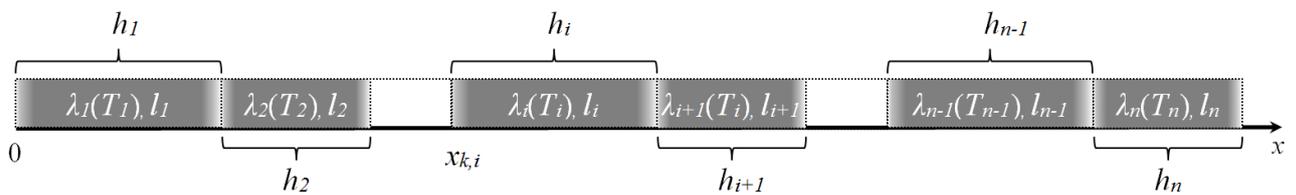


Рис. 2.1.

Одномерная модель слоистого композиционного материала

2.1. Градиентная теория теплопроводности

Температурное поле определяется на основании известных значений температуры на внутренней и наружной поверхностях образца многослойного материала. В классическом случае распределение температуры во внутренних слоях образца определяется исходя из решения уравнения теплопроводности и имеет характерный «ступенчатый» вид.

Для реальных многослойных структур характерна особенность в виде ряда неклассических эффектов, наблюдающихся в распределении температурных полей. Подобные эффекты могут оказывать существенное влияние на

комплекс термомеханических свойств композита и, в частности, на картину распределения напряжений и деформаций в структуре слоистого композита. Данная специфика реальных многофазных композитов заключается в резком изменении температурного поля («скачке» температуры), происходящем на границе слоев различных фаз, известным как эффект Капицы [78]. Если для описания «скачкообразного» изменения температуры воспользоваться классической моделью теплопроводности, то влияние эффекта Капицы можно учесть введением видоизмененных контактных граничных условий.

В реальных структурах на границах сред не может возникать разрывов в температурном поле, т. е. изменений значения температуры на участках нулевой толщины. В работе [74, 77] для описания процесса теплопередачи в слоистых структурах предложена градиентная модель теплопроводности, учитывающая эффекты термосопротивления на внутренних границах фаз в гетерогенных материалах.

Рассмотрим одномерную постановку градиентной модели теплопроводности, адаптированную под описание рассматриваемого в работе слоистого композиционного материала. Автором выполнен систематический учет зависимостей теплофизических коэффициентов от характерной температуры слоя. Как будет подтверждено сравнительными расчетами, данная модификация предложенной в [74] модели носит принципиальный характер при описании высоко температуронагруженных СКМ.

Для i -ого слоя образца n -слойного композита уравнение градиентной теплопроводности имеет вид [74]:

$$\lambda_i(T_i) \left(\frac{d^2 T_i}{dx^2} - l_i^2 \frac{d^4 T_i}{dx^4} \right) = 0, \quad (2.1)$$

где $\lambda_i(T_i)$ — коэффициент теплопроводности слоя, а l_i — масштабный параметр модели, определяющий протяженность локальных градиентных эффектов, которые реализуются в данной среде в области границ раздела. Общее

решение (2.1) представляется следующим выражением:

$$T_i(x) = C_{1,i}l_i^2 e^{(x-x_{k,i})/l_i} + C_{2,i}l_i^2 e^{-(x-x_{k,i})/l_i} + C_{3,i}(x - x_{k,i}) + C_{4,i}, \quad (2.2)$$

где $x_{k,i}$ — координата левого края i -ого слоя, $C_{j,i}$, $j = \overline{1,4}$ — постоянные интегрирования, которые определяются при решении системы уравнений из граничных и краевых условий.

Краевые условия на внутренних поверхностях контакта слоев ($x_{k,i+1}$, $i = \overline{1, n-1}$) для градиентной модели теплопроводности формулируются для температуры T , полного теплового потока $q = \frac{dT}{dx}$, обобщенного теплового потока $Q = \lambda(T) \left(\frac{dT}{dx} - l^2 \frac{d^3T}{dx^3} \right)$ и скорости изменения полного теплового потока $\lambda(T)l^2 \frac{d^2T}{dx^2}$, записанной с учетом термосопротивления $R_S \frac{dT}{dx}$, где параметр R_S является характеристикой теплопроводности границы тела. В результате имеем:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_i(x_{k,i+1}) = T_{i+1}(x_{k,i+1}), \\ \left(\frac{dT_i}{dx} \right)_{x_{k,i+1}} = \left(\frac{dT_{i+1}}{dx} \right)_{x_{k,i+1}}, \\ \lambda_i(T_i) \left(\left(\frac{dT_i}{dx} \right)_{x_{k,i+1}} - l_i^2 \left(\frac{d^3T_i}{dx^3} \right)_{x_{k,i+1}} \right) = \\ = \lambda_{i+1}(T_{i+1}) \left(\left(\frac{dT_{i+1}}{dx} \right)_{x_{k,i+1}} - l_{i+1}^2 \left(\frac{d^3T_{i+1}}{dx^3} \right)_{x_{k,i+1}} \right), \\ \lambda_i(T_i)l_i^2 \left(\frac{d^2T_i}{dx^2} \right)_{x_{k,i+1}} + R_S \left(\frac{dT_i}{dx} \right)_{x_{k,i+1}} = \lambda_{i+1}(T_{i+1})l_{i+1}^2 \left(\frac{d^2T_{i+1}}{dx^2} \right)_{x_{k,i+1}}. \end{array} \right. \quad (2.3)$$

На внешних поверхностях необходимо поставить следующие граничные условия:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1(0) = T_1, \\ \lambda_1(T_1)l_1^2 \left(\frac{d^2T_1}{dx^2} \right)_0 = 0, \\ T_n(H) = T_2, \\ \lambda_n(T_n)l_n^2 \left(\frac{d^2T_n}{dx^2} \right)_H = 0, \end{array} \right. \quad (2.4)$$

где H — суммарная толщина пакета слоев композитной структуры.

Отметим, что краевая задача (2.1)–(2.4) сводится к классической постановке теории теплопроводности в случае, если протяженность областей с градиентными характеристиками является пренебрежимо малой по сравнению с характерным размером структуры материала, т. е. при $l \rightarrow 0$.

Как видно, масштабный параметр может меняться в широких пределах. Поэтому параметр, определяющий термосопротивление границ должен быть идентифицирован так, чтобы получить распределение температурного поля, близкое к полученному в эксперименте. Большим значениям масштабного параметра соответствует более гладкое распределение температуры, которое объясняется наличием протяженных межфазных зон в слоях композитного материала.

Главными достоинствами выбранной для описания слоистого композиционного материала модели являются: 1) классический подход к представлению температуры (без «искусственного» введения температурных скачков на межфазных границах, обусловленных различными механизмами теплопроводности и т. п.), 2) хорошее соответствие решения физическому смыслу и экспериментальным данным, 3) обеспечение непрерывности температурного поля в области границ.

Результаты моделирования распределения температурного поля в рамках классической модели теплопроводности (в том числе с учетом скачков температуры на границах слоев) и градиентной теплопроводности (с учетом термосопротивления границ, выраженное через параметры дефектности границ) в полном и увеличенном масштабах представлены на Рис. 2.2. Расчет был проведен для структуры, состоящей из 14 пар чередующихся слоев оксида алюминия и хрома толщиной 40 мкм и 35 мкм соответственно. На Рис. 2.2, *a* приведены две серии кривых: одна для случая, учитывающего зависимость теплофизических коэффициентов материалов слоев от температуры, другая, напротив, для случая, не учитывающего температурное влияние.

Каждая серия состоит из кривых, соответствующих трем моделям: классической, учитывающей граничные температурные скачки и градиентной. Отметим, что кривые одной серии в полномасштабном изображении визуально плохо различимы. Поэтому дополнительно на Рис. 2.2, б приведена серия тех же кривых в увеличенном масштабе.

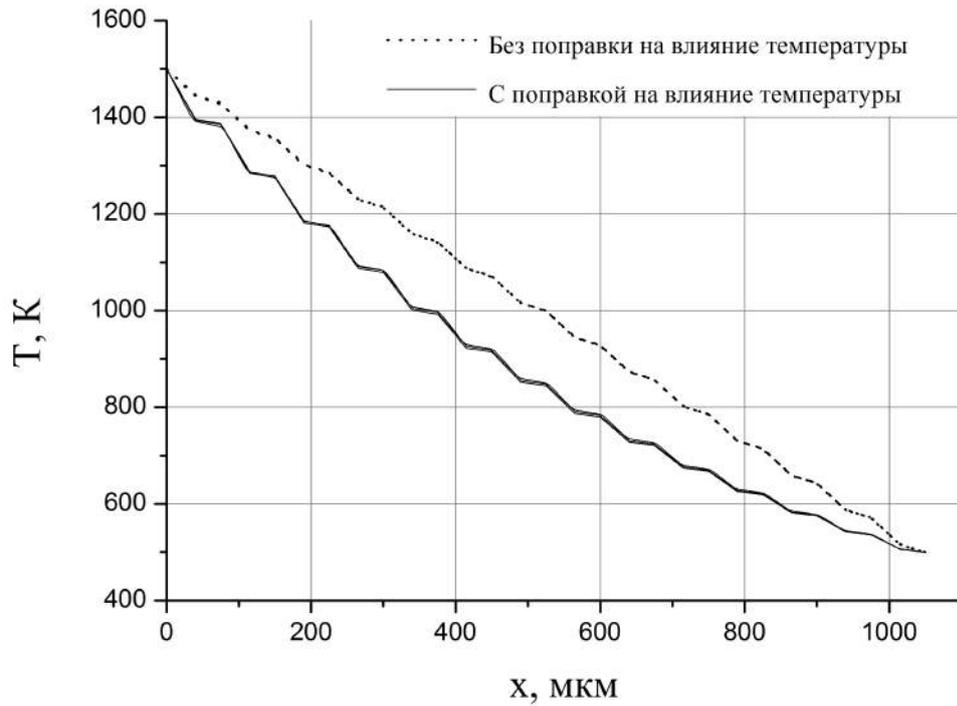
2.2. Градиентная модель термоупругости

В [76] показано, что уровень термоупругих напряжений существенно зависит от выбираемого для моделирования варианта распределения температуры. Учет градиентов температуры приводит к возникновению дополнительных узких локальных экстремумов уровней деформаций и напряжений на границе более проводящих металлических слоев с керамическими слоями (именно в таком порядке расположения слоев относительно направления температурного потока). Возникновение данного эффекта связывается с существованием эффекта Капицы, который и вызывает перепады температуры в приграничных областях. Необходимо отметить, что в случае использования решения классической модели теплопроводности со «скачками» температуры на границах, уровень напряжений в слоях керамики меняет знак, что связано с тем, что в данной модели распределение температурного поля задается по линейному закону, а в градиентной модели в решении присутствуют экспоненциальные члены.

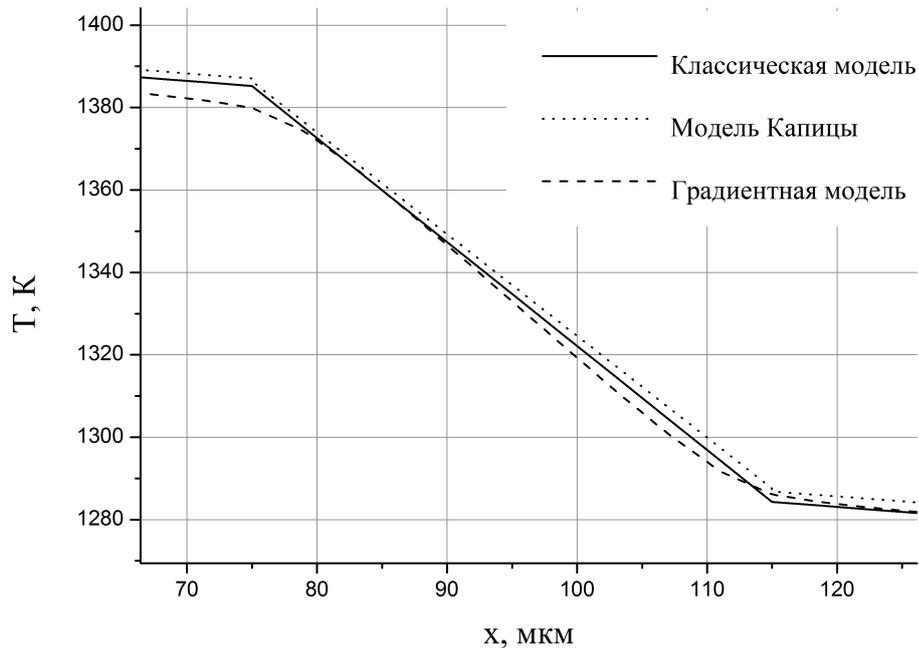
Следуя [75, 76], рассмотрим одномерную постановку модели градиентной термоупругости, адаптированную для описания слоистой композитной среды. Автором выполнен систематический учет зависимостей теплофизических и механических коэффициентов от характерной температуры слоя.

Уравнение равновесия с учетом температурного воздействия для i -ого слоя образца n -слойного композита имеет вид [75]:

$$E_i(T_i) \frac{d^2 r_i}{dx^2} - E_i(T_i) k_i^2 \frac{d^4 r_i}{dx^4} + \alpha_i(T_i) \left(E_i(T_i) k_i^2 \frac{d^3 \Delta T_i}{dx^3} - K_i(T_i) \frac{d \Delta T_i}{dx} \right) = 0, \quad (2.5)$$



(а). Нормальный масштаб. С учетом и без учета поправки на температурную зависимость теплофизических коэффициентов материалов слоев



(б). Увеличенный масштаб. С учетом поправки на температурную зависимость теплофизических констант веществ

Рис. 2.2.

Сравнение температурных распределений, полученных для СКМ посредством решения краевой задачи в рамках классической теории, с учетом эффекта Капицы и градиентной теории теплопроводности

где $E_i(T_i)$ — модуль нормальной упругости (модуль Юнга) слоя вдоль оси x , $K_i(T_i)$ — объемный модуль упругости, $r_i = r_i(x)$ — перемещение точек в направлении оси x , $\alpha_i(T_i)$ — коэффициент линейного теплового расширения материала слоя, ΔT_i — изменение температуры слоя, k_i — масштабный градиентный параметр модели.

Значения поперечных напряжений σ_i следует определять по закону Гука для градиентной модели, который в одномерном случае и с учетом температурного влияния принимает следующий вид:

$$\sigma_i(x') = E_i(T_i) \left(\frac{dr_i}{dx} \right)_{x'} - \alpha_i(T_i) K_i(T_i) \Delta T_i(x'). \quad (2.6)$$

Для определения деформаций и напряжений в поперечном сечении образца многослойного композитного материала необходимо сначала найти распределение температуры по толщине исследуемой структуры. Для этого используется градиентная модель теплопроводности. Подстановка (2.2) в (2.5) позволяет определить общее решение (2.7), которое представляется следующим выражением:

$$\begin{aligned} r_i(x) = & \frac{\alpha_i(T_i) l_i^3 \left(1 - \frac{K_i(T_i)}{E_i(T_i)} \cdot \frac{l_i^2}{k_i^2} \right)}{1 - \frac{l_i^2}{k_i^2}} \left(C_{1,i} e^{(x-x_{k,i})/l_i} - C_{2,i} e^{-(x-x_{k,i})/l_i} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \alpha_i(T_i) \frac{K_i(T_i)}{E_i(T_i)} C_{3,i} (x - x_{k,i})^2 + \frac{1}{k_i^2} \left(B_{1,i} e^{(x-x_{k,i})/k_i} + B_{2,i} e^{-(x-x_{k,i})/k_i} \right) + \\ & + B_{3,i} (x - x_{k,i}) + B_{4,i}, \quad (2.7) \end{aligned}$$

где $B_{j,i}$, $j = \overline{1,4}$ — постоянные интегрирования, которые определяются при решении соответствующей системы уравнений из граничных и краевых условий.

Краевые условия на внутренних поверхностях контакта слоев ($x_{k,i+1}$, $i = \overline{1, n-1}$) для градиентной модели термоупругости формулируются следую-

щим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 r_i(x_{k,i+1}) = r_{i+1}(x_{k,i+1}), \\
 \left(\frac{dr_i}{dx} \right)_{x_{k,i+1}} = \left(\frac{dr_{i+1}}{dx} \right)_{x_{k,i+1}}, \\
 E_i(T_i) \left(\frac{dr_i}{dx} \right)_{x_{k,i+1}} - E_i(T_i) k_i^2 \left(\frac{d^3 r_i}{dx^3} \right)_{x_{k,i+1}} + \\
 + \alpha_i(T_i) \left(E_i(T_i) k_i^2 \left(\frac{d^2 \Delta T_i}{dx^2} \right)_{x_{k,i+1}} - K_i(T_i) \Delta T_i(x_{k,i+1}) \right) = \\
 = E_{i+1}(T_{i+1}) \left(\frac{dr_{i+1}}{dx} \right)_{x_{k,i+1}} - E_{i+1}(T_{i+1}) k_{i+1}^2 \left(\frac{d^3 r_{i+1}}{dx^3} \right)_{x_{k,i+1}} + \\
 + \alpha_{i+1}(T_{i+1}) \left(E_{i+1}(T_{i+1}) k_{i+1}^2 \left(\frac{d^2 \Delta T_{i+1}}{dx^2} \right)_{x_{k,i+1}} - K_{i+1}(T_{i+1}) \Delta T_{i+1}(x_{k,i+1}) \right), \\
 E_i(T_i) k_i^2 \left(\left(\frac{d^2 r_i}{dx^2} \right)_{x_{k,i+1}} - \alpha_i(T_i) \left(\frac{d \Delta T_i}{dx} \right)_{x_{k,i+1}} \right) = \\
 = E_{i+1}(T_{i+1}) k_{i+1}^2 \left(\left(\frac{d^2 r_{i+1}}{dx^2} \right)_{x_{k,i+1}} - \alpha_{i+1}(T_{i+1}) \left(\frac{d \Delta T_{i+1}}{dx} \right)_{x_{k,i+1}} \right).
 \end{array} \right. \quad (2.8)$$

На внешних поверхностях необходимо поставить следующие граничные условия:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 E_1(T_1) \left(\frac{dr_1}{dx} \right)_0 - E_1(T_1) k_1^2 \left(\frac{d^3 r_1}{dx^3} \right)_0 + \\
 + \alpha_1(T_1) \left(E_1(T_1) k_1^2 \left(\frac{d^2 \Delta T_1}{dx^2} \right)_0 - K_1(T_1) \Delta T_1(0) \right) = 0, \\
 E_1(T_1) k_1^2 \left(\left(\frac{d^2 r_1}{dx^2} \right)_0 - \alpha_1(T_1) \left(\frac{d \Delta T_1}{dx} \right)_0 \right) = 0, \\
 E_n(T_n) \left(\frac{dr_n}{dx} \right)_H - E_n(T_n) k_n^2 \left(\frac{d^3 r_n}{dx^3} \right)_H + \\
 + \alpha_n(T_n) \left(E_n(T_n) k_n^2 \left(\frac{d^2 \Delta T_n}{dx^2} \right)_H - K_n(T_n) \Delta T_n(H) \right) = 0, \\
 E_n(T_n) k_n^2 \left(\left(\frac{d^2 r_n}{dx^2} \right)_H - \alpha_n(T_n) \left(\frac{d \Delta T_n}{dx} \right)_H \right) = 0.
 \end{array} \right. \quad (2.9)$$

Нетрудно убедиться, что классические напряжения, которые входят в уравнение равновесия и в граничные условия модели, будут равны нулю в рассматриваемой постановке задачи (как и в классической модели термоупругости). В среде будут возникать только напряжения, связанные с градиентной

составляющей деформаций.

Вследствие учета градиентных эффектов модель предсказывает возникновение неоднородного распределения деформаций: в области высокой изменчивости температурного поля возникает концентрация деформаций и напряжений. Этот эффект принципиально не возникает в классическом решении (при $k \rightarrow 0$ модель переходит в классический вариант модели термоупругости).

На Рис. 2.3 и 2.4 представлены результаты моделирования распределения деформаций и напряжений по толщине СКМ, полученные в рамках градиентной теории термоупругости для структуры, состоящей из 14 пар чередующихся слоев оксида алюминия и хрома толщиной 40 и 35 мкм соответственно и испытывающей перепад температуры с 1 500 до 500 К между внешними границами.

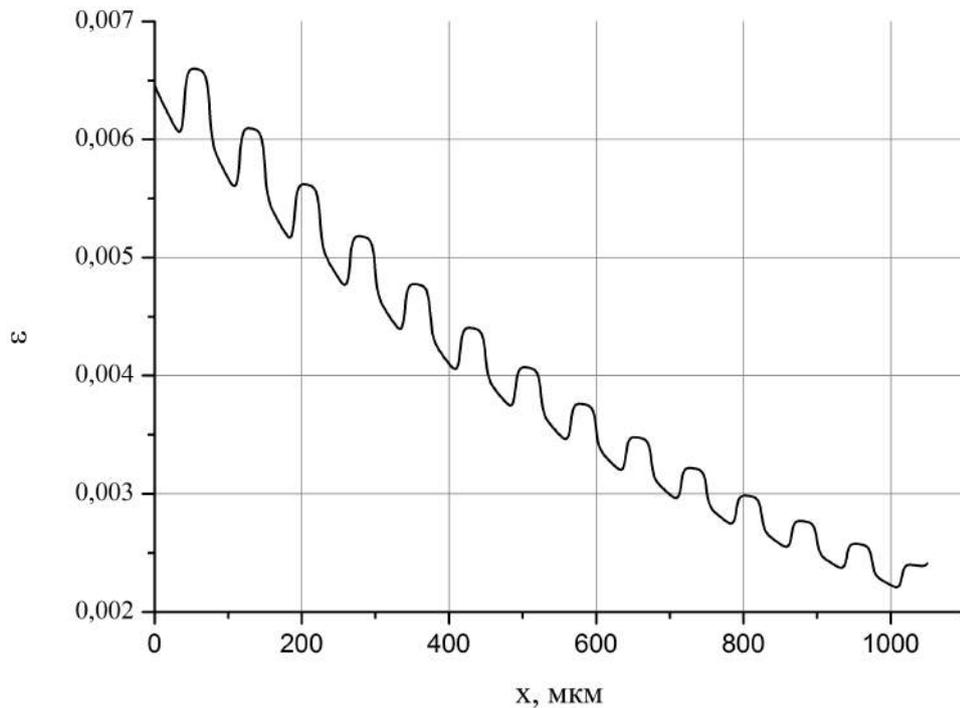


Рис. 2.3.

Распределение деформаций по толщине СКМ оксид алюминия-хром, полученное в рамках градиентной теории термоупругости для толщин керамического и металлического слоев 40 и 35 мкм соответственно и температур внешних границ 1 500 и 500 К

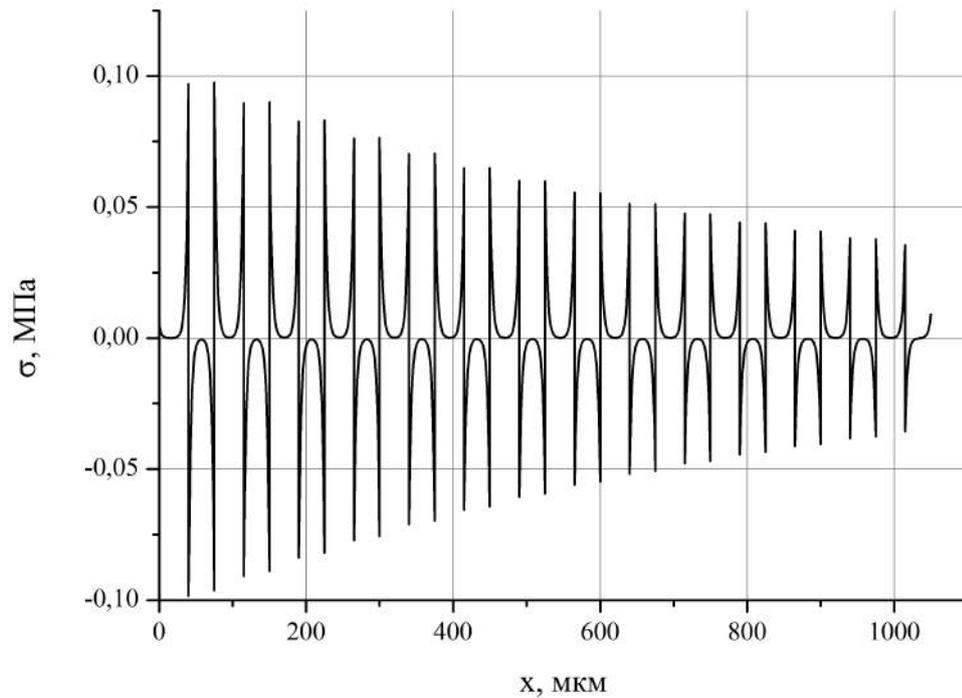


Рис. 2.4.

Распределение напряжений по толщине СКМ, полученное в рамках градиентной теории термоупругости для толщин керамического и металлического слоев 40 и 35 мкм соответственно и температур внешних границ 1500 и 500 К

Анализ результатов расчетов с применением градиентной теории термоупругости позволяет сделать вывод о том, что локальные градиентные эффекты дают существенный вклад в напряженно-деформированное состояние изучаемой слоистой структуры и важны с точки зрения предсказания параметров прочности и трещиностойкости. Еще более существенным их учет становится для структур, в которых параметр «градиентности» сопоставим с толщиной слоев. Это имеет место для микроструктурированных сред в целом и, в частности, для многослойных композитов с характерной толщиной слоев значительно меньше 1 мм.

2.3. Идентификация параметров градиентной модели

Как отмечалось ранее, градиентные модели характеризуются набором входных параметров, которые нуждаются в предварительной идентификации.

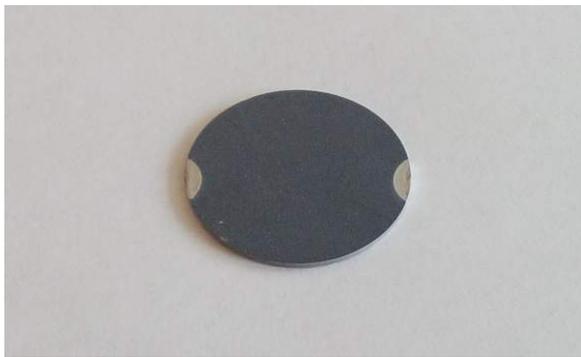
Так, основными параметрами градиентной модели теплопроводности являются величины l и R_S , а параметром модели термоупругости — величина k . С физической точки зрения величина l определяет линейный размер области градиентного взаимодействия, в пределах которой осуществляется плавное изменение температуры при переходе от одного слоя к другому. Чем большей протяженностью обладает данная область, тем более плавно происходит изменение температуры. Величина R_S , в свою очередь, характеризует термобарьерные свойства межфазной области. Чем больше R_S , тем больший температурный скачок реализуется на межфазной границе и тем большим термическим сопротивлением она обладает. Варьирование параметров может происходить в достаточно широком диапазоне, и корректность их выбора напрямую влияет на достоверность и точность получаемых результатов и степень их соответствия экспериментальным данным. Важно отметить, что параметры градиентных моделей не могут быть определены аналитически и требуют проведения идентификации исключительно на основе данных эксперимента.

Идентификация параметров l и R_S градиентной модели теплопроводности в настоящей работе проводилась на основе экспериментальных данных теплофизических испытаний многослойных теплозащитных покрытий (ТЗП), состоящих из чередующихся слоев оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия $ZrO_2 + 8 Y_2O_3$, и слоев никеля Ni, нанесенных на медную или стальную подложку газотермическим методом в условиях низкого вакуума [79]. Идентификация параметров проводилась с использованием двух отличающихся типов структур ТЗП (**I** и **II**) (Таблица 7).

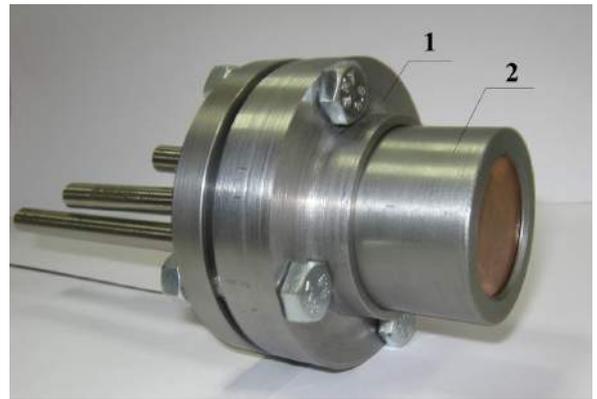
Целью эксперимента являлось определение эффективного коэффициента теплопроводности покрытия. Испытуемые макеты представляли собой стальные подложки в форме диска диаметром 25 мм с нанесенными с одной из их плоских сторон многослойными ТЗП соответствующей структуры (Рис. 2.5). В ходе эксперимента покрытие контактировало с плазмой, создаваемой сверхзвуковым соплом трехфазного плазмотрона мегаваттного класса

Структурные характеристики и параметры теплофизических испытаний многослойных ТЗП ($ZrO_2 + 8 Y_2O_3$)–Ni

Тип структуры	I	II
Количество слоев	11	5
Общая толщина покрытия, мкм	123,8	98
Толщина слоев $ZrO_2 + 8 Y_2O_3$, мкм	17,3	20
Толщина слоев Ni, мкм	4	19
Перепад температур на покрытии, К	220	100
	(1 500 ÷ 1 280)	(1 590 ÷ 1 490)
Эффективная теплопроводность покрытия, Вт/(м · К)	1,1	1,8



(а). Общий вид



(б). В сборе с узлом охлаждения:
1 — внешний водоохлаждаемый корпус;
2 — внутренняя вставная часть с макетом

Рис. 2.5.

Испытанный макет ТЗП

типа «Звезда» (Рис. 2.6, а). Поверхность подложки испытуемых макетов охлаждадалась водой с использованием независимого замкнутого контура охлаждения с регулировкой давления и расхода хладагента. В контуре охлаждения проводились измерения температур (на входе и выходе) и расхода хладагента. Таким образом, обеспечивался контроль тепловой мощности, отводимой от испытуемого образца. Перед проведением испытаний определялись коэффициенты конвективной теплоотдачи с обеих сторон стенки испытуемого макета, что позволило в дальнейшем пересчитать измеренное значение теплового потока через стенку макета в соответствующий перепад температур на стенке и дать оценку эффективной теплопроводности ТЗП в рабочем температурном

режиме. Измерение параметров эксперимента (температуры, давления, расхода хладагента) осуществлялось с использованием высокоточных датчиков, поверенных государственной метрологической службой.

Принципиальная схема проведения эксперимента представлена на Рис. 2.6, б. Приняты следующие обозначения: m_v — массовый расход хладагента; C_v — удельная теплоемкость хладагента; $\lambda_{\text{покр}}$ — эффективный коэффициент теплопроводности покрытия; Δ — толщина образца; δ — толщина покрытия; α_0 и α_v — коэффициенты теплообмена внешних поверхностей образца с плазмой и хладагентом (водой) соответственно; T_1 — температура хладагента на входе; T_2 — температура хладагента на выходе; T_{w1} — температура внешней поверхности подложки образца; T_{w2} — температура границы между подложкой образца и покрытием; T_{w3} — температура внешней поверхности покрытия.

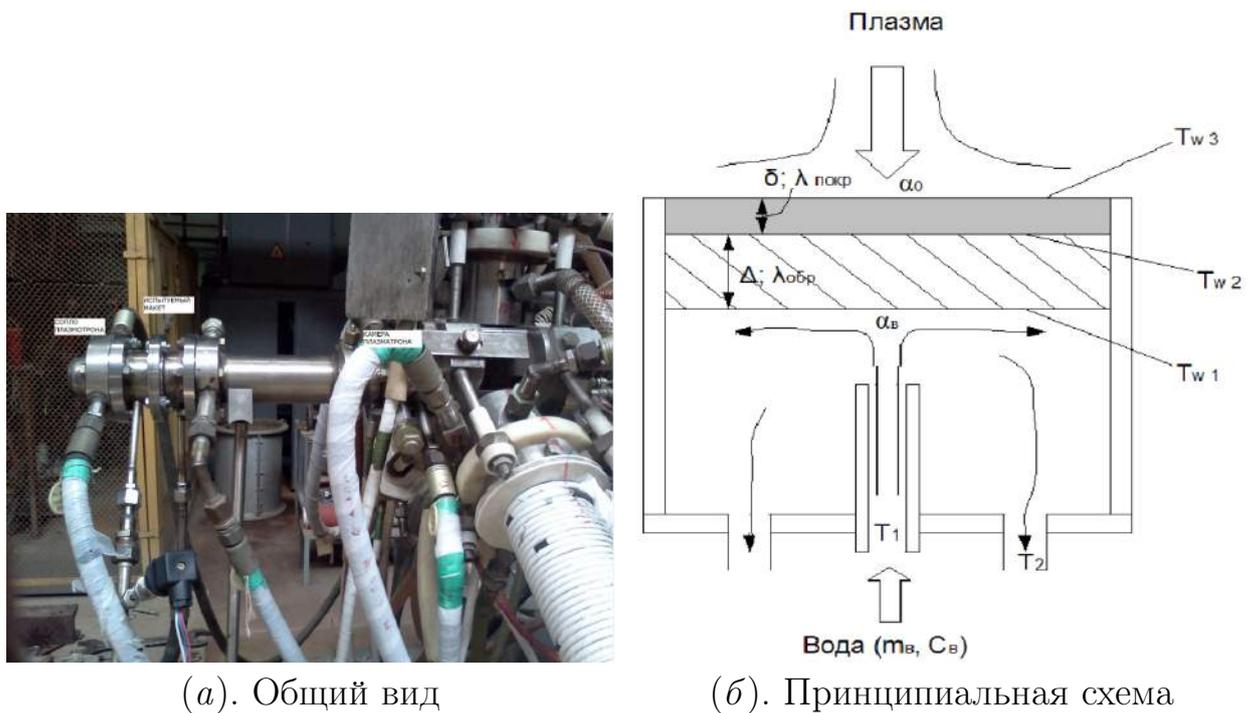


Рис. 2.6.

Экспериментальный стенд для проведения теплофизических испытаний ТЗП

Определение параметров градиентной модели l и R_S на основе экспериментальных значений коэффициентов эффективной теплопроводности проводилась путем решения нелинейной оптимизационной задачи поиска локаль-

ного минимума величины

$$\Delta\lambda(l, R_S) = |\lambda_{\text{eff}}(l, R_S) - \lambda_{\text{eff}}^{\text{exp}}| \quad (2.10)$$

на интервалах изменения параметров $R_S = 10^{-6} \div 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$,
 $l = 10^{-7} \div 10^{-5} \text{ м}$. Здесь функция

$$\lambda_{\text{eff}}(l, R_S) = \frac{H}{\Delta T} \cdot Q(l, R_S)$$

представляет эффективный коэффициент теплопроводности слоистой структуры, выраженный в рамках градиентной модели через обобщенный тепловой поток $Q(l, R_S)$ и перепад температур на наружных поверхностях слоистой структуры общей толщиной H . Величина $\lambda_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ представляет собой экспериментально определенное значение эффективного коэффициента теплопроводности.

Таким образом, задача сводится к нахождению значений l и R_S из заданных интервалов, при которых абсолютное значение разности величин $\lambda_{\text{eff}}(l, R_S)$ и $\lambda_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ минимально.

Приведем строгую математическую формулировку рассматриваемой задачи в наиболее общем виде, что позволит ее использовать в дальнейшем при решении других подобных оптимизационных задач, которые встречаются в данной работе.

Необходимо решить нелинейную оптимизационную задачу вида

$$\min_{\mathbf{x} \in \Omega^n} f(\mathbf{x}),$$

где f — целевая функция, \mathbf{x} представляет собой вектор из n оптимизационных параметров. Область задания параметров ограничена гиперкубом:

$$b_i^l \leq x_i \leq b_i^u, \quad i = \overline{1, n}.$$

В качестве верхних и нижних границ могут выступать $+\infty$ и $-\infty$ соответственно. Кроме того, наложены нелинейные ограничения в виде m неравенств

$$f_i^c(\mathbf{x}) \leq 0, \quad i = \overline{1, m}$$

и, возможно, p равенств

$$h_i(\mathbf{x}) = 0, \quad i = \overline{1, p}.$$

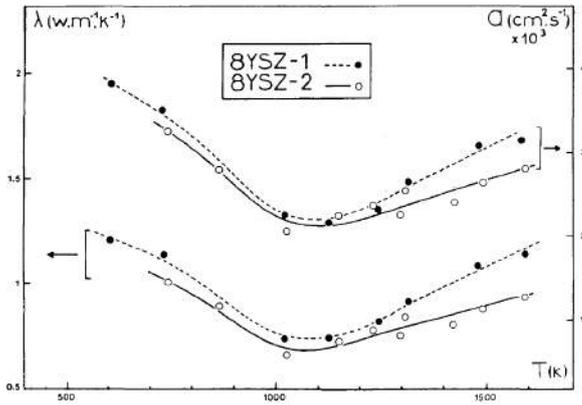
Если точка \mathbf{x} удовлетворяет всем граничным условиям и ограничениям, то она называется допустимой точкой, а множество всех допустимых точек составляет область допустимых решений.

Возможна постановка двух типов существенно отличных по своей сложности задач: нахождение глобального экстремума и нахождение локального экстремума целевой функции. Задача глобальной оптимизации состоит в нахождении такой допустимой точки, которая доставляет минимум целевой функции на всей области допустимых решений. Задача локальной оптимизации намного проще — поиск локального минимума в некоторой малой окрестности области допустимых решений для заданного нулевого приближения. Знание аналитически определенных градиентов целевой функции и функций-ограничений существенно ускоряет процесс нахождения решений. Однако в рассматриваемых в данной работе задачах оптимизации структуры композитного материала нахождение аналитических выражений для указанных функций не представляется возможным. Поэтому предлагается ограничиться следующими, не требующими задания производных алгоритмами поиска решения: для глобальной оптимизации — [80, 81], а для локальной — [82, 83]. Численная реализация описанной процедуры нелинейной оптимизации была разработана автором.

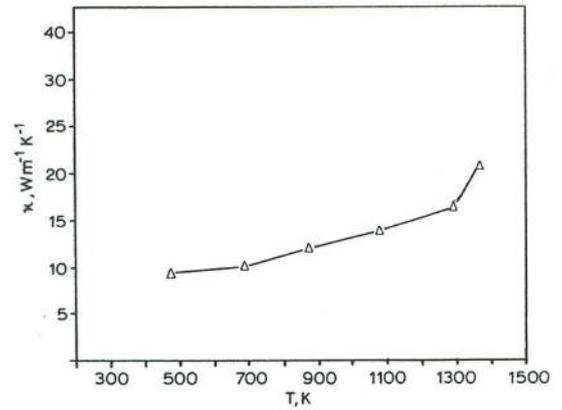
Применительно к решаемой задаче в качестве целевой функции $f(\mathbf{x})$ рассматривалась величина $\Delta\lambda(l, R_S)$, определяемая выражением (2.10), с вектором оптимизационных параметров $\mathbf{x} = (l, R_S)$.

При расчете были использованы зависимости теплофизических констант материалов слоев ТЗП (Рис. 2.7), полученных газотермическим методом и исследованных в работах [84, 85].

Результаты идентификации параметров градиентной модели путем ма-



(а). Коэффициенты теплопроводности и температуропроводности $ZrO_2 + 8Y_2O_3$ [84]



(б). Коэффициент теплопроводности Ni [85]

Рис. 2.7.

Температурные зависимости теплофизических констант материалов слоев ТЗП, использованные при идентификации параметров градиентной модели

тематической обработки экспериментальных данных по определению эффективного коэффициента теплопроводности многослойного ТЗП приведены в Таблице 8. Сравнение параметров, полученных для разных типов структур

Таблица 8.

Результаты идентификации параметров градиентной модели теплопроводности на основе экспериментальных данных

Тип структуры	I	II	Среднее
Градиентный параметр l , мкм	1,0	2,8	1,9
Адгезионный параметр R_S , $\times 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$	8,9	8,9	8,9

ТЗП, показывает практически полное совпадение значений R_S (что, как и следовало ожидать, обуславливается идентичностью использованной технологии нанесения слоев ТЗП) и соизмеримость значений l . Отсюда можно сделать вывод о менее существенном влиянии толщины слоев на термобарьерные свойства межфазных областей и более существенном — на их протяженность.

При дальнейших расчетах с использованием градиентной модели теплопроводности целесообразно использовать усредненные по двум структурам значения параметров R_S и l (Таблица 8).

Необходимо отметить, что проведение аналогичной процедуры идентификации для параметра k градиентной модели термоупругости экспериментальным путем представляет значительную сложность. Тем не менее, протяженность областей локализации температурных напряжений и деформаций на границах слоев определяется, главным образом, микроструктурой межфазных переходных зон и потому соизмерима с протяженностью градиентной области температурного изменения. Это позволяет в первом приближении оценить значение параметра k величиной соответствующего параметра l .

2.4. Выбор рациональной структуры СКМ

Разработка СКМ, сочетающего в себе как конструкционные, так и функциональные (главным образом, термоизолирующие) свойства, приводит к постановке двух различных оптимизационных задач для структуры проектируемого материала.

1. Задача «конструкционной» оптимизации структуры СКМ, нацеленной на обеспечение минимальных значений деформаций (т. е. достижение наилучших конструкционных свойств) при условии ограничения максимально допустимого значения эффективного коэффициента теплопроводности материала для заданного температурного перепада.

2. Задача «функциональной» оптимизации структуры ТЗП, направленной на поиск минимума эффективного коэффициента теплопроводности (т. е. на достижение наилучших функциональных свойств) с условием ограничения максимально допустимого уровня деформаций в слоях керамики.

Для решения обозначенных задач воспользуемся уже описанными и примененными ранее (при решении задачи идентификации параметров градиентной модели) методикой и алгоритмами нелинейной оптимизации.

При описании структуры СКМ и процесса его изготовления используется определенный набор параметров. Это, во-первых, химический и фазовый

состав, теплофизические и механические характеристики материалов слоев; во-вторых, геометрические параметры структуры: суммарное количество слоев n и толщины каждого из них h_i ; в-третьих, интегральные характеристики полученного образца: эффективный коэффициент теплопроводности λ_{eff} при заданном температурном перепаде, критический уровень деформации в керамических слоях $\varepsilon_{\text{crit}}$.

Для каждой конкретной пары материалов слоев теплофизические и механические характеристики известны. По этой причине вектор оптимизационных параметров для обеих задач может быть представлен только структурными характеристиками композита

$$\mathbf{x} = (n, h_i), \quad i = \overline{1, n}. \quad (2.11)$$

Область допустимого варьирования параметров естественным образом задана технологическими возможностями оборудования для получения СКМ

$$n = 2 \div 30 \text{ пар},$$

$$h_i = 20 \div 100 \text{ мкм}.$$

Целевой функцией и функцией-ограничением в задаче конструкционной оптимизации являются соответственно

$$f(\mathbf{x}) = \max_i(\varepsilon_{\text{cer}}),$$

$$f^c(\mathbf{x}) \equiv \lambda_{\text{eff}} - \lambda_{\text{eff}}^{\text{crit}} \leq 0.$$

Аналогично, целевой функцией и функцией-ограничением в задаче функциональной оптимизации являются

$$f(\mathbf{x}) = \lambda_{\text{eff}},$$

$$f^c(\mathbf{x}) \equiv \max_i(\varepsilon_{\text{cer}}) - \varepsilon_{\text{cer}}^{\text{crit}} \leq 0.$$

В рассматриваемом в данной работе случае больший приоритет имеет задача конструкционной оптимизации СКМ. Для ее решения воспользуемся

градиентными моделями теплопроводности и термоупругости, а также уже описанными ранее (при решении задачи идентификации параметров градиентной модели) методикой и алгоритмами нелинейной оптимизации.

В ходе оптимизационного вычислительного процесса проводился последовательный перебор допустимых значений параметра n (числа пар слоев структуры) в заданных пределах с единичным шагом. Для каждого n (структуры с фиксированным числом слоев) с использованием указанных алгоритмов находились значения параметров h_{cer} и h_{me} (толщин керамического и металлического слоев), при которых наибольшее значение деформаций $\max_i(\varepsilon_{\text{cer}})$, возникающих в структуре согласно градиентной модели термоупругости, оказывалось минимальным. При этом учитывалось ограничение, накладываемое на эффективный коэффициент теплопроводности структуры.

Выбор оптимального количества пар слоев осуществлялся исходя из двух критериев.

1. Критерия трещиностойкости СКМ, согласно которому каждая межфазная граница служит дополнительным барьером для распространения трещины, что обуславливает необходимость увеличения n .

2. Критерия прочности СКМ, основанного на предположении о том, что разрушение СКМ наступает в случае, если максимальные средние деформации в каком-либо керамическом слое достигают критического (предельного) значения $\varepsilon_{\text{cer}}^{\text{crit}}$:

$$\max_i(\varepsilon_{\text{cer}}) - \varepsilon_{\text{cer}}^{\text{crit}} \leq 0. \quad (2.12)$$

Предположение о начале разрушения именно в слое керамики также представляется обоснованным, т. к. металлические слои обладают большей пластичностью. Значение критического уровня деформаций для керамики на основе оксида алюминия было получено из литературных данных и составило $\varepsilon_{\text{cer}}^{\text{crit}} = 6,9 \cdot 10^{-3}$. Последний критерий ограничивает максимальное число слоев структуры, поскольку (как будет показано далее) рост n ведет к увеличению

максимального уровня деформаций.

Результатами конструктивной оптимизации СКМ стали значения толщин керамического и металлического слоев $h_{\text{cer}} = 70$ мкм и $h_{\text{ме}} = 20$ мкм соответственно при числе пар слоев, равном 21.

В качестве ограничений в методе нелинейной оптимизации могут выступать также плотность, предел прочности, ударная вязкость и другие физико-механические свойства слоистых керметов, которые, в свою очередь, зависят от материалов и соотношения толщин металлических и керамических слоев.

Для многослойной структуры с оптимизированными структурными параметрами были построены зависимости, аналогичные приведенным выше, а именно температурное распределение и картина напряженно-деформированного состояния (Рис. 2.8–2.10).

Сопоставление соответствующих зависимостей с различным соотношением толщин керамического и металлического слоев позволяет заключить, что при равном общем количестве слоев бóльшие деформации (и, следовательно, напряжения) будет испытывать структура, включающая керамические слои меньшей толщины.

Оптимизация показала, что для равномерно чередующихся слоев характеристикой композита служит параметр $m = \overline{h_{\text{ме}}} / (\overline{h_{\text{ме}}} + \overline{h_{\text{cer}}})$, выражающий объемную долю металла в СКМ, где $\overline{h_{\text{ме}}}$, $\overline{h_{\text{cer}}}$ — средние толщины слоев металла и керамики соответственно. Уменьшение указанного параметра с величины $m_0 = 0,47$ до уровня $m_1 = 0,24$ позволяет:

1) обеспечить остаточные сжимающие напряжения по всей толщине металлических слоев, что препятствует распространению трещин в СКМ;

2) снизить значение эффективного коэффициента теплопроводности материала на 20 % (с 32 до 25 Вт/м · К при оценке с использованием правила смеси).

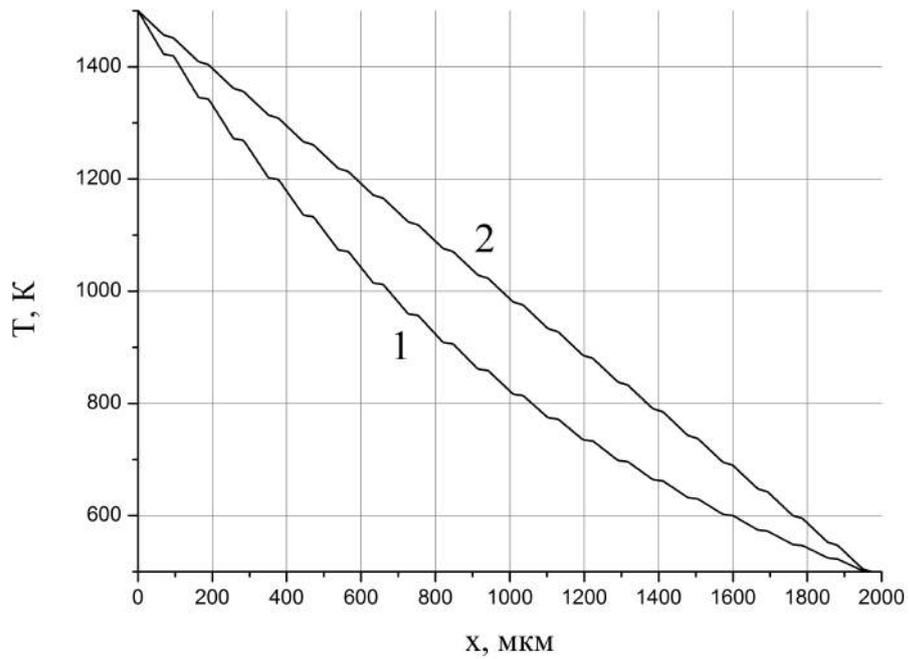


Рис. 2.8.

Распределение температуры по толщине многослойного композита, полученное в рамках градиентной модели теплопроводности для заданных толщин слоев: 70 мкм (оксид алюминия) и 20 мкм (хром), для случаев, учитывающего (кривая 1) и не учитывающего (кривая 2) поправку на температурную зависимость теплофизических коэффициентов материалов слоев композита

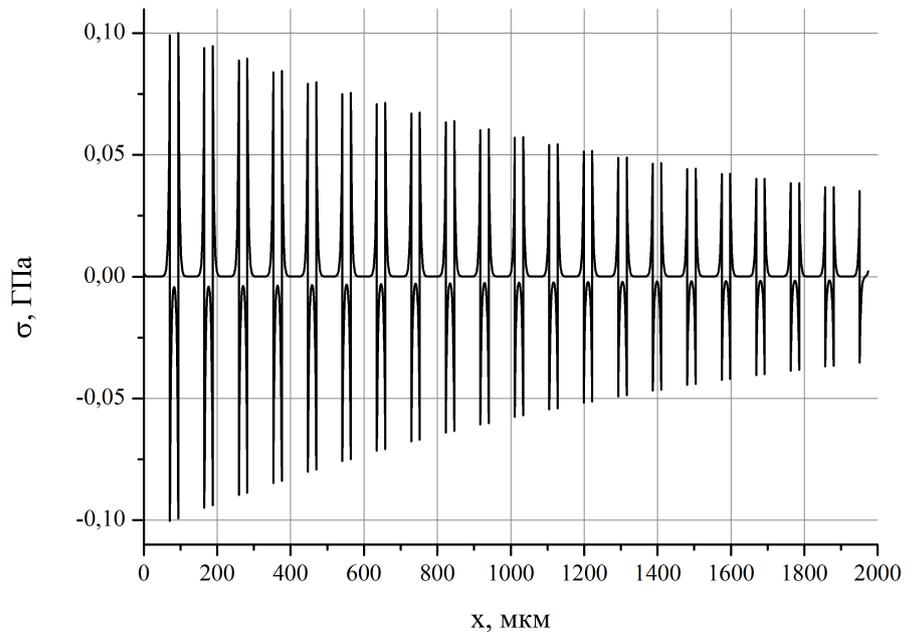


Рис. 2.9.

Распределение напряжений по толщине многослойного композита, полученное в рамках градиентной модели термоупругости для заданных толщин слоев: 70 мкм (оксид алюминия) и 20 мкм (хром)

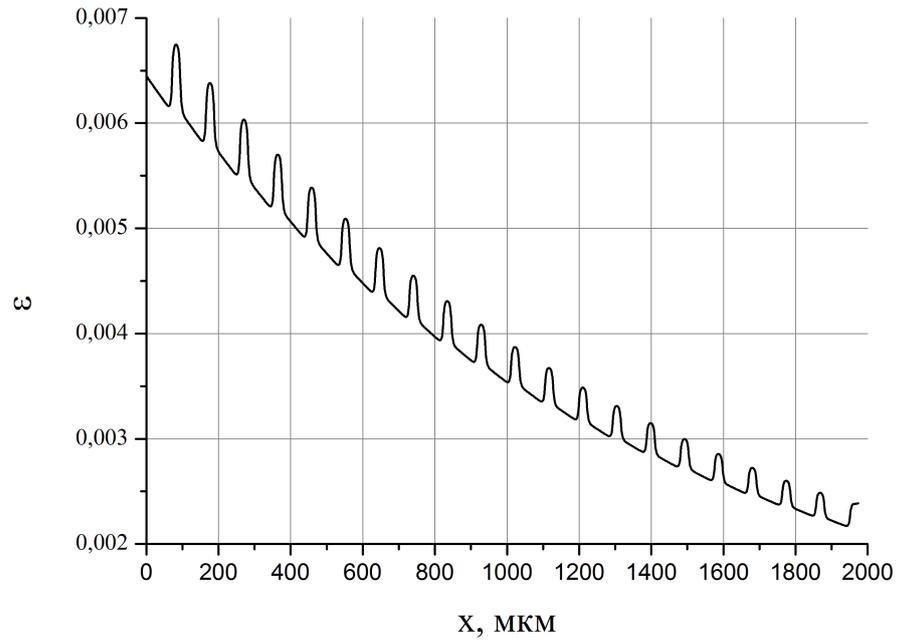


Рис. 2.10.

Распределение деформаций по толщине многослойного композита, полученное в рамках градиентной модели термоупругости для заданных толщин слоев: 70 мкм (оксид алюминия) и 20 мкм (хром)

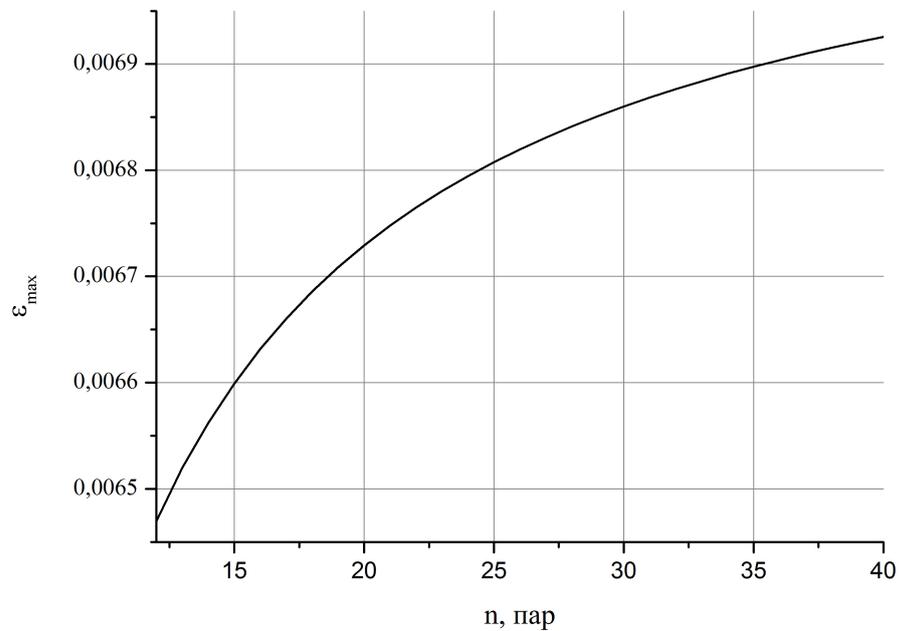


Рис. 2.11.

Зависимость максимального значения деформаций в слоистой структуре от количества слоев, полученное в рамках градиентной модели термоупругости для заданных толщин слоев: 70 мкм (оксид алюминия) и 20 мкм (хром)

Рис. 2.11 поясняет сформулированный выше критерий прочности СКМ (2.12), отражающий возрастание максимального значения деформаций в структуре с увеличением количества слоев. Из приведенной зависимости следует, что выбранная структура композита, состоящая из 21 пары слоев, с запасом удовлетворяет критерию прочности (кривая лежит ниже линии уровня предельных деформаций $\varepsilon_{\text{cer}} = \varepsilon_{\text{cer}}^{\text{crit}} = 0,0069$).

2.5. Оценка термостойкости слоистого композитного материала

В качестве интегральной характеристики, используемой для оценки степени соответствия экспериментально достигнутых значений свойств конструкционного материала предъявляемым к нему требованиям, будем рассматривать термическую стойкость — свойство материалов противостоять, не разрушаясь, напряжениям, вызванным изменением температуры.

Известно, что термостойкость оценивается по совокупности влияющих на нее факторов, в числе которых следует отметить:

- коэффициент теплового расширения материала;
- теплопроводность материала;
- упругие свойства материала;
- структуру, форму и размеры изделия.

О термостойкости материала экспериментально можно судить по:

- 1) термоциклическим испытаниям — числу циклов нагрева и охлаждения до частичного или полного разрушения;
- 2) предельному температурному градиенту (при фиксированной характерной температуре одной из внешних границ образца), который способен выдержать материал в отсутствие зарождения трещин.

При применении СКМ в составе термонапряженных элементов конструкций ракетных двигателей и двигательных установок более применим второй способ оценки термостойкости.

Рассмотрим однородный материал, эквивалентный слоистому композиту по ряду физико-механических свойств. Условимся далее обозначать керамические слои индексом 1, а металлические — 2. Керамические слои являются внешними для композитного материала и чередуются N раз с металлическими в его объеме. При скачкообразном изменении температуры внешней поверхности образца ΔT возникают тепловые напряжения

$$\sigma_H = \frac{E\alpha\Delta T}{(1-\mu)}, \quad (2.13)$$

где коэффициент Пуассона μ , модуль Юнга E и КТЛР α определяются согласно следующим выражениям:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_1 V_1 + \mu_2 V_2, \\ E &= E_1 V_1 + E_2 V_2, \\ \alpha &= \frac{\alpha_1 E_1 V_1 + \alpha_2 E_2 V_2}{E_1 V_1 + E_2 V_2}, \\ V_1 &= \frac{(N+1)h_1}{H}, \quad V_2 = \frac{N h_2}{H}, \quad H = N(h_1 + h_2) + h_1. \end{aligned}$$

Согласно теории возникновения трещин (по аналогии с [86]) можно сделать следующую энергетическую оценку. Термоудар является критическим для материала, когда энергия напряженно-деформированного состояния вследствие температурного перепада превышает суммарно энергию зарождения N_f трещин (первое слагаемое) и поверхностную энергию развития трещин до критической (нестабильной) длины A (второе слагаемое):

$$\frac{\sigma_H^2(1-\mu)V}{E} \geq \frac{\sigma_f^2(1-\mu)V}{E} + 2AN_f\gamma_f, \quad (2.14)$$

где V — объем образца материала; σ_f — уровень напряжений, когда начинается образование трещин; γ_f — удельная поверхностная энергия трещины.

Воспользуемся следующим соотношением для определения удельной поверхностной энергии трещины:

$$\gamma_f = \frac{K_{1C}^2}{2E}, \quad (2.15)$$

где K_{1C} — коэффициент трещиностойкости материала.

Кроме того, согласно соотношению Гриффитса для оценки длины нестабильной трещины:

$$A = Y \left(\frac{K_{1C}}{\sigma_f} \right)^2, \quad (2.16)$$

где Y — некоторый параметр, постоянный для рассматриваемого материала.

Введем в соотношение (2.14) поправку, учитывающую слоистую структуру композита. Она связана с дополнительным уровнем напряжений, возникающим из-за различных коэффициентов линейного расширения разнородных материалов смежных слоев:

$$\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T. \quad (2.17)$$

Очевидно, что при достаточной адгезии слоев на интерфейсах должно выполняться следующее соотношение, отражающее равенство сил:

$$(N + 1)h_1\sigma_1 + Nh_2\sigma_2 = 0, \quad (2.18)$$

где σ_i — напряжения в соответствующем слое. Воспользовавшись соотношением между деформацией и напряжением

$$\varepsilon_i = \frac{\sigma_i}{E_i}(1 - \mu_i), \quad (2.19)$$

получим следующее выражение для уровня напряжений во внешних керамических слоях:

$$\sigma_1 = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{(1-\mu_1)}{E_1} + \frac{(1-\mu_2)}{E_2} \cdot \frac{(N+1)h_1}{Nh_2}}. \quad (2.20)$$

Поправка состоит в увеличении термоупругих напряжений (2.13) в выражении (2.14) на величину напряжений, определяемых соотношением (2.20).

Таким образом, выражение (2.14) преобразуется к виду:

$$\Delta T_c \geq \frac{\sqrt{\sigma_f^4(1 - \mu)^2 + bK_{1C}^4(1 - \mu)}}{\sigma_f \left\{ E\alpha + \Delta\alpha \left[\frac{(1-\mu_1)}{E_1} + \frac{(1-\mu_2)}{E_2} \cdot \frac{(N+1)h_1}{Nh_2} \right]^{-1} \right\}}, \quad (2.21)$$

где $b = \frac{YN_f}{V}$ — некоторый параметр, характеризующий материал.

Исходя из описанного выше критерия, была проведена оценка критического значения температурного перепада для СКМ на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$, который составил $\Delta T_c = 553 \text{ К}$.

2.6. Выводы к Главе 2

1. На основе градиентных теорий теплопроводности и термоупругости развита универсальная модель для прогнозирования теплофизических и термомеханических свойств СКМ, предназначенных для применения в условиях интенсивных и резко меняющихся тепловых воздействий. Модель систематически учитывает температурные зависимости характеристик составляющих компонентов.

2. Математически формализована и проведена процедура идентификации параметров модели на основе экспериментальных данных теплофизических испытаний многослойных теплозащитных покрытий на основе системы $\text{ZrO}_2\text{—Ni}$. Результатами идентификации стали значения параметров градиентной модели теплопроводности $l = 1,9 \text{ мкм}$, $R_S = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$. Показано, что значение параметра градиентной модели термоупругости k может быть оценено параметром l .

3. Даны математические формулировки и предложены алгоритмы решения задач конструкционной и функциональной оптимизации структурных параметров СКМ с целью достижения требуемого набора физико-механических характеристик конечного материала. С использованием выработанных критериев прочности и трещиностойкости выявлен набор оптимальных структурных параметров слоистого композита конструкционного назначения на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$. Результатами оптимизации стали значения толщин керамического и металлического слоев $h_1 = 70 \text{ мкм}$ и $h_2 = 20 \text{ мкм}$ соответственно при числе пар слоев, равном 21.

4. Проведено численное моделирование температурного распределения,

а также картины напряженно-деформированного состояния в структуре слоистого композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$ с оптимальными параметрами в условиях интенсивного теплового воздействия. Показано, что максимальные температурные деформации в структуре материала не превышают предельно допустимого уровня.

5. Предложен способ аналитической оценки термостойкости СКМ. Показано, что для композита, состоящего из 21 пары чередующихся слоев Al_2O_3 и Cr с толщинами 70 и 20 мкм соответственно, максимальный температурный перепад, выдерживаемый материалом в отсутствие зарождения трещин, составляет $\Delta T_c = 553 \text{ K}$.

Выявленные оптимальные значения структурных параметров композита будут использованы далее в Главе 3 при отработке технологического способа его получения. Сопоставление результатов численного моделирования теплофизических и термомеханических характеристик композита с экспериментальными данными и оценка погрешностей разработанных моделей будут проведены в Главе 4.

Глава 3. Методика получения наноструктурированного слоистого композита оксид алюминия-хром

В данной главе описана методика получения наноструктурированного слоистого композита, состоящего из чередующихся керамических и металлических слоев (оксида алюминия и хрома) с добавкой нанопорошка оксида алюминия, на основе технологии шликерного пленочного литья.

Работа проведена с использованием базы технологического и аналитического оборудования Центра коллективного пользования космической отрасли, расположенного в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

При получении образцов СКМ были использованы структурные параметры, найденные посредством проведения процедуры оптимизации с привлечением физико-математической модели, описанной в Главе 2.

Основные изложенные в настоящей главе результаты отражены в работах [9, 10, 87].

Автор выражает благодарность группе к.т.н. А.А. Бармина, совместно с которой были получены результаты синтеза и экспериментального исследования структурных, теплофизических и термомеханических свойств опытных образцов СКМ.

3.1. 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: 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 $1 \div 2$ мкм, нанопорошок оксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нано}}$, полученный методом плазмохимического синтеза [88], с характерным размером гранул $20 \div 300$ нм и порошок хрома с характерным размером гранул

30 ÷ 40 мкм. Следует ожидать, что введение наноструктурной добавки в керамические слои будет способствовать повышению как механических свойств материала, так и качества спекания.

На Рис. 3.1 приведены изображения исходных порошков хрома и наноразмерного оксида алюминия, полученные с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG с системой рентгеновского микроанализа EDAX Trident XM4.

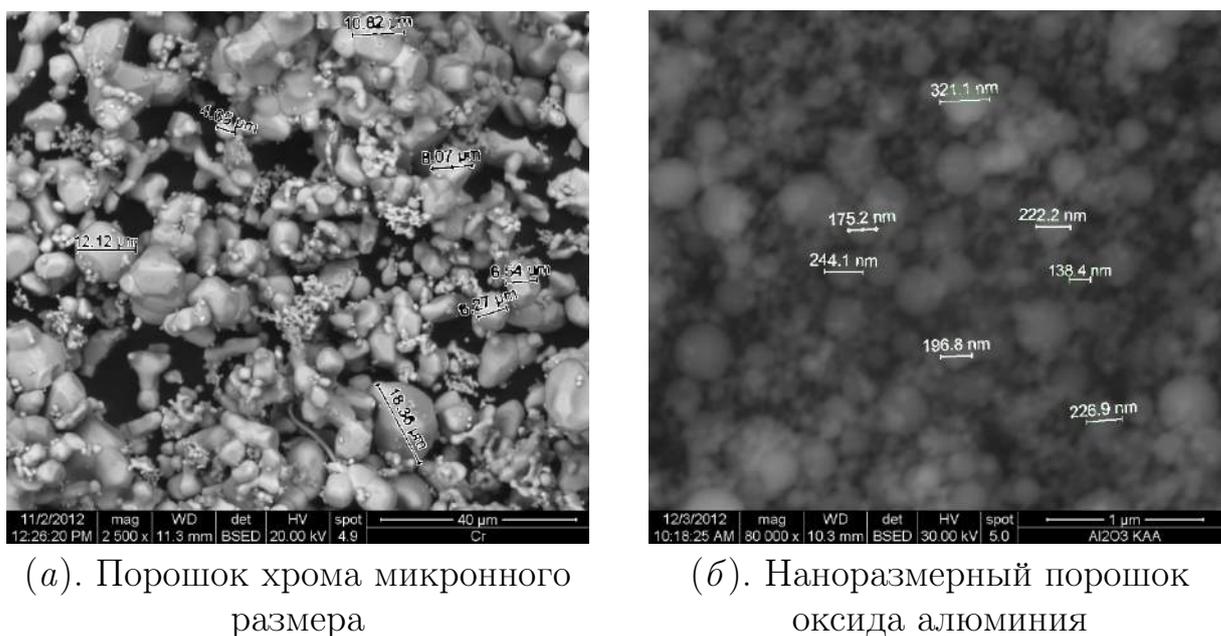


Рис. 3.1.

РЭМ-изображения исходных порошков с обозначениями характерных размеров гранул

При приготовлении шликера критическим параметром является удельная площадь поверхности исходных порошков. Слишком большая поверхностная энергия может потребовать неприемлемого количества связующего компонента для получения шликера. Величина удельной площади поверхности исходных порошков измерялась адсорбционным методом [89] на установке Nova 1000e с последующей обработкой результатов многоточечным методом БЭТ [90] и составила 9,2 м²/г для порошка Al₂O₃ микронного размера (BK-100) и 15,1 м²/г для нанопорошка Al₂O₃^{нано}. Эти данные свидетельствуют о необходимости проведения дополнительной операции отжига нанопо-

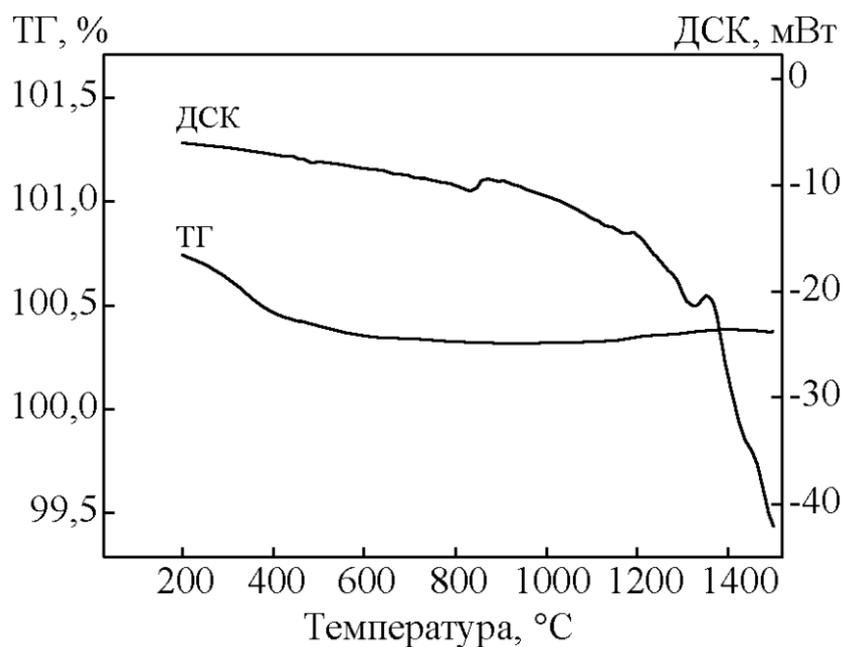


Рис. 3.2.

Результаты термического анализа нанопорошка оксида алюминия: температурная зависимость относительного изменения массы образца (ТГ-кривая) и мощности тепловых эффектов, сопровождающих процесс нагрева (ДСК-кривая)

рошка $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нано}}$ для уменьшения удельной площади его поверхности. Подходящая температура отжига определялась на основании данных термического анализа, проведенного по следующей схеме.

Нанопорошок оксида алюминия нагревался с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter QMS 403 Aeolos со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона до температуры $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$. На Рис. 3.2 отражены полученные характеристики. Термогравиметрическая кривая (ТГ-кривая), отражающая относительное изменение массы образца с ростом температуры, показывает, что в интервале $200 \div 500\text{ }^\circ\text{C}$ 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 наблюдаться при изменении температуры, иллюстрирует кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-кривая), указывающая, в данном случае, на наличие фазовых переходов при температурах в окрестностях 850 , $1\ 200$ и $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$.

Следует обратить внимание, что при температурах выше 1 200 °С 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 °С, 1 000 °С, 1 100 °С и 1 200 °С в воздушной печи. Результаты измерений удельной площади поверхности нанопорошка после термической обработки приведены в Таблице 9.

Таблица 9.

Удельная площадь поверхности нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нано}}$

Образец $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нано}}$	$S_{\text{уд. пов.}}, \text{ м}^2/\text{г}$
до отжига	15,14
отжиг 900 °С (1 час)	13,46
отжиг 1 000 °С (1 час)	14,46
отжиг 1 100 °С (1 час)	11,72
отжиг 1 200 °С (1,5 часа)	11,40

Таким образом, отжиг при температуре 1 200 °С позволяет получить минимальное значение удельной площади поверхности с сохранением наноструктуры порошка.

3.2. Технологическая цепочка получения СКМ

Последовательность операций получения многослойных наноструктурированных металл-керамических композитов представлена на Рис. 3.3. Для получения шликера необходимой консистенции для литья пленок использовалось 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). Составы шликеров приведены в Таблице 10.

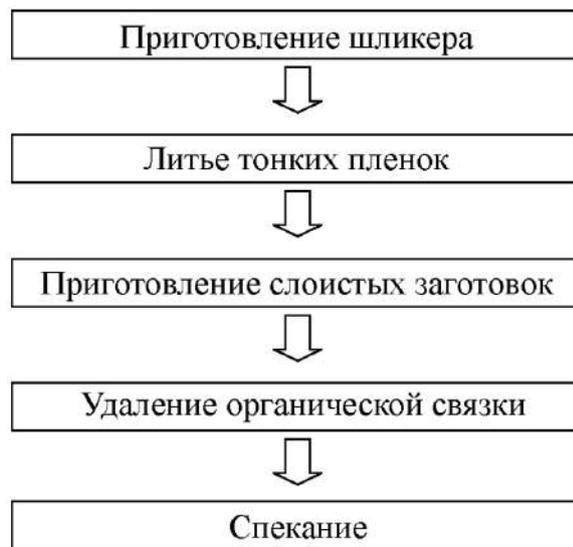


Рис. 3.3.

Последовательность операций получения многослойного металл-керамического композита

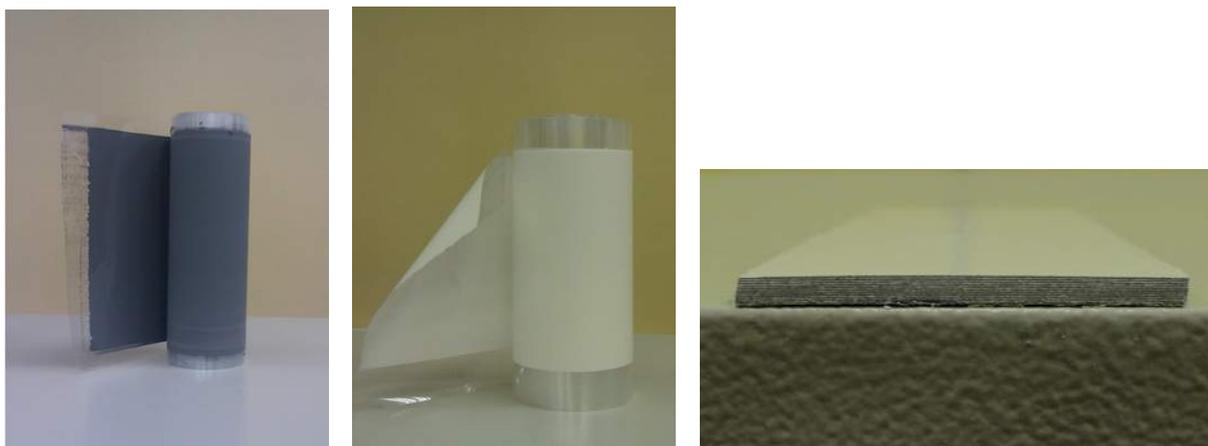
Таблица 10.

Состав шликеров, использованных при пленочном литье

Компонент	Назначение	Cr-шликер, масс.%	Al ₂ O ₃ -шликер, масс.%
ВК-100	Матрица	—	52,1
Al ₂ O ₃ ^{нано}	Добавка	—	5,8
Cr	Матрица	64,86	—
Синтанол	Дефлокулянт	0,115	0,14
Трихлорэтилен	Растворитель	21,78	26,09
Этиловый спирт	Растворитель	2,66	3,19
Раствор поливинилбутираля	Связующее вещество	5,76	6,9
Дибутилфталат	Пластификатор	4,825	5,78

Пленки наносились на майларовую ленту с использованием установки пленочного литья КЕКО САМ-L252ТВ при температуре 60 °С в зоне подогрева. Ширина пленок составляла 100 мм, толщина — 0,15 мм (Рис. 3.4, а, б). После высыхания пленки снимались с майларовой ленты, собирались в пакет из чередующихся керамических (ВК-100 + Al₂O₃^{нано}) и металлических (Cr) слоев и прессовались на одноосном ручном прессе Mesamaq DE-100. Для прессования заготовок (Рис. 3.4, в) задавалось гидростатическое давление на шток пресса 1 100 бар.

Термогравиметрический анализ шликерных пленок (Рис. 3.5) показал, что в температурных интервалах 180 ÷ 250 °С и 300 ÷ 500 °С происходит зна-



(а). Металлическая шликерная пленка (б). Керамическая шликерная пленка (в). Спрессованный пакет из чередующихся металлических и керамических пленок

Рис. 3.4.

Отлитые шликерные пленки и многослойный спрессованный пакет

чительная потеря массы образцов, что связано с выгоранием компонентов органического связующего шликера. При температурах выше 500°C снижение массы образцов становится не таким существенным. Полученные данные позволили установить параметры оптимального температурного цикла удаления связующего (Рис. 3.6, а).

Далее прессованные заготовки в соответствии с выбранным режимом подвергались удалению органического связующего на установке для удаления пластификатора ВакЭТО ВМС-22-10,5 в динамическом вакууме.

Спекание заготовок слоистых металл-керамических нанокomпозитов после удаления органической составляющей происходило в высокотемпературной вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем СШВЭ-1.2,5/25-ИЗ и автоматическим поддержанием температурных режимов. Температурный цикл режима спекания представлен на Рис. 3.6, б. Скорости нагрева и охлаждения, а также значения температур выдержек основаны на собственных данных предварительных испытаний, а также сведениях, содержащихся в [91, 92].

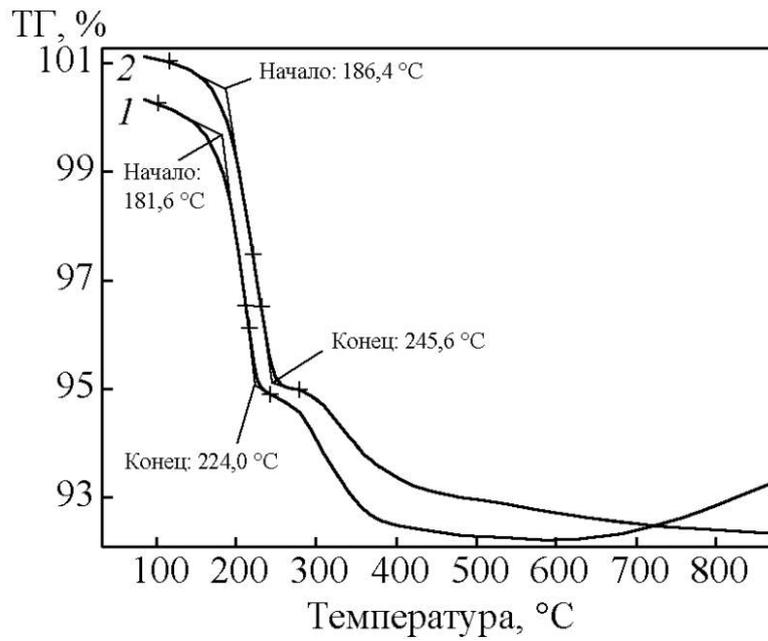
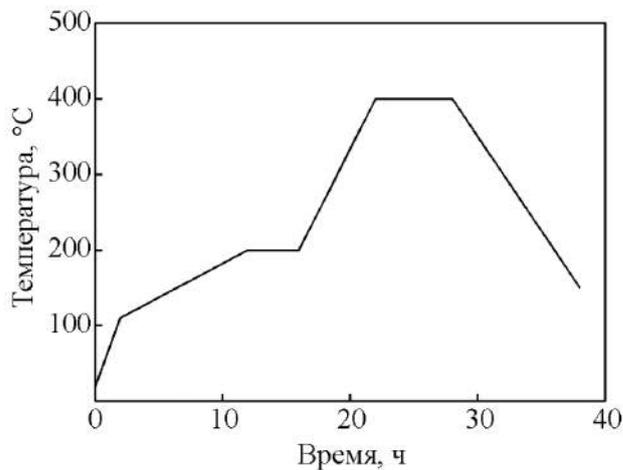
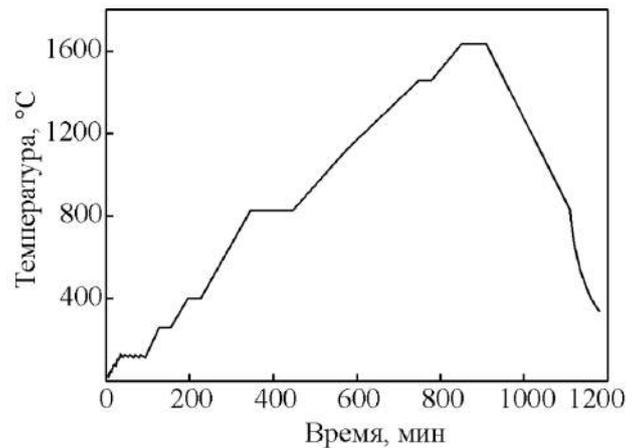


Рис. 3.5.

Термогравиметрический анализ металлической (1) и керамической (2) шликерных пленок: температурная зависимость относительного изменения массы образцов



(а). Оптимальный режим удаления органической связки из слоистой заготовки



(б). Цикл спекания слоистой заготовки

Рис. 3.6.

Температурные режимы, использованные при получении композита

Общий вид полученного образца композиционного материала, имеющего форму пластины, представлен на Рис. 3.7, а. С целью демонстрации обрабатываемости полученного материала при помощи лазерного технологического комплекса Diamaх GT10 из образца композита была изготовлена прокладка в



(а). Образец в форме пластины



(б). Прокладка в форме шайбы, изготовленная из плоского образца

Рис. 3.7.

Общий вид образцов полученного слоистого нанокompозита оксид алюминия-хром

виде шайбы (Рис. 3.7, б) для применения в составе термонапряженного узла дугового плазмотрона.

3.3. Исследование плотности образца СКМ

Плотность образца полученного СКМ определялась пикнометрическим методом с использованием гелиевого пикнометра Ultrapycnometer 1200e. Метод обеспечивает достаточно точное совпадение результата измерения с истинным значением плотности материала. Для сравнения было найдено также значение кажущейся плотности, равное $\rho_{\text{app}} = m/V$, где m — масса образца слоистого нанокompозита, V — его объем, определенный по результатам измерений его линейных размеров с помощью штангенциркуля. Масса образцов измерялась на аналитических весах с точностью 0,001 г. Усредненные по серии измерений значения кажущейся и пикнометрической плотности исследуемого образца представлены в Таблице 11.

Сравнение значений кажущейся и пикнометрической плотности образца позволяет судить о наличии незначительной открытой пористости в материале, которая составляет не более 2,5 %.

Результаты измерения плотности образца слоистого нанокompозита
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$

Масса	Кажущаяся плотность	Пикнометрическая плотность
m , г	ρ_{app} , г/см ³	$\rho_{\text{pycн}}$, г/см ³
4,62	4,43	4,32

3.4. Исследования микроструктуры и элементного состава образца СКМ

Исследования микроструктуры и элементного состава СКМ проводились при помощи растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG с интегрированной системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа EDAX Trident XM4.

Подготовка шлифов поперечного сечения образца для проведения исследований проводилась по следующей схеме. С использованием прецизионного отрезного станка Isomet 1000 из образца вырезался небольшой фрагмент, который затем проходил процедуру горячей запрессовки в токопроводящий компаунд при помощи автоматического гидравлического прессы Simplimet 1000. Необходимое положение образца по отношению к рабочей поверхности шлифа в процессе запрессовки обеспечивалось посредством его фиксации специальным металлическим держателем. На Рис. 3.8 представлена полученная заготовка шлифа в форме цилиндра диаметром 25 мм. Далее проводилась обработка рабочей поверхности запрессованного образца с использованием шлифовально-полировального станка Buehler EcoMet 250 и AutoMet 250.

На Рис. 3.9 приведены изображения микроструктуры шлифа поперечного сечения образца СКМ, полученные при различных увеличениях с использованием детектора обратно рассеянных электронов (BSED), обеспечивающего Z-контраст изображения.

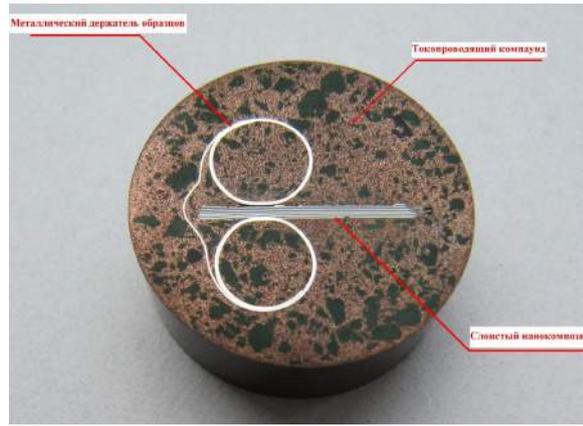
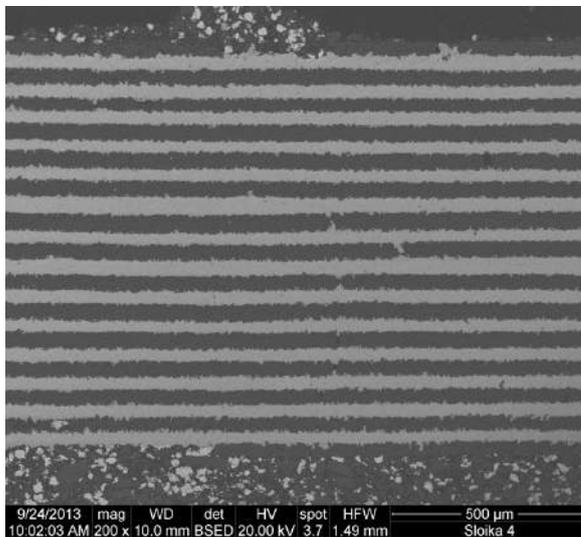
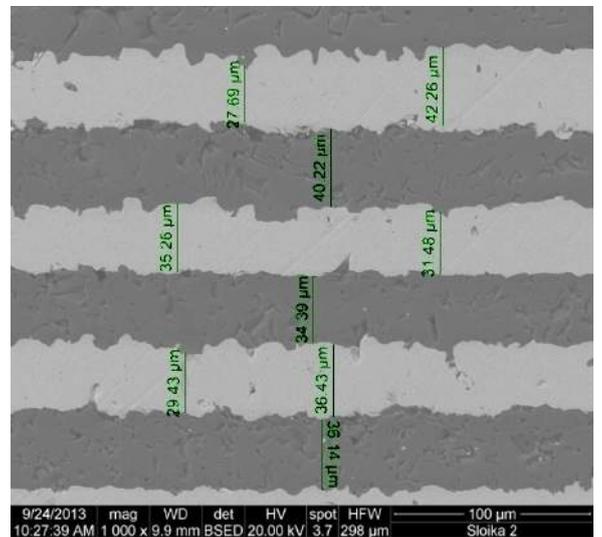


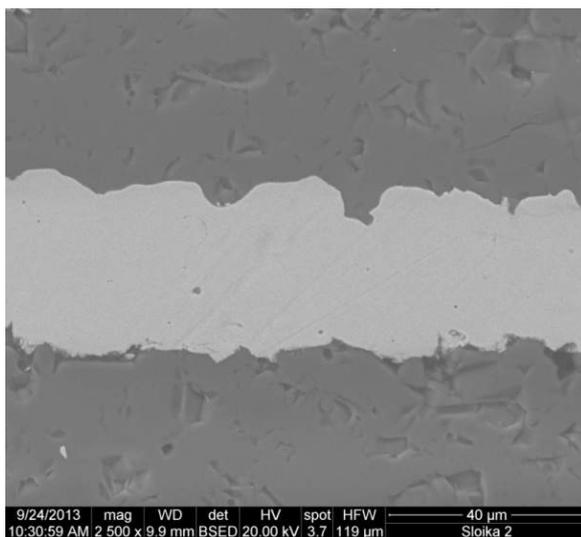
Рис. 3.8.
Шлиф поперечного сечения образца СКМ



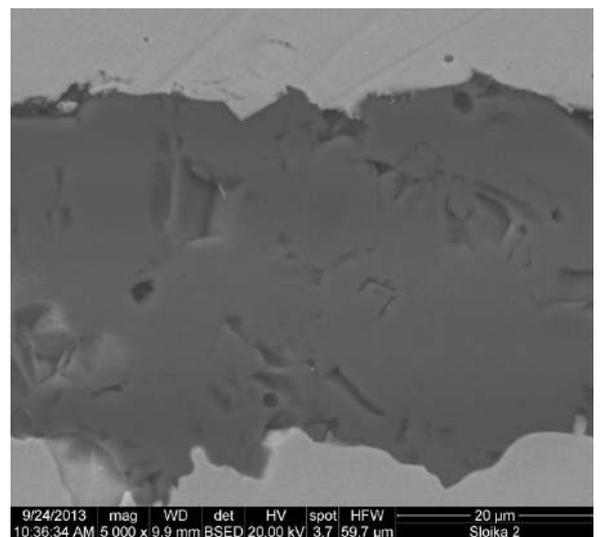
(а). Увеличение 200×



(б). Увеличение 1 000×



(в). Увеличение 2 500×



(г). Увеличение 5 000×

Рис. 3.9.
РЭМ-изображения поперечного сечения СКМ при различных увеличениях

На приведенных снимках отчетливо заметны чередующиеся светлые и темные полосы, образованные металлическими и керамическими слоями соответственно. Средняя толщина металлических слоев составила 35 мкм, керамических — 40 мкм. Видно, что структура металлического и керамического слоев достаточно однородна, не имеет дефектов, границы между слоями развиты, пустоты на межслоевых границах отсутствуют. Для керамического слоя характерна незначительная остаточная пористость структуры.

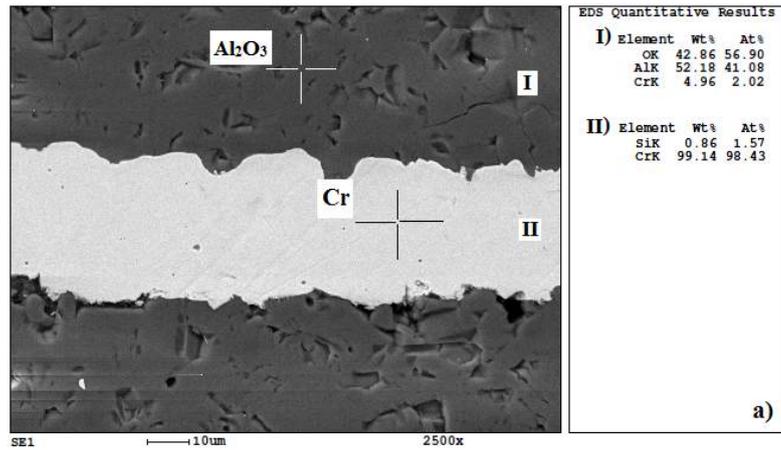
Анализ данных растровой электронной микроскопии позволяет сделать заключение о:

- высокой степени консолидации керамики;
- высоком показателе газоплотности материала (о чем косвенно свидетельствует высокая плотность металлических слоев);
- хорошем адгезионном сцеплении между слоями.

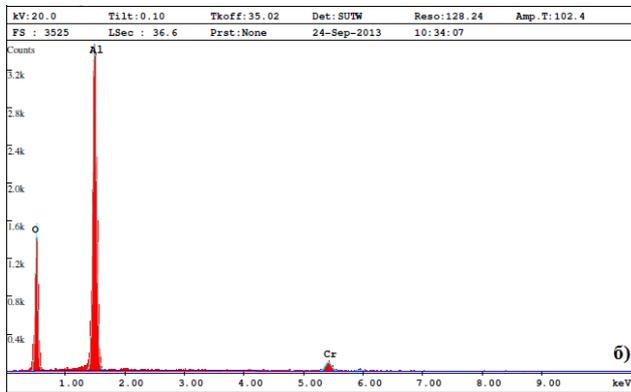
Последний вывод отчасти является следствием добавления в исходную шихту порошка наноразмерного оксида алюминия, способствующего повышению плотности и уменьшению начальной пористости заготовки материала. Кроме того, для композитов выбранного состава характерны механический и химический (с образованием твердого раствора хрома в оксиде алюминия) типы связей между слоями, что также положительным образом сказывается на величине межслоевого адгезионного взаимодействия.

Анализ элементного состава слоев образца показал содержание 99,2 ат. % хрома в металлическом слое, а также 39,83 ат. % алюминия и 59,32 ат. % кислорода — в керамическом (Рис. 3.10). Полученные результаты свидетельствуют о достижении достаточно высокой степени чистоты металлического и керамического слоев СКМ.

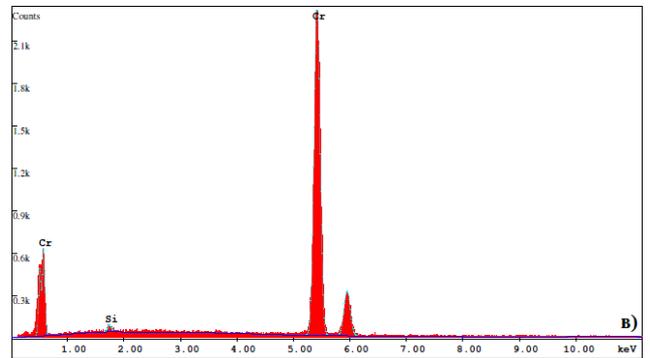
Практически 100 % доля хрома в металлическом слое позволяет исключить вероятность наличия в данной области каких-либо сторонних фаз. По этой причине при дальнейшем проведении фазового анализа СКМ основной акцент делался на исследовании керамического слоя.



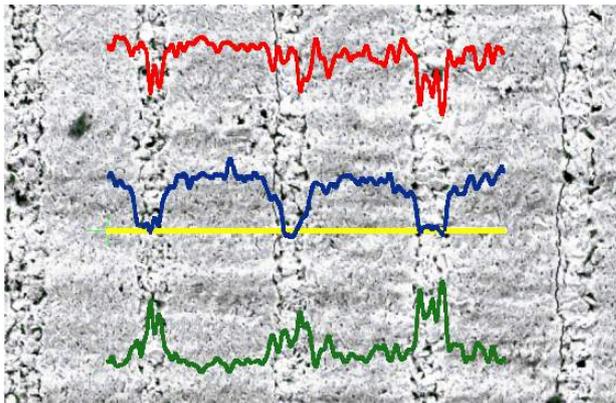
(a). Микроструктура



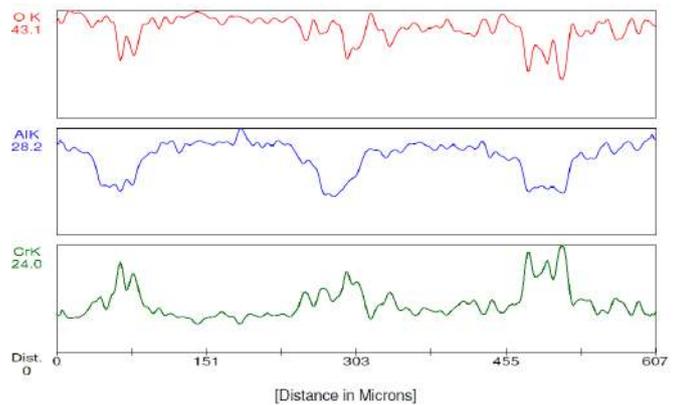
(б). Элементный состав керамического слоя



(в). Элементный состав металлического слоя



(г). Направление поперечного сканирования СКМ при анализе элементного состава



(д). Результаты анализа элементного состава вдоль линии, перпендикулярной межслоевым границам

Рис. 3.10.

Микроструктура и результаты элементного анализа слоев нанокпозиционного материала

Стоит учитывать, что при температурах термообработки, достигающих 1 600 °С, значительно увеличивается давление насыщенных паров хрома, происходит частичный унос и подплавление материала. При спекании в вакууме остаточный кислород может вызывать окисление металлических слоев на периферии образца. Указанные процессы могут привести к частичному разрушению, деформации и расслоению краевой части образца.

3.5. Исследования фазового состава образца СКМ

Исследование фазового состава образца СКМ проводилось двумя методами: комбинационного рассеяния света (КР) и рентгеноструктурного анализа.

КР-спектры были получены с использованием КР-спектрометра Horiba Yobin Yvon T6400 при возбуждении аргоновым лазером с длиной волны 488 нм в диапазоне $100 \div 1900 \text{ см}^{-1}$. На изображении микроструктуры поперечного сечения образца СКМ (Рис. 3.11) выделена характерная область керамического слоя, в пределах которой проводилось исследование фазового состава.

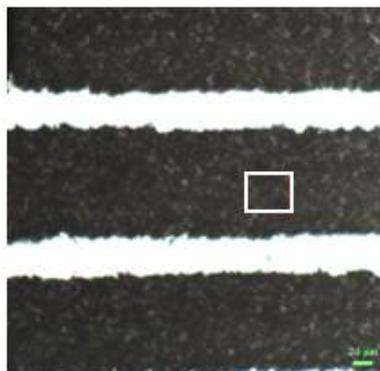


Рис. 3.11.

Область исследования фазового состава керамического слоя СКМ методом КР

Сравнение линий полученных спектров ($379, 417, 645, 751 \text{ см}^{-1}$) с эталонными, характерными для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, показывает практически полное их

совпадение (Рис. 3.12), что указывает на наличие фазы оксида алюминия в α -модификации. Посторонних примесей не обнаружено.

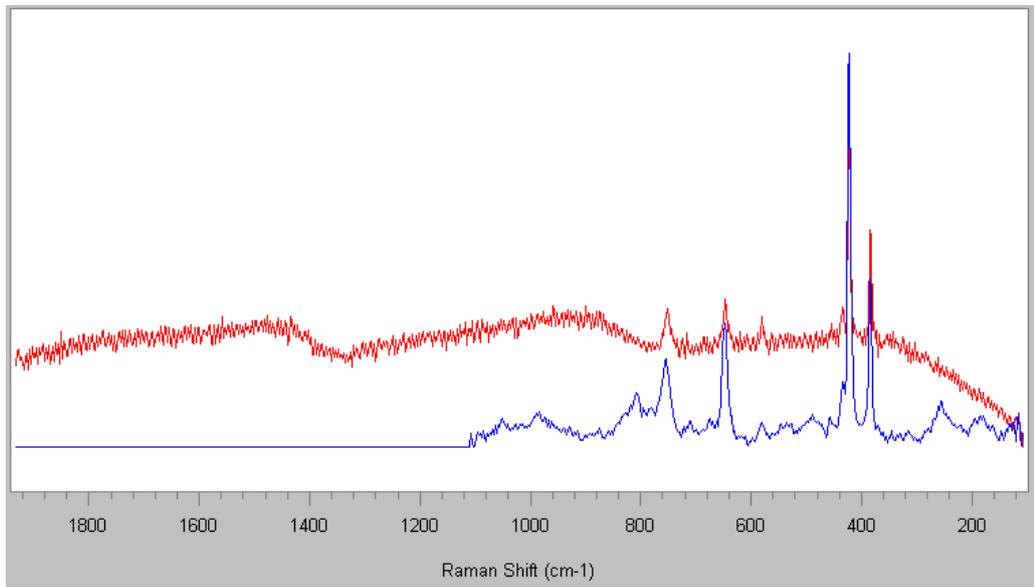


Рис. 3.12.

Сравнение расположения полученных линий КР-спектра области керамического слоя СКМ (красные) с эталонными, характерные для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (синие)

Для подтверждения фазового состава керамического слоя нанокompозита дополнительно был проведен рентгеноструктурный анализ с использованием $\Theta - \Theta$ рентгеновского дифрактометра PANalytical Empyrean при комнатной температуре в фильтрованном медном излучении с длиной волны $1,54178 \text{ \AA}$. Идентификация кристаллических фаз проводилась с использованием банка данных ICDD-2010. Для улучшения качества анализа образец был растерт в порошок после спекания.

Обработка результатов анализа (Рис. 3.13) позволила заключить, что основной фазой керамического слоя образца СКМ является оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

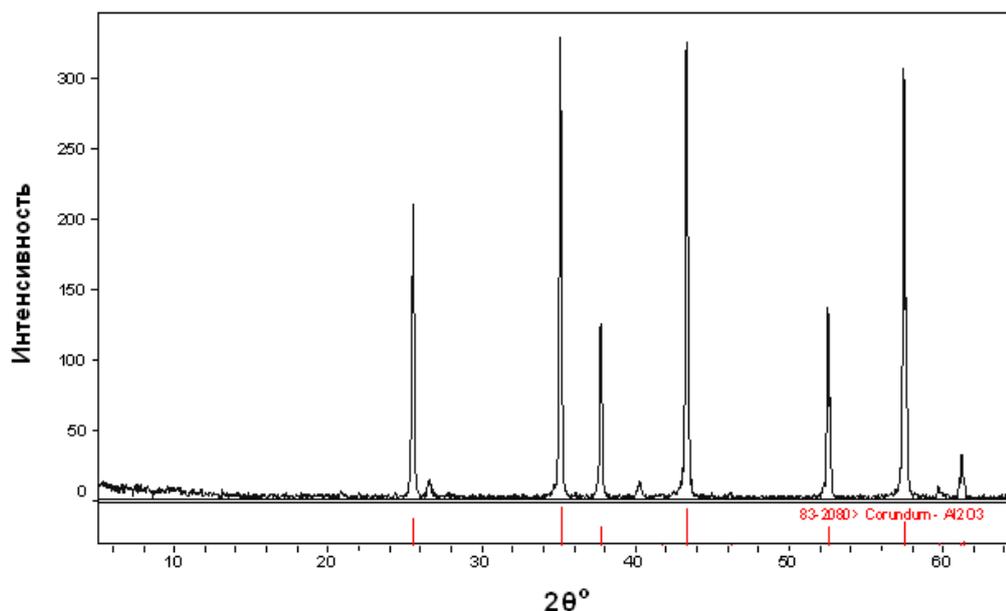


Рис. 3.13.

Фрагмент дифрактограммы образца СКМ

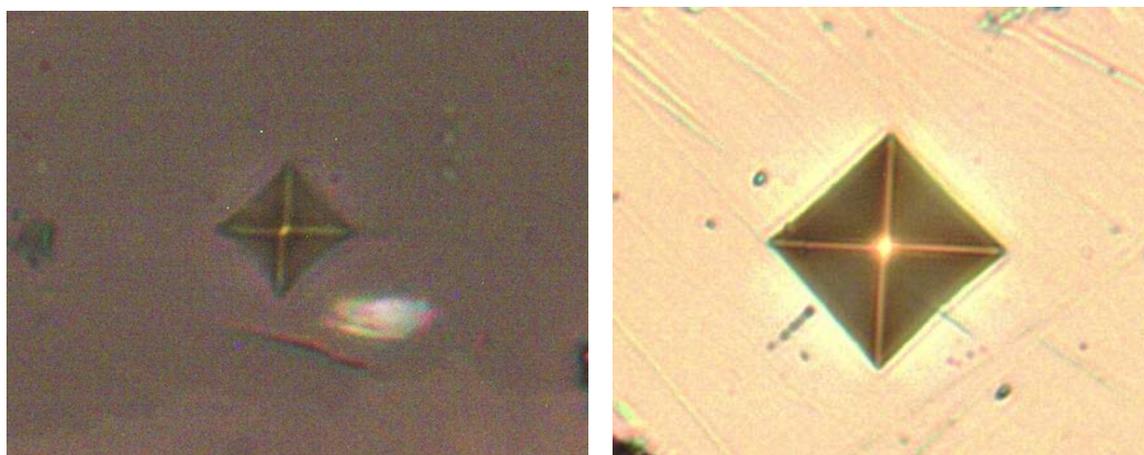
3.6. Исследование микротвердости слоев образца СКМ

Исследование микротвердости СКМ проводилось методом Виккерса — путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды в различные участки рабочей поверхности шлифа поперечного сечения образца.

Измерения проводились с использованием микротвердомера Buehler Micromet 5114. Конечная обработка результатов измерений осуществлялась с использованием специализированного программного обеспечения Image Expert MicroHardness, предоставляющего возможности для графического анализа изображений отпечатков индентора и расчета значений микротвердости фазовых структурных составляющих материала.

В ходе измерений производилось плавное возрастание усилия приложенной к образцу нагрузки, которое достигало заданного номинального значения через 5 с с момента его приложения. Продолжительность выдержки под нагрузкой составила 10 с. Величина нагружающего усилия выбиралась из соображений получения достаточной четкости отпечатка и задавалась равной 0,1 кгс при воздействии на керамические слои и 0,05 кгс — на металлические. Снимки отпечатков поверхности образца после индентирования были получе-

ны при помощи интегрированной в микротвердомер оптической измерительной системы (Рис. 3.14). Программная обработка полученных изображений позволила определить геометрические размеры отпечатков (длины его диагоналей).



(а). Керамический слой, нагрузка 0,1 кгс

(б). Металлический слой, нагрузка 0,05 кгс

Рис. 3.14.

Изображения отпечатков, полученных на поверхности шлифа поперечного сечения СКМ после проведения индентирования, при увеличении $50\times$

Значение микротвердости по шкале Виккерса рассчитывалось по формуле

$$HV = 0,1891 \cdot \frac{F}{d^2},$$

где F , Н — величина нагружающего усилия, d , мм — среднеарифметическое значение длин диагоналей отпечатка. Определение микротвердости каждого из слоев проводилось по результатам пяти измерений, которые сведены в Таблицу 12.

Средняя микротвердость керамического слоя составила 23,8 ГПа по шкале Виккерса, что соответствует справочному значению микротвердости массивного корунда $20 \div 25$ ГПа. Полученное значение микротвердости служит дополнительным подтверждением достаточной степени консолидации оксида алюминия. Средняя микротвердость металлического слоя хрома составила 1,5 ГПа, что также соответствует справочному значению микротвердости

Результаты исследования микротвердости слоев СКМ по Виккерсу

Тип слоя	Нагружающее усилие, кгс	Микротвердость, ГПа	Средняя микротвердость, ГПа
Керамический (Al ₂ O ₃)	0,1	22,17	23,8
		21,69	
		24,20	
		25,27	
		25,46	
Металлический (Cr)	0,05	1,46	1,5
		1,76	
		1,30	
		1,55	
		1,41	

беспримесного хрома, а следовательно, является доказательством отсутствия каких-либо сторонних фаз.

3.7. Выводы к Главе 3

1. Разработан технологический способ получения СКМ на основе системы оксид алюминия-хром, включающий подготовку исходных порошков и шликеров, изготовление пленок, приготовление слоистых заготовок, удаление связующего, спекание.

2. Измерения кажущейся и пикнометрической плотности образца СКМ свидетельствуют о незначительной остаточной открытой пористости материала на уровне $2 \div 2,5$ %.

3. Результаты исследования микроструктуры и анализа элементного состава слоев образца СКМ показали отсутствие посторонних примесей в слоях материала, в том числе следов органического связующего компонента. Полученные данные свидетельствуют о правильно подобранных температурных режимах удаления пластификатора и консолидации материала. Зерна металлического слоя после спекания увеличены в размерах, образуют непроницаемую, газоплотную структуру. СКМ обладает развитыми межслоевыми интерфейсами, пустоты и несплошности на границах отсутствуют, что свидетельствует о хорошей адгезии между слоями.

4. Анализ фазового состава позволил заключить, что основной фазой керамического слоя образца СКМ является оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

5. Результаты исследования микротвердости слоев СКМ (20 ÷ 25 ГПа для керамического и 1,5 ГПа для металлического по шкале Виккерса) соответствуют справочным значениям для беспримесных компонентов и доказывают отсутствие каких-либо сторонних фаз.

Таким образом, аттестация структурных характеристик полученного материала подтвердила корректность выбранных параметров технологического цикла. Теплофизические и термомеханические характеристики полученных образцов СКМ будут исследованы в Главе 4 с целью проведения процедуры верификации физико-математической модели, развитой в Главе 2.

Глава 4. Экспериментальное исследование характеристик слоистого композиционного материала оксид алюминия-хром

В настоящей главе проведены анализ и обобщение экспериментальных данных исследования теплофизических и термомеханических свойств образцов СКМ, полученных в соответствии с процедурой, описанной в Главе 3. Это позволяет, с одной стороны, верифицировать физико-математическую модель, развитую в Главе 2, а с другой — сделать выводы о влиянии состава и технологических параметров на свойства СКМ и дать рекомендации по их оптимизации.

Некоторые из изложенных в настоящей главе результатов отражены в работе [4].

4.1. Модуль нормальной упругости и внутреннее трение

Исследование термоупругих свойств СКМ проводилось ультразвуковым резонансным спектроскопическим методом с использованием установки ультразвуковой диагностики материалов «МУЗА», выполненной на базе высокотемпературной вакуумной печи ВакЭТО ВЭ-0,8-28.

Исследуемые образцы имели форму балок прямоугольного сечения с высоким аспектным отношением (длиной 25 мм и площадью поперечного сечения 8 мм²). Таким геометрическим параметрам образца соответствовало значение резонансной частоты колебаний, лежащее в окрестности 170 кГц.

Снятые характеристики спектра колебаний образца (амплитуды, резонансные частоты и ширины спектральных пиков) использовались для расчета модуля нормальной упругости E (модуля Юнга) и внутреннего трения Q^{-1} материала по формулам:

$$E = 4\rho h^2 f^2,$$

$$Q^{-1} = \Delta f_{ri}/f,$$

где ρ — плотность исследуемого материала, h — высота образца; f — частота резонансного пика, $\Delta f_{\text{н}}$ — ширина спектрального пика, соответствующая значению амплитуды колебаний, равной $\frac{1}{\sqrt{2}}f$.

Внутреннее трение является структурно-чувствительной величиной и характеризует диссипацию механической энергии в материале. Количественно величина Q^{-1} равна отношению энергии, рассеянной в образце за цикл колебаний, к максимальному значению упругой энергии, имеющей место в том же цикле.

На предварительном этапе исследования проводилось определение модуля нормальной упругости СКМ при комнатной температуре. При этом частота возбуждаемых колебаний варьировалась в диапазоне $50 \div 350$ кГц. Значение модуля Юнга СКМ при комнатной температуре составило 321 ГПа. Согласно справочным данным [93] значение данной величины при комнатной температуре для чистого хрома лежит в интервале $280 \div 315$ ГПа, а для чистого оксида алюминия — в интервале $380 \div 400$ ГПа. Таким образом, полученное значение модуля нормальной упругости СКМ занимает промежуточное положение между соответствующими показателями составляющих его фаз.

Далее проводилось измерение температурной зависимости модуля Юнга в температурном интервале $300 \div 1\,200$ °С. Измерение осуществлялось в процессе нагрева образца до максимальной температуры. Температурный цикл измерений выполнялся в автоматическом режиме с использованием электронного программируемого терморегулятора и специального программного обеспечения (поставляемого вместе с установкой), осуществляющего управление температурным режимом и контроль всех его параметров. Скорость нагрева поддерживалась постоянной в ходе эксперимента и составляла 12 °С/мин, давление в рабочей камере не превышало 10^{-3} Па.

На Рис. 4.1 приведены результаты измерений температурных зависимостей модуля Юнга и внутреннего трения.

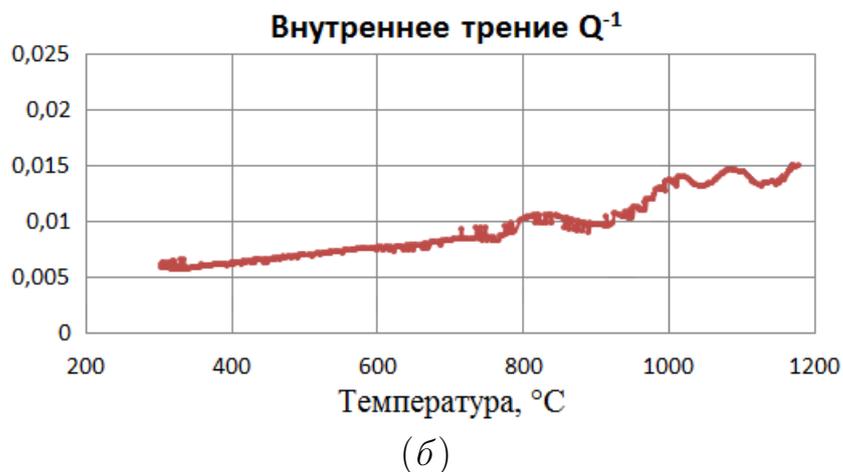
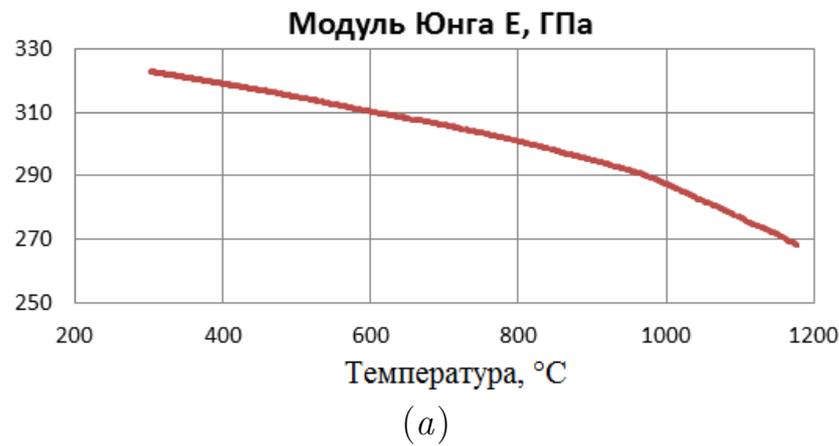


Рис. 4.1.

Результаты исследования температурных зависимостей модуля Юнга и внутреннего трения СКМ

Из графиков видно, что относительное изменение модуля Юнга, зарегистрированное во всем температурном диапазоне измерений, составило 17 %.

4.2. Исследование предела прочности при изгибе СКМ

Исследование механических свойств СКМ проводилось по схеме трехточечного изгиба с использованием испытательной установки, спроектированной на основе высокотемпературной печи ВЭ-3-24-РМ и универсальной электромеханической машины УТС 110М.

Стандартный набор оснасток не позволяет проводить испытания на изгиб образцов малых размеров (длиной менее 40 мм), что существенно ограничивает возможности исследования образцов материалов, получаемых с использованием различных методов синтеза. По этой причине был разработан

и изготовлен дополнительный комплект оснасток для проведения испытаний образцов малых размеров (Рис. 4.2). Комплект состоит из стационарного столика для размещения образцов с расстоянием между опорами 18 мм (с легкосъёмными кромками или с монолитной геометрией) и динамически перемещаемого пуансона (легко заменяемой цилиндрической или Т-образной геометрии), непосредственно воздействующего на образец при испытании.

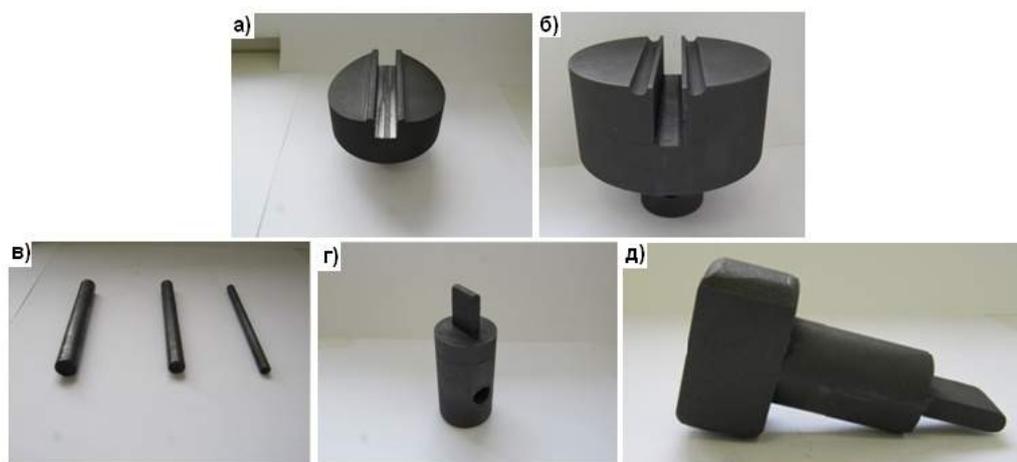


Рис. 4.2.

Комплект оснасток для испытания образцов малых размеров: а) столик с фиксированной кромкой; б) столик со съёмной кромкой; в) съёмные стержни-фиксаторы; г) Т-образный пуансон; д) легкосъёмный цилиндрический пуансон

Образцы для проведения испытания на изгиб представляли собой балки прямоугольного сечения и были получены методом лазерной резки с использованием лазерного технологического комплекса Diamax GT10. Испытания проводились при комнатной и повышенной температурах (25 и 900 °С) в условиях динамического вакуума (1 Па).

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 14019-2003 (механические испытания на изгиб) и ГОСТ 9651-84 (механические испытания при повышенной температуре). На начальном этапе осуществлялся нагрев образца до необходимой температуры со скоростью 10 °С/мин, после чего печь переводилась в режим поддержания постоянной температуры испытаний. Перемещение траверсы осуществлялось со скоростью 0,5 мм/мин до соприкоснове-

Результаты механических испытаний образцов СКМ

Температура испытания, °С	Габаритные размеры образца, мм			Разрушающее усилие, Н	Предел прочности, МПа
	Длина	Ширина	Высота		
25	20	6,38	2,2	238	208,1
900	25,3	5,3	2,33	170	159,5

ния пуансона с поверхностью образца и его последующего разрушения. Момент механического контакта регистрировался резким увеличением нагрузки.

Значение предела прочности при изгибе определялось по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{Pl}{bh^2},$$

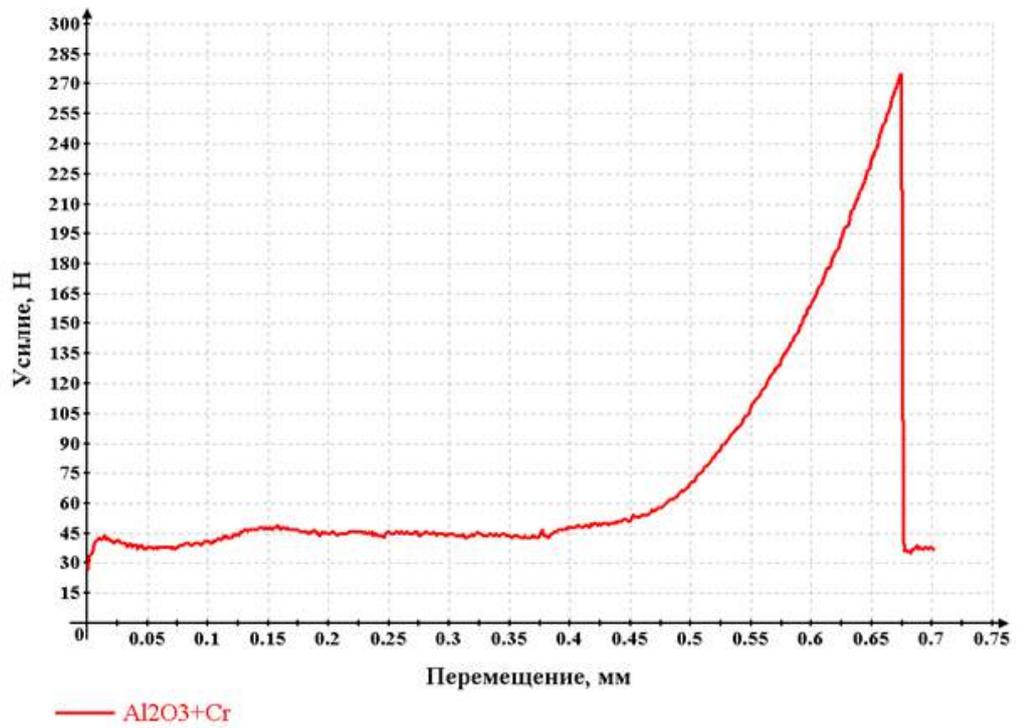
где P , Н — разрушающая нагрузка; l , мм — расстояние между опорами; b , мм — ширина образца; h , мм — толщина образца.

На Рис. 4.3 представлены диаграммы испытаний на изгиб (зависимости приложенного усилия от перемещения пуансона) образцов СКМ при температурах 25 и 900 °С. В Таблице 13 сведены соответствующие результаты и параметры испытаний.

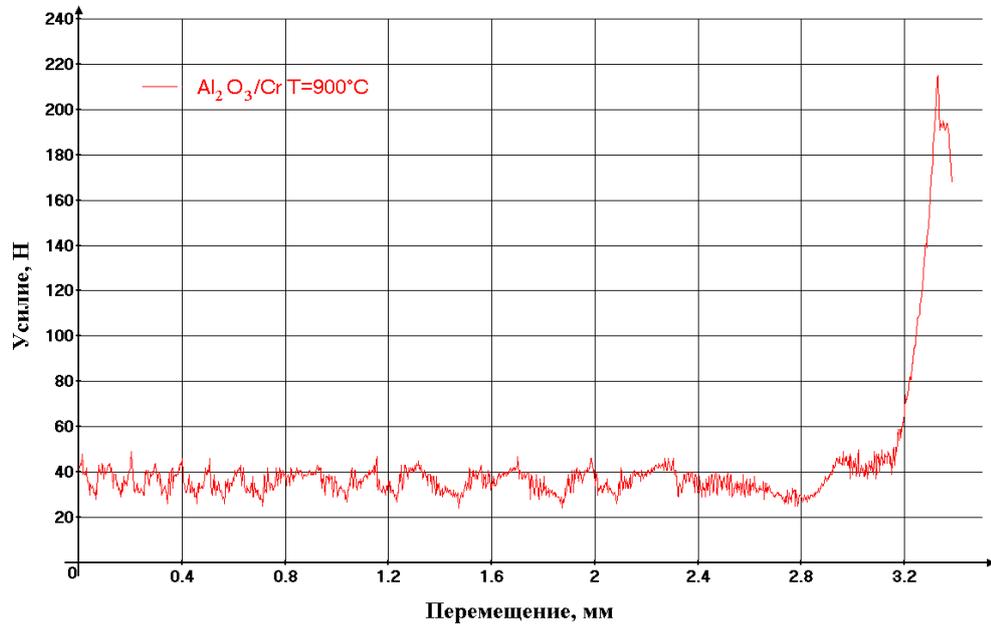
Данные экспериментальных исследований механических свойств СКМ демонстрируют умеренную их деградацию в рассматриваемом температурном интервале на уровне 24 %.

На Рис. 4.4, 4.5 приведены изображения микроструктуры поперечного сечения образца композита после испытаний. Трещина претерпевает ветвление и боковое смещение. Распространение трещины является характерным для слоистых структур — излом распространяется вдоль поверхностей межслойных интерфейсов, скачкообразно пересекая слои в поперечном направлении. На повышение конструктивных характеристик композита существенно влияет два фактора, способствующих увеличению энергии, поглощаемой при распространении трещины:

- 1) увеличенная площадь поверхности разрыва за счет наличия дополни-



(a). Температура испытаний 25°C



(б). Температура испытаний 900°C

Рис. 4.3.

Диаграмма испытания на изгиб образца СКМ при различных температурах

тельных участков, лежащих вдоль границ сопряжения слоев (Рис. 4.4);

2) пластичность металлических слоев, обеспечивающая большую вязкость характера разрушения образца композита (Рис. 4.5).

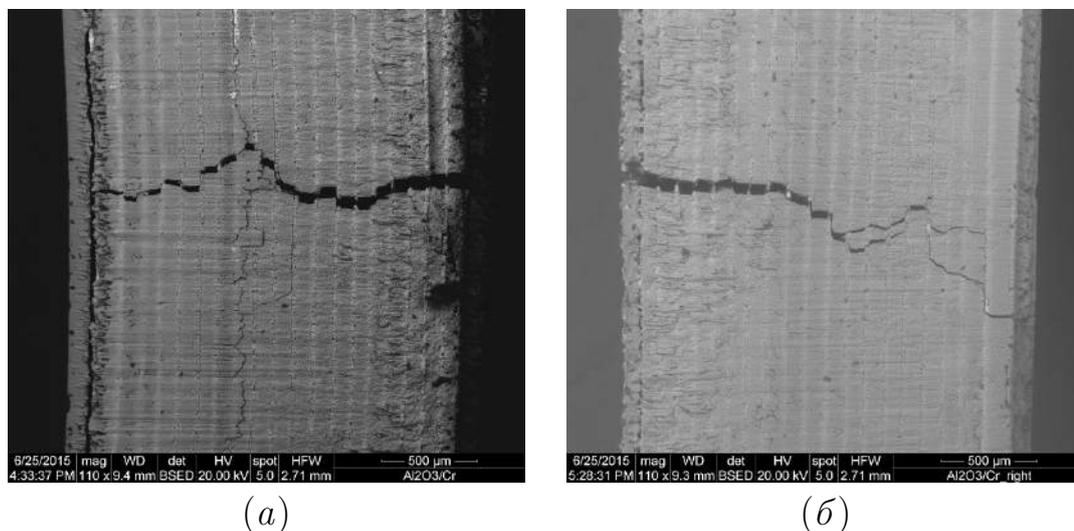


Рис. 4.4.

РЭМ-изображения микроструктуры поперечного сечения образца СКМ после механических испытаний, иллюстрирующие распространение трещины

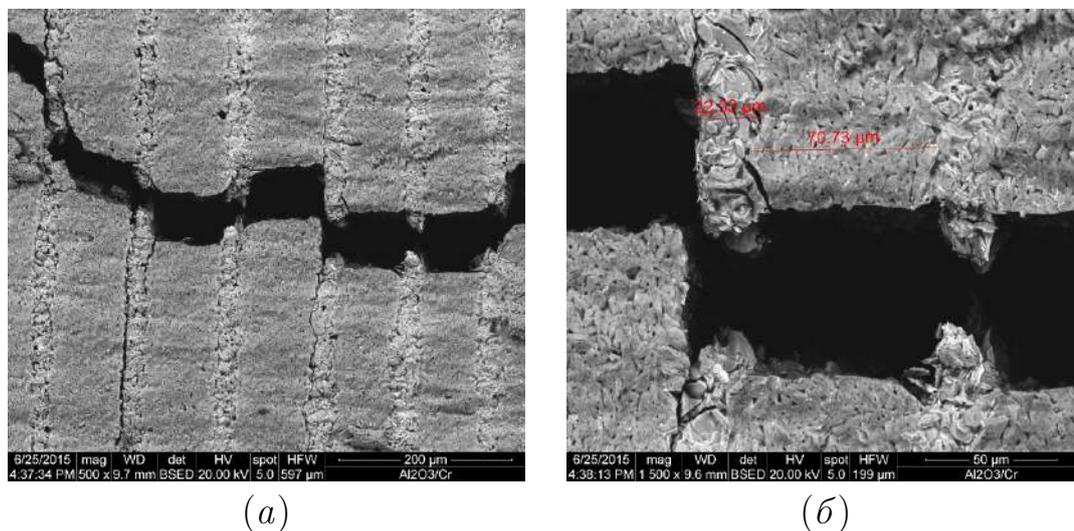


Рис. 4.5.

РЭМ-изображения микроструктуры поперечного сечения образца СКМ после механических испытаний, иллюстрирующие вязкий характер разрушения металлических слоев

4.3. Оценка трещиностойкости СКМ

Оценка трещиностойкости проводилась методом SENB, описанным в работах [94, 95]. В соответствии с используемой методикой трещиностойкость определялась по результатам испытаний на трехточечный изгиб образца с предварительно нанесенным V-образным надпилотом нескольких слоев на нижней части поверхности (Рис. 4.6).

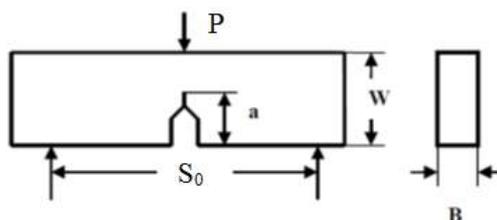


Рис. 4.6.

Схема испытаний трещиностойкости образца методом SENB

Расчет коэффициента трещиностойкости K_{1C} осуществлялся по формуле

$$K_{1C} = \frac{3PS_0}{2BW^{3/2}} \sqrt{\alpha} \cdot \frac{1,99 - \alpha(1 - \alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)}{(1 - 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}}, \quad \alpha = \frac{a}{W} = 0,45 \div 0,5,$$

где P , Н — нагрузка при разрушении образца; S_0 , м — расстояние между опорами; B и W , м — ширина и толщина образца соответственно; a , м — глубина надпила. Результаты проведенной оценки трещиностойкости показали, что достигнутое значение коэффициента трещиностойкости тестового образца превышает величину, приведенную в Таблице 1 ($5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

4.4. Исследование КТЛР СКМ

Как было отмечено в Главе 1, одним из основных критериев выбора составляющих фаз СКМ является разница значений их КТЛР. Малая разница значений КТЛР компонентов позволяет существенно снизить напряжения на внутренних границах слоев композита, возникающие при нагреве.

Исследование температурной зависимости КТЛР СКМ проводилось с использованием дилатометра Netzsch DIL 402 E/7 горизонтального типа с

толкающей штангой в температурном интервале $25 \div 1400^\circ\text{C}$. Управление измерительным процессом, регистрация и запись его параметров и результатов, а также расчет значения КТЛР и других величин осуществлялись при помощи специального программного обеспечения, входящего в комплект установки.

Исследуемый образец СКМ имел форму балки прямоугольного сечения с размерами $25 \times 4 \times 2$ мм. В ходе измерения образец нагревался со скоростью 20 К/мин в зоне однородного температурного поля печи в атмосфере гелия.

В силу анизотропии структуры свойства СКМ могут существенно отличаться в продольном и поперечном относительно межфазных границ направлениях. Относительное удлинение образца при нагревании в поперечном направлении может быть представлено в виде суперпозиции изменений длин составляющих его слоев и определено аналитически на основе данных об их КТЛР. Значительно больший интерес представляет исследование удлинения образца СКМ в продольном направлении. Разница КТЛР металлов и керамик может привести к возникновению дополнительных деформаций при нагревании — растягивающих для керамических слоев и сжимающих для металлических. При этом следует также учитывать меньшую деформативность (величину максимальных упругих деформаций) керамик в сравнении с металлами.

В Таблице 14 приведены результаты измерений КТЛР СКМ при температурах 400 и 700°C . Для сравнения приведены справочные значения той же величины отдельно для каждого из составляющих компонентов композита.

Таблица 14.

Сравнение значений КТЛР СКМ и его составляющих компонентов при различных температурах

Температура, $^\circ\text{C}$	Справочные значения КТЛР компонентов СКМ, $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$		Эффективный КТЛР СКМ, $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
	Cr	Al_2O_3	
400	10,2	8,5	8,8
700	11,0	8,3	9,1

Полученные данные свидетельствуют о незначительном превосходстве КТЛР композита над соответствующим значением для оксида алюминия и существенно меньшей его величиной по сравнению с КТЛР чистого хрома. Полученный результат согласуется с прогнозом, сделанным ранее.

На Рис. 4.7 представлена измеренная температурная зависимость изменения линейного размера образца СКМ, а также его КТЛР.

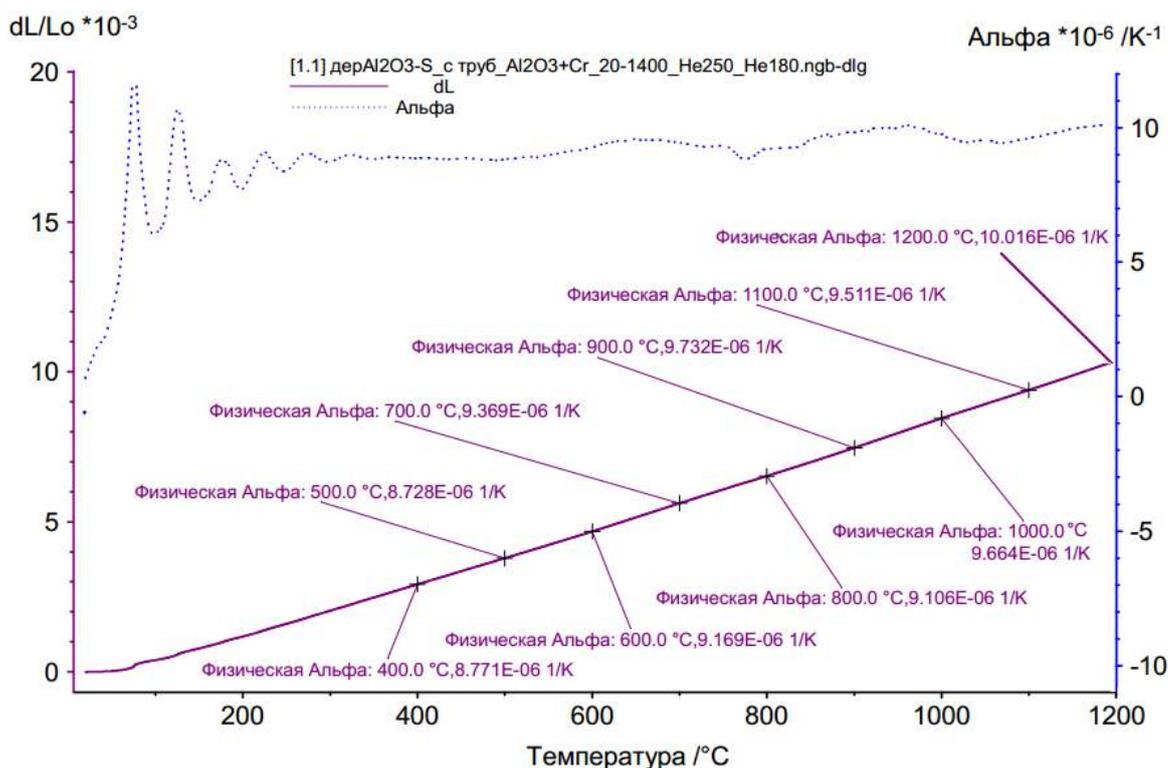


Рис. 4.7.

Измеренные температурные зависимости изменения длины образца СКМ (сплошная линия, шкала слева) и его КТЛР (пунктирная линия, шкала справа)

Колебательное поведение кривой КТЛР в низкотемпературном диапазоне (до 300 °C) связано с выравниванием температурного поля в рабочей камере в процессе выхода установки на рабочий режим. По этой причине указанный участок зависимости при анализе результатов не учитывался. В остальной части рассматриваемого температурного диапазона не наблюдается каких-либо резких скачкообразных переходов или всплесков кривой КТЛР, что свидетельствует об отсутствии фазовых и структурных изменений материала (в том числе разрывов или растрескиваний) в процессе нагревания

образца.

Таким образом, в температурном интервале $300 \div 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ КТЛР СКМ изменяется в диапазоне $(8 \div 10) \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ и занимает промежуточное положение между соответствующими показателями для оксида алюминия и хрома.

4.5. Исследование температуропроводности и термостойкости СКМ. Верификация модели

Верификация градиентной модели теплопроводности осуществлялась путем сопоставления температурных зависимостей эффективного коэффициента температуропроводности СКМ, полученных в рамках градиентной модели и на основе данных эксперимента.

Образец СКМ для проведения экспериментальных исследований теплотехнических характеристик был получен по методике, описанной в Главе 3. Измерение температурной зависимости коэффициента температуропроводности осуществлялось методом лазерной вспышки на установке Netzsch LFA-457 Microflash.

Аналогичная зависимость была получена расчетным путем из известного соотношения

$$a(T) = \frac{\lambda(T)}{C_p(T)\rho(T)}$$

на основе температурных зависимостей коэффициента теплопроводности $\lambda(T)$, полученного в рамках градиентной модели, удельной теплоемкости $C_p(T)$ и плотности $\rho(T)$, рассчитанных с использованием справочных данных.

Сравнение расчетной и экспериментальной температурных зависимостей эффективного коэффициента температуропроводности СКМ показывает совпадение на уровне 20 % и менее во всем температурном диапазоне (Рис. 4.8).

Экспериментальное определение термостойкости образцов композита проводилось с использованием двух методик.

В соответствии с первой методикой образцы композита нагревались до

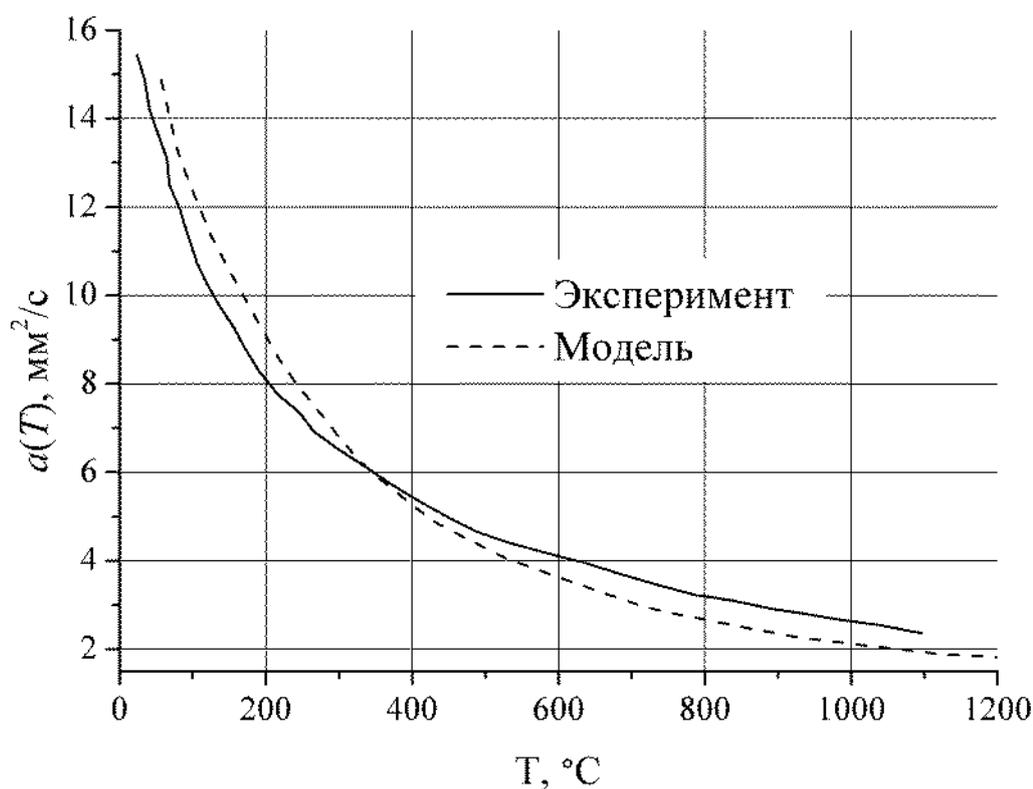


Рис. 4.8.

Сравнение расчетных и экспериментальных температурных зависимостей эффективного коэффициента температуропроводности слоистого композита на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$

различных температур (в интервале $300 \div 1100^\circ\text{C}$ с шагом 50°C) в муфельной печи в воздушной среде, после чего подвергались резкому охлаждению путем помещения в проточную воду, температура которой поддерживалась на уровне 0°C . Далее по схеме трехточечного изгиба проводилось определение предела прочности образцов, испытавших термоудар. Полученная зависимость предела прочности σ_B от величины температурного перепада ΔT определяет деградацию механических характеристик материала с ростом интенсивности термоудара. Максимальное значение ΔT , предшествующее резкому снижению кривой $\sigma_B(\Delta T)$, принималось равным критическому температурному перепаду ΔT_c . Описанная методика не позволила определить критический перепад температуры с достаточной точностью по причине отсутствия четкой границы перехода к области существенной деградации прочностных свойств исследуемого материала.

Альтернативная методика определения термостойкости состояла в индентировании поверхности материала алмазной пирамидкой Виккерса под нагрузкой 200 Н, что обеспечивало образование трещин в структуре материала, и последующем нагреве до заданных температур (в интервале $300 \div 1100$ °С с шагом 50 °С) в муфельной печи с дальнейшим резким охлаждением в проточной воде. Мерой деградации механических свойств в этом случае являлась зависимость отношения величины удлинения распространившейся трещины Δl_{ex} к ее первоначальной длине l_0 от величины температурного перепада ΔT . Критическим значением температурного перепада ΔT_c считалось максимальное значение ΔT , предшествующее резкому возрастанию длины трещины.

По результатам исследования значение ΔT_c составило ~ 600 °С (Рис. 4.9). Сопоставление аналитической оценки ΔT_c (2.21) с экспериментальными данными дало совпадение на уровне 10 %.

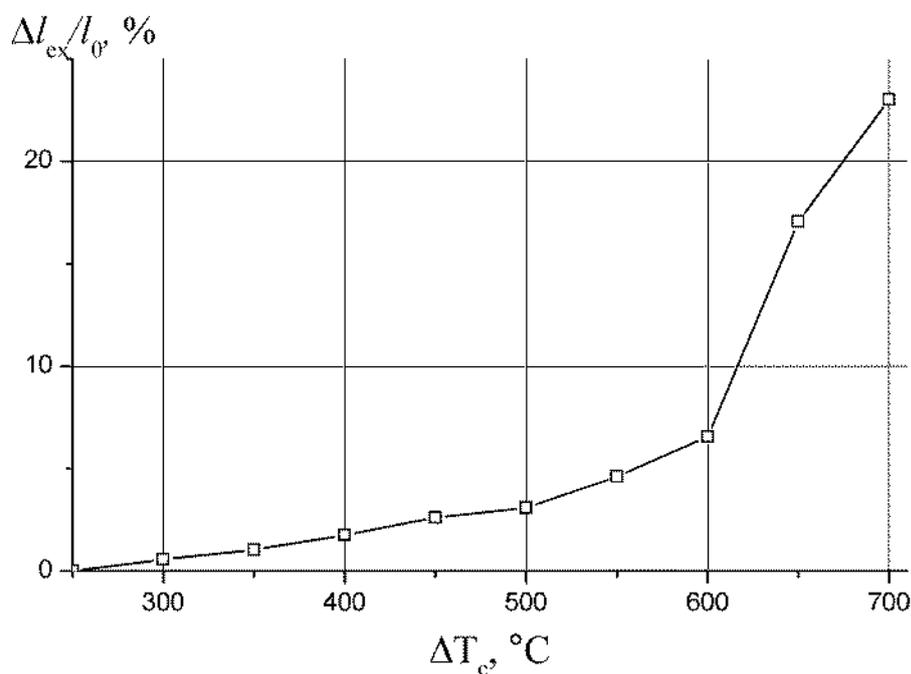


Рис. 4.9.

Зависимость относительного удлинения распространившейся трещины ($\Delta l_{\text{ex}}/l_0$) от температурного перепада для трех образцов СКМ

4.6. Выводы к Главе 4

1. Проведено исследование термоупругих свойств образца СКМ. Показано, что значение модуля Юнга СКМ при комнатной температуре составляет 321 ГПа, занимая промежуточное положение между соответствующими показателями составляющих его фаз. Относительное изменение рассматриваемой величины в температурном диапазоне $300 \div 1\,200^\circ\text{C}$ составило 17%. Полученный результат свидетельствует о повышении пластичности композита в сравнении с керамическим материалом на 20%.

2. Проведено исследование термомеханических свойств образца СКМ. Показано, что значение предела прочности на изгиб СКМ при комнатной температуре составляет 208 МПа. Относительное изменение рассматриваемой величины в температурном диапазоне $25 \div 900^\circ\text{C}$ составило 24%. Продемонстрированы повышенное значение энергии развития трещины и вязкий характер разрушения материала.

3. Проведена оценка трещиностойкости СКМ согласно методике SENB. Показано, что значение указанной величины превышает $5\text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

4. Проведено исследование КТЛР образца СКМ в температурном интервале $300 \div 1\,200^\circ\text{C}$. Установлено, что при изменении температуры КТЛР СКМ изменяется незначительно $(8 \div 10) \times 10^{-6}\text{ К}^{-1}$ и занимает промежуточное положение между соответствующими показателями для оксида алюминия и хрома. Полученный результат свидетельствует об отсутствии фазовых и структурных изменений материала в процессе нагревания образца.

5. На основании сравнительного анализа экспериментальных данных исследования температурной зависимости температуропроводности и термостойкости СКМ с результатами численного моделирования проведена верификация физико-математической модели, развитой в Главе 2. Показано, что совпадение расчетной и экспериментальной температурных зависимостей эффективного коэффициента температуропроводности СКМ составляет 20% и

менее во всем температурном диапазоне измерения. Сопоставление аналитической оценки критического значения температурного перепада (553°C) с экспериментальными данными (600°C) дало совпадение на уровне 10 %.

Глава 5. Конструктивная схема высокотемпературного узла транспортировки газообразного теплоносителя в составе энергодвигательных установок

Основные изложенные в настоящей главе результаты отражены в работах [5–8, 11–13, 96].

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Р.Н. Ризаханову за обсуждение полученных теоретических результатов, а также С.С. Игнатьеву за содействие в проведении теплофизических испытаний макета трубопровода с ЭВТИ.

Конструктивная схема перспективного космического аппарата на основе ядерной энергодвигательной установки предусматривает газотурбинное преобразование энергии с использованием теплоносителя с высокой рабочей температурой (до 1 500 К) и давлением в несколько десятков атмосфер [97, 98]. При реализации подобной схемы возникает задача обеспечения надежной транспортировки теплоносителя от реакторной установки к турбине с возможно минимальными энергетическими потерями, которые обусловлены, главным образом, тепловым излучением с разогретой до высокой температуры поверхности трубопровода. Конструкция трубопровода состоит из несущей трубы, изготовленной из композитного материала, и ее наружной оболочки, выполненной из функционального теплоизоляционного материала. Назначением наружной оболочки является обеспечение надежного энергосбережения системы за счет уменьшения потерь энергии на тепловое излучение с поверхности трубопровода в окружающее пространство. К функциональному материалу наружной оболочки трубопровода предъявляются требования сверхнизкой теплопроводности и достаточной стойкости к термоудару.

Требуемым уровнем плотности теплового потока, уходящего с наружной поверхности трубопровода, является значение, не превышающее 10 кВт/м^2 при температуре несущей трубы 1 500 К.

В качестве конструкционного материала трубопровода предлагается использовать СКМ, исследование термомеханических и теплофизических свойств которого проведено в Главе 4.

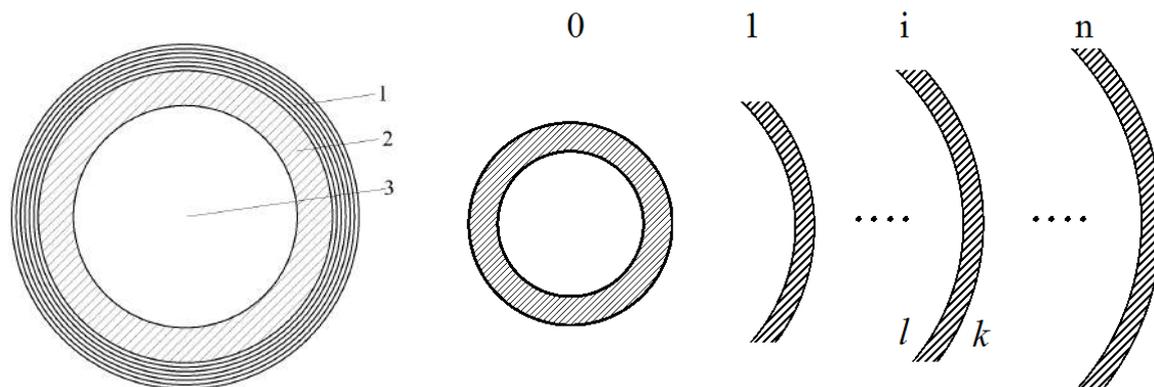
В качестве наружной оболочки трубопровода предлагается металлическая экранно-вакуумная теплоизоляция (ЭВТИ), выгодно отличающаяся простотой конструктивного исполнения, низким значением эффективного коэффициента теплопроводности (в условиях достаточно сильного разрежения сопутствующей газовой атмосферы) и высокой технологичностью при малых массо-габаритных параметрах [99, 100]. Указанные отличительные преимущества ЭВТИ обуславливают ее успешное применение при разработке и конструировании термонапряженных изделий и узлов энергетических установок промышленного и космического назначения на протяжении последних нескольких десятилетий [20].

Моделирование характеристик предложенной конструктивной схемы высокотемпературного трубопровода для удобства целесообразно разделить на две независимые задачи: расчет внутренней оболочки, выполненной из СКМ (проведенный ранее в Главе 2), и расчет наружной оболочки, пример которого приведен в настоящей главе.

Для оценки эффективности ЭВТИ использовались следующие граничные условия: температура несущей трубы — 1 500 К, температура наружной поверхности ЭВТИ — 650 К. При этом были учтены такие механизмы теплопередачи, как излучение и теплопроводность.

5.1. Физическая модель ЭВТИ

Высокотемпературная ЭВТИ представляет собой слоистую конструкцию, выполненную из фольги тугоплавкого металла (например, молибдена). Промежутки между слоями может заполнять газ, соответствующий по параметрам сопутствующей газовой атмосфере космического аппарата. Технологически разделение слоев с цилиндрической геометрией можно получить



(а). Поперечное сечение трубопровода: 1 — наружная оболочка, 2 — несущая труба, 3 — «просвет» трубопровода

(б). Схематичное обозначение экранов: i — порядковые номера экранов; индексы l и k обозначают соответственно внутреннюю и наружную поверхности i -го цилиндрического экрана

Рис. 5.1.
Схема ЭВТИ

нанесением на фольговую ленту механическим путем матрицы конусообразных выступов, высота которых задает межслойное расстояние.

С целью определения параметров ЭВТИ на основании работ [101–103] развита физико-математическая модель, описывающая теплоперенос через слой изоляции.

На Рис. 5.1 представлена схема ЭВТИ, состоящая из n молибденовых экранов. Рис. 5.1, а иллюстрирует поперечное сечение трубопровода с теплоизолирующей наружной оболочкой 1 и несущей трубой 2, полость 3 которой заполнена газом-теплоносителем.

Рис. 5.1, б схематично отражает расположение экранов ЭВТИ, где i — порядковый номер экрана, а индексы l и k обозначают соответственно внутреннюю и наружную поверхности i -го цилиндрического экрана. За экран с номером $i = 0$ принята внешняя поверхность несущей трубы. В основе модели лежит система уравнений, каждое из которых описывает поток энергии от i -го к $(i + 1)$ -му экрану с учетом как радиационной, так и кондуктивной

составляющих [101]:

$$\frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_{i,l}(T_i)} + \frac{A_{i,l}}{A_{i+1,k}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{i+1,k}(T_{i+1})} - 1 \right)} \sigma A_{i,l} (T_i^4 - T_{i+1}^4) + q_{\text{gas}} + q_{\text{pad}} =$$

$$= \sigma A_{n,l} \varepsilon_{n,l} (T_n) T_n^4, \quad i = \overline{0, n-1}, \quad (5.1)$$

где $A_{i,l}$ и $\varepsilon_{i,l}(T_i)$, $A_{i,k}$ и $\varepsilon_{i,k}(T_i)$ — площадь и коэффициент черноты внутренней и наружной поверхности i -го экрана соответственно; T_i — температура i -го экрана; σ — постоянная Стефана-Больцмана; q_{gas} — составляющая теплового потока, обусловленная теплопроводностью остаточного газа между экранами; q_{pad} — составляющая теплового потока, связанная с теплопередачей посредством конусообразных выступов или иных специальных разделительных прокладок между экранами. Конкретный вид температурной зависимости q_{gas} в (5.1) определяется давлением и химическим составом газовой смеси [104, 105], а вид слагаемого q_{pad} определяется в основном геометрией и материалом выступов (либо структурой и материалом разделительных прокладок) и может быть оценен теоретически [104] или экспериментально [106].

Решение системы (5.1) в частном случае пренебрежения влиянием остаточного газа и разделительных прокладок — вакуумном случае — может быть получено аналитически. Если же такое пренебрежение недопустимо, то данная нелинейная система имеет лишь численное решение.

5.2. Результаты численного моделирования теплофизических характеристик ЭВТИ

Посредством вышеописанной модели проведено численное моделирование трубопровода с ЭВТИ при условиях, представленных в Таблице 15.

Целями расчетов являлись:

- 1) определение количества экранов ЭВТИ, необходимого для поддержания заданной наружной температуры трубопровода;
- 2) получение распределения температуры по экранам при варьировании давления остаточного газа в межэкранных промежутках;

Значения характерных параметров при расчете трубопровода с ЭВТИ

Наружный радиус несущей трубы (0-го экрана)	$r_{\text{тр.}}$, мм	50
Температура наружной поверхности несущей трубы	$T_{\text{тр.}}$, К	1 500
Температура внешней поверхности ЭВТИ	$T_{\text{н}}$, К	650
Материал экранов		Молибден
Коэффициент черноты внутренней поверхности 0-го экрана	$\varepsilon_{0,l}(T_0, \text{К})$	0,32
Коэффициенты черноты внутренней и наружной поверхности i -го экрана	$\varepsilon_{i,l}(T_i, \text{К}),$ $\varepsilon_{i,k}(T_i, \text{К}),$ $i = 1, n - 1$	0,017(300); 0,03(500); 0,043(600); 0,055(700); 0,068(800); 0,08(900); 0,093(1 000); 0,105(1 100); 0,117(1 200); 0,142(1 400); 0,166(1 600) [93]
Коэффициент черноты наружной поверхности n -го экрана	$\varepsilon_{n,k}(T_n, \text{К})$	0,2
Расстояние между экранами	мм	160
Толщина экранов	мм	50
Остаточный газ		Воздух

3) выявление зависимости удельной мощности излучения, уходящего с наружной поверхности трубопровода, от количества экранов;

4) исследование изменения эффективного коэффициента теплопроводности изоляции с увеличением количества экранов.

Под эффективным коэффициентом теплопроводности ЭВТИ, состоящей из n экранов, в данной работе подразумевается величина λ_n^{eff} , равная коэффициенту теплопроводности эквивалентного теплоизолятора, выполненного из слоя сплошного материала той же толщины. В цилиндрической геометрии она может быть выражена как

$$\lambda_n^{\text{eff}} = \frac{Q \ln \left(1 + \frac{n\Delta r}{r_{\text{тр}}} \right)}{2\pi(T_{\text{тр}} - T_{\text{н}})}, \quad (5.2)$$

где Δr — сумма ширины межэкранного промежутка и толщины экрана, Q — погонная мощность теплового потока (приходящаяся на единицу длины тру-

бопровода).

Как следует из теории [104, 105], для случая достаточно разреженного газа, когда длина свободного пробега молекул значительно превышает расстояние между теплообменивающимися поверхностями, характерна пропорциональная зависимость теплопроводности межэкранного газа от давления. Это приводит к достижению нижнего предела насыщения эффективной теплопроводности ЭВТИ с уменьшением давления, что обусловлено перераспределением вкладов кондуктивного и излучательного механизмов теплопереноса в пользу излучательной составляющей. С переходом в область достаточно высоких давлений теплопроводность газа достигает своего верхнего предела насыщения, сохраняя постоянное значение, практически не зависящее от давления. При этом суммарный вклад механизмов переноса тепла в ЭВТИ также не зависит от давления. Следовательно, результирующая (эффективная) теплопроводность ЭВТИ в указанном диапазоне давлений практически постоянна. Результаты, полученные численным моделированием, полностью подтверждают данные положения (Рис. 5.2, 5.3).

На Рис. 5.2 приведены зависимости температуры T_n наружной поверхности ЭВТИ (Рис. 5.2, *а*) и погонной мощности излучаемого наружной поверхностью ЭВТИ теплового потока Q (Рис. 5.2, *б*) от количества экранов n при различных давлениях остаточного газа. Как видно из Рис. 5.2, *а*, при давлении остаточного газа на уровне 13 Па структура ЭВТИ должна включать в себя 20 экранов для обеспечения соответствия поставленным требованиям. При этом погонная мощность излучения, согласно Рис. 5.2, *б*, составит 0,65 кВт/м.

Изменение соотношения вкладов кондуктивного и излучательного механизмов теплопереноса хорошо отражает Рис. 5.3, *а*, иллюстрирующий распределение температуры по экранам при различных давлениях остаточного газа. С ростом давления крутизна кривых температурного распределения уменьшается.

Как следует из Рис. 5.3, *б*, эффективный коэффициент теплопроводности

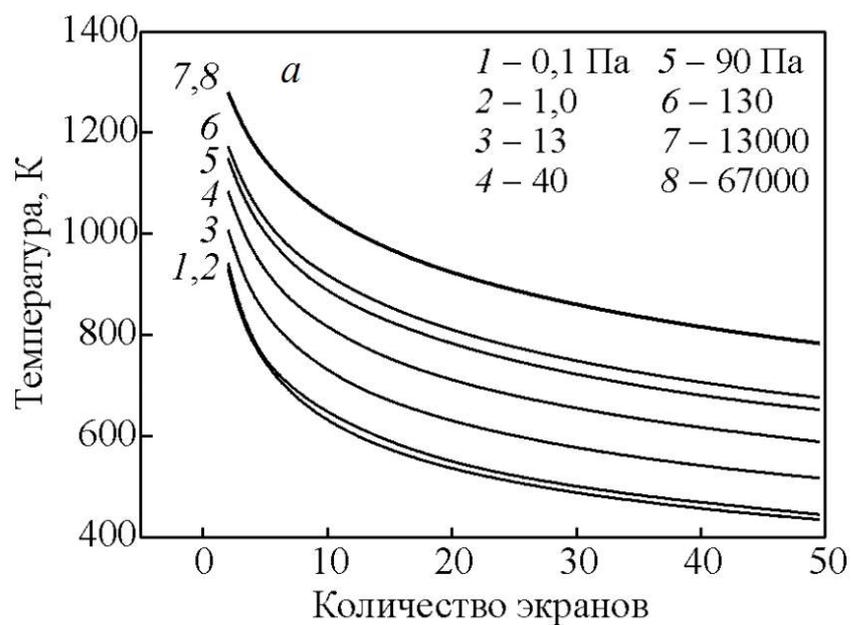
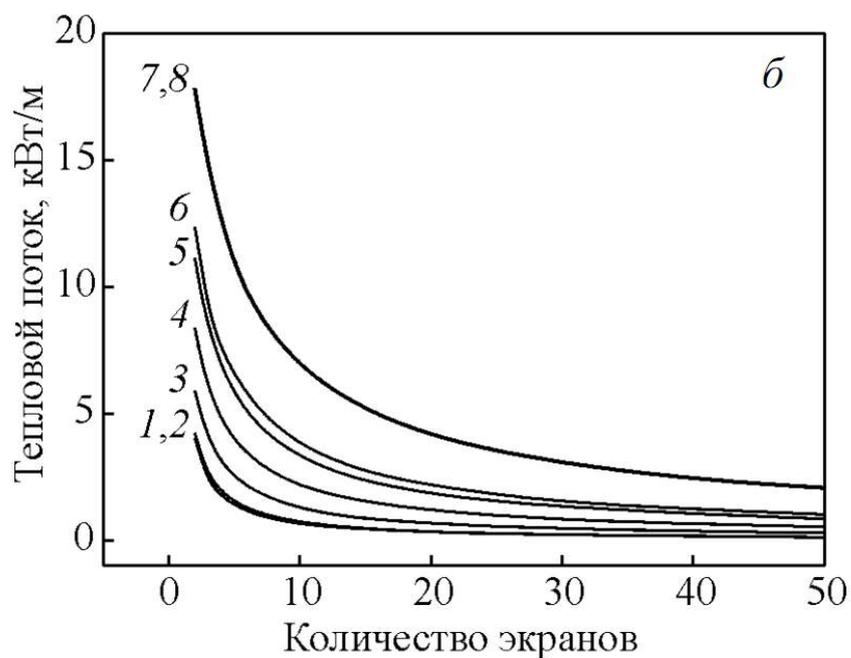
(a). $T_n(n)$ (б). $Q(n)$

Рис. 5.2.

Зависимость температуры T_n наружной поверхности ЭВТИ и погонной мощности излучаемого ею теплового потока Q от количества экранов n при различных давлениях остаточного газа ($T_{тр} = 1500$ К)

сти ЭВТИ в значительной степени определяется давлением остаточного газа. При давлении 13 Па его значение составляет $9,6$ мВт/(м · К). Небольшое снижение эффективного коэффициента теплопроводности с уменьшением количества экранов показывает, что добавление дополнительного экрана к струк-

туре ЭВТИ оказывается более «выгодным» в сравнении с таким же утолщением слоя эквивалентного теплоизолятора из сплошного материала.

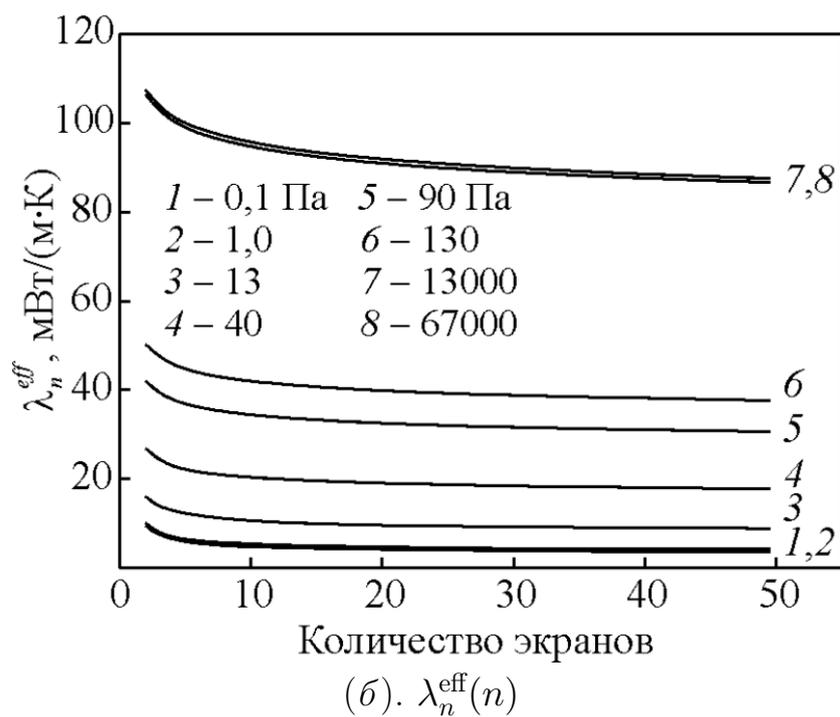
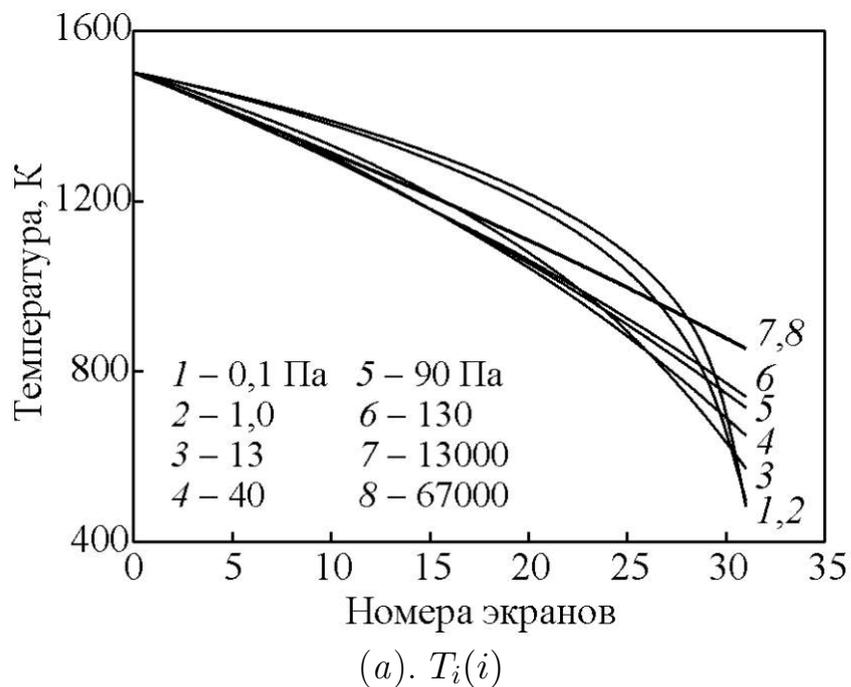


Рис. 5.3.

Распределение температуры T_i по экранам i и зависимость эффективного коэффициента теплопроводности λ_n^{eff} (5.2) ЭВТИ от количества экранов n при различных давлениях остаточного газа

Достижение верхнего предела насыщения на всех представленных графиках проявляется в слиянии кривых 7 и 8, соответствующих давлениям

$1,3 \cdot 10^4$ Па и $6,7 \cdot 10^4$ Па. Нижним пределом насыщения можно считать кривые 1 и 2, соответствующие давлениям 0,1 Па и 1 Па.

5.3. Экспериментальное исследование теплофизических характеристик ЭВТИ. Верификация модели

Для проведения экспериментальных исследований теплофизических характеристик ЭВТИ был изготовлен макет трубопровода со слоем ЭВТИ, общий вид которого представлен на Рис. 5.4. Для этого на фольговой молибде-

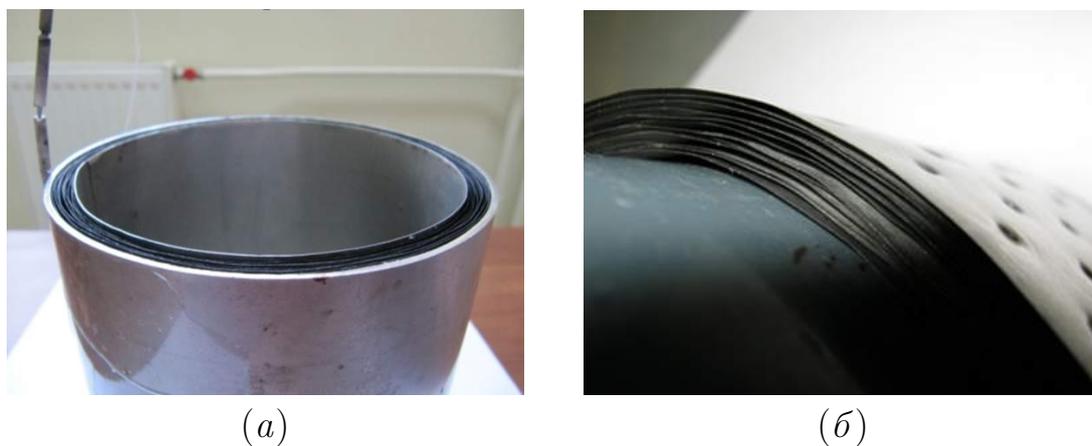


Рис. 5.4.

Общий вид экспериментального макета трубопровода с ЭВТИ

новой ленте механическим способом была создана матрица конусообразных выступов высотой 160 мкм. После намотки обработанной ленты на несущую стальную трубу указанные выступы обеспечивали эквидистантное расположение экранов друг относительно друга.

Макет размещался внутри вакуумной камеры экспериментального стенда, что обеспечивало необходимый уровень давления остаточного газа. Нагрев и поддержание необходимой температуры на внутренней стенке макета в ходе испытаний осуществлялись при помощи нихромового омического нагревательного элемента. Выделяемая нагревателем тепловая мощность регулировалась в автоматическом режиме по заданной программе при помощи ПИД-регулятора с реализацией обратной связи по показаниям термопары, закрепленной на внутренней поверхности макета.

С целью исключения влияния краевых эффектов торцевые части макета закрывались теплоизоляцией из базальтового волокна. В ходе эксперимента регистрировались значения температур внутренней и наружной поверхностей макета (в центральной и краевой частях), а также его торцевой изоляции.

Условия теплофизических испытаний и значения геометрических параметров макета сведены в Таблицу 16.

Таблица 16.

Условия теплофизических испытаний и параметры макета трубопровода с ЭВТИ

Внутренний радиус	24 мм
Длина макета	150 мм
Количество экранов	31
Расстояние между экранами	160 мкм
Достигнутая температура внутренней поверхности макета	760 °С
Давление остаточного газа в камере	1 ÷ 2 Торр

Рис. 5.5 отражает временные зависимости показаний температурных датчиков в процессе выхода макета трубопровода с ЭВТИ на стационарный режим.

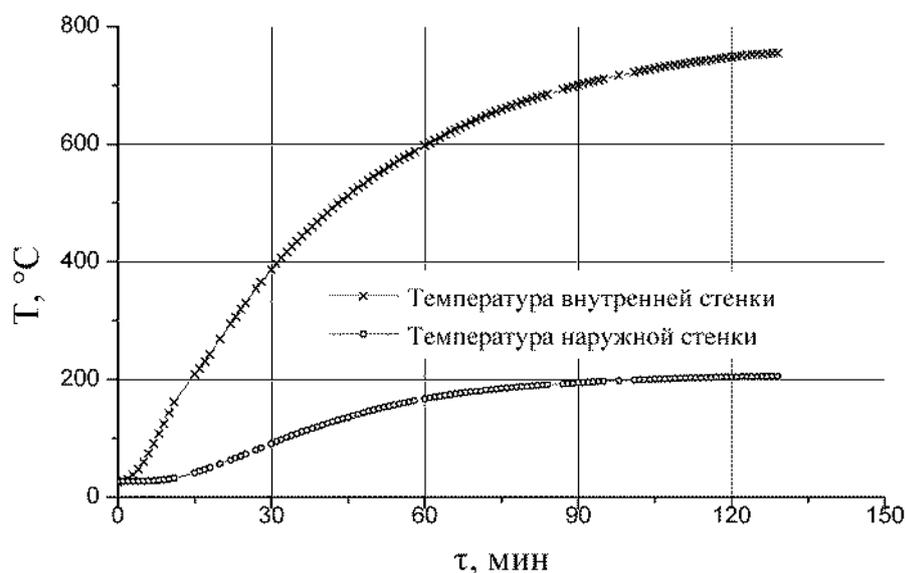


Рис. 5.5.

Временные зависимости показаний температурных датчиков в процессе выхода макета трубопровода с ЭВТИ на стационарный режим

Расчетное распределение температур по экранам, полученное с использованием разработанной физико-математической модели при идентичных за-

данных значениях параметров макета и начальных внешних условиях, представлено на Рис. 5.6.

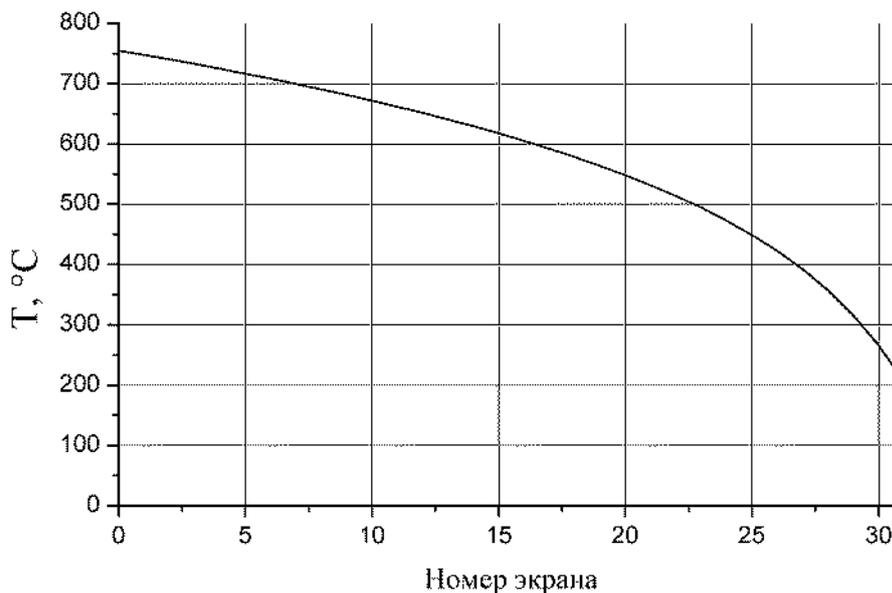


Рис. 5.6.

Расчетное распределение температур по экранам ЭВТИ

Сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей позволило оценить погрешность разработанной модели, которая составила 5 %.

5.4. Выводы к Главе 5

1. Предложена конструктивная схема трубопровода, предназначенного для применения в составе энергодвигательных установок перспективных космических аппаратов, состоящего из двух оболочек. Конструкционная часть газопровода реализуется из СКМ, а теплоизолирующая — на основе высокотемпературной ЭВТИ.

2. Развита физико-математическая модель, описывающая распространение теплового потока через слой ЭВТИ с учетом кондуктивного и радиационного механизмов теплопередачи и позволяющая определить зависимости ее основных теплофизических характеристик.

3. С использованием разработанного программного обеспечения проведено численное параметрическое моделирование трубопровода с ЭВТИ. Получены зависимости теплового потока и эффективного коэффициента тепло-

проводности от количества экранов в слое изоляции, а также распределение температуры по экранам ЭВТИ при различных давлениях остаточного газа. Показано, что при остаточном давлении 10 Па для решения поставленной задачи применима изоляция, состоящая из 20 экранов; при этом плотность теплового потока, уходящего с наружной поверхности ЭВТИ, будет иметь значение на уровне $1,9 \text{ кВт/м}^2$, что соответствует температуре наружной поверхности около 630 К; при этом эффективный коэффициент теплопроводности изоляции составит $9,6 \text{ мВт/(м} \cdot \text{К)}$.

4. Проведена верификация разработанной физико-математической модели путем сопоставления результатов численного моделирования с результатами теплофизических испытаний макета трубопровода с ЭВТИ. Показано, что погрешность разработанной модели не превышает 5 %.

Основные выводы

Разработан универсальный комплексный подход к прогнозированию характеристик и созданию высокотемпературных конструкционных СКМ, обладающих заданным набором физических свойств и предназначенных для применения в условиях интенсивных и резко меняющихся тепловых воздействий в составе узлов энергетических и двигательных установок космического и наземного назначения. Получены следующие результаты.

1. На основе градиентных теорий теплопроводности и термоупругости разработана универсальная физико-математическая модель для прогнозирования теплофизических и термомеханических свойств высокотемпературных конструкционных СКМ, систематически учитывающая температурные зависимости характеристик составляющих компонентов. Математически формализована и проведена процедура идентификации параметров модели на основе массива экспериментальных данных. С использованием развитой модели выработан критерии оценки прочности СКМ, учитывающий температурные напряжения и деформации в структуре материала.

2. Даны математические формулировки и предложены алгоритмы решения задач конструкционной и функциональной оптимизации структурных параметров СКМ с целью достижения требуемого набора физико-механических характеристик конечного материала. С использованием выработанных критериев прочности и трещиностойкости выявлен набор оптимальных структурных параметров СКМ конструкционного назначения на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$, использованный в процессе реализации технологического цикла получения опытных образцов материала. Результатами оптимизации стали значения толщин керамического и металлического слоев $h_1 = 70$ мкм и $h_2 = 20$ мкм соответственно при числе пар слоев, равном 21.

3. На основе разработанной модели и ее программной реализации проведено численное параметрическое моделирование температурного распределения, а также картины напряженно-деформированного состояния в струк-

туре СКМ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$ с оптимальными параметрами в условиях интенсивного теплового воздействия. Показано, что максимальные температурные деформации в структуре материала не превышают предельно допустимого уровня.

4. Предложен способ аналитической оценки термостойкости СКМ. Показано, что для композита, состоящего из 21 пары чередующихся слоев Al_2O_3 и Cr с толщинами 70 и 20 мкм соответственно, максимальный температурный перепад, выдерживаемый материалом в отсутствие зарождения трещин, составляет $\Delta T_c = 553^\circ\text{C}$.

5. Предложен способ технологического получения слоистого металл-керамического композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}$, основанный на методе шликерного пленочного литья. Выявлены оптимальные параметры технологических циклов на всех этапах синтеза. Получены опытные образцы композита с оптимальными структурными параметрами и посредством аттестации совокупности достигнутых физико-механических свойств доказано их соответствие прогнозируемым характеристикам.

6. На основе массива экспериментальных данных о структурных, теплофизических и термомеханических характеристиках опытных образцов полученного материала проведена верификация разработанной физико-математической модели и аналитического критерия оценки термостойкости СКМ. Показано, что погрешность расчетной модели не превышает 20 %, а критерия оценки термостойкости — 10 %.

7. Предложена конструктивная схема реализации высокотемпературного трубопровода для передачи газообразного теплоносителя на борту космических аппаратов, выполненного на основе слоистых металл-керамических структур (СКМ и ЭВТИ). Развита физико-математическая модель, позволяющая описывать тепловые процессы в слое ЭВТИ. На основе разработанной модели и ее программной реализации проведено численное параметрическое моделирование теплового режима трубопровода с ЭВТИ. Показано, что при температуре теплоносителя 1 500 К мощность тепловых потерь в космическое

пространство составит $1,9 \text{ кВт/м}^2$ при эффективном коэффициенте теплопроводности изоляции $10 \text{ мВт/(м} \cdot \text{К)}$. На основе результатов теплофизических испытаний макета трубопровода с ЭВТИ проведена верификация разработанной модели. Показано, что погрешность модели не превышает 5 %.

По итогам диссертационного исследования составлен акт внедрения результатов диссертационной работы в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» от 01 декабря 2015 г., подтверждающий их практическую значимость при разработке и создании деталей, узлов и агрегатов ракетно-космической техники с повышенными функциональными и эксплуатационными показателями, а также их использование в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» при выполнении СЧ НИР «Магистраль» (Нано) «Исследования по созданию научно-технического задела по применению разработок в области нанотехнологий для перспективных изделий ракетно-космической техники с повышенными показателями надежности и качества» в рамках Государственного контракта от 21.11.2012 № 251 2128/12, заключенного между Федеральным космическим агентством и ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», в части разработки теоретических моделей, подходов и алгоритмов, направленных на прогнозирование и описание теплофизических и термомеханических характеристик высокотемпературных слоистых нанокomпозиционных материалов для термонапряженных узлов ракетно-космической техники (ш. 2.2.2.98-2.2.2.104 ТЗ, этапы 1–7, 2013–2015 гг.).

Список литературы

1. Ризаханов Р. Н., Полянский М. Н., Бармин А. А., Рудштейн Р. И. Функциональные материалы для трубопроводов ядерных энерго-двигательных установок // Перспективные материалы. 2013. № 9. С. 14–18. (0,34 п. л. / 0,085 п. л.).
2. Ризаханов Р. Н., Бармин А. А., Рудштейн Р. И. и др. Получение наноструктурированного слоистого композита оксид алюминия-хром для применения в термонапряженных узлах ракетно-космической техники // Перспективные материалы. 2014. № 6. С. 12–18. (0,32 п. л. / 0,04 п. л.).
3. Ризаханов Р. Н., Бармин А. А., Рудштейн Р. И. и др. Керамический композит на основе нитрида бора с повышенной стойкостью к ионной бомбардировке для применения в составе холловского двигателя // Перспективные материалы. 2014. № 12. С. 16–24. (0,60 п. л. / 0,067 п. л.).
4. Rizakhanov R. N., Barmin A. A., Rudshstein R. I. et al. Prediction of thermal and thermomechanical properties of high-temperature laminated composites based on the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}$ // Nanomechanics Science and Technology. 2015. no 1. (0,60 п. л. / 0,1 п. л.).
5. Ризаханов Р. Н., Бармин А. А., Рудштейн Р. И. Теплоизоляторы нового поколения на основе наноматериалов в ракетно-космической технике // Труды 2-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы для космической техники», МИЭМ, 2011 г. 2011. С. 150–154. (0,19 п. л. / 0,064 п. л.).
6. Ризаханов Р. Н., Полянский М. Н., Рудштейн Р. И. Термоизоляция трубопровода для транспортировки высокотемпературного теплоносителя ядерной энерго-двигательной установки // Сборник трудов XXII

- Международная конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 9–14 июля 2012 г. С. 390–397. (0,272 п. л. / 0,091 п. л.).
7. Ризаханов Р. Н., Полянский М. Н., Рудштейн Р. И. Расчет экранно-вакуумной термоизоляции трубопровода для передачи высокотемпературного теплоносителя ядерной энерго-двигательной установки // Научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника», г. Судак, 15–24 сентября 2012 г. С. 292–295. (0,27 п. л. / 0,09 п. л.).
 8. Ризаханов Р. Н., Полянский М. Н., Бармин А. А., Рудштейн Р. И. Функциональные материалы для трубопроводов ЯЭДУ // Сборник трудов XXIII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 8–13 июля 2013 г. (0,37 п. л. / 0,092 п. л.).
 9. Ризаханов Р. Н., Бармин А. А., Рудштейн Р. И. и др. Слоистый композиционный материал на основе оксида алюминия и хрома для применения в термонапряженных узлах ракетно-космической техники // Сборник трудов XXV Международной конференции «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 6–11 июля 2015 г. (0,321 п. л. / 0,064 п. л.).
 10. Ризаханов Р. Н., Рудштейн Р. И. Использование жаростойкой керамики для защиты стенок камер сгорания реактивных двигателей // Тезисы докладов научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов МИЭМ. 2011 г. С. 314–315. (0,22 п. л. / 0,22 п. л.).
 11. Ризаханов Р. Н., Полянский М. Н., Рудштейн Р. И. Анализ характеристик экранно-вакуумной высокотемпературной термоизоляции для применения в узлах космической техники // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов МИЭМ НИУ ВШЭ и ВШЭ, Москва, МИЭМ, 19 февраля – 4 марта, 2013 г. (0,133 п. л. / 0,044 п. л.).

12. Ризаханов Р. Н., Полянский М. Н., Бармин А. А., Рудштейн Р. И. Высокотемпературные функциональные материалы для промышленных установок // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов МИЭМ НИУ ВШЭ и ВШЭ, Москва, МИЭМ, 17–28 февраля, 2014 г. (0,25 п. л. / 0,063 п. л.).
13. Ризаханов Р. Н., Полянский М. Н., Бармин А. А., Рудштейн Р. И. Конструкция трубопровода для транспортировки высокотемпературного теплоносителя в космических аппаратах // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов МИЭМ НИУ ВШЭ и ВШЭ Москва, МИЭМ, 3–13 февраля, 2015 г. (0,31 п. л. / 0,08 п. л.).
14. Карпинос Д. М., Тучинский Л. Н., Вишняков Л. Р. Новые композиционные материалы. Киев: Высшая школа, 1977. 312 с.
15. Карпинос Д. М., Максимович Г. Г., Кадыров В. Х., Лютый Е. М. Прочность композиционных материалов. Киев: Наукова Думка, 1978. 236 с.
16. Варенков А. Н., Костиков В. И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 560 с.
17. Браутман Л., Крок Р. Применение композиционных материалов в технике / Под ред. Б. Нотона. М.: Машиностроение, 1978. Т. 3 из Композиционные материалы. 511 с.
18. Композиционные материалы в конструкции летательных аппаратов / Под ред. А. Л. Абибова. М.: Машиностроение, 1975. 272 с.
19. Портной К. И., Салибеков С. Е., Светлов И. Л., Чубаров В. М. Структура и свойства композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1979. 255 с.

20. Кац С. М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. М.: Металлургия, 1981. 232 с.
21. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др. Физико-химические свойства оксидов: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. 2-ое изд. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
22. Богданова З. П. Исследование взаимодействия в системе $\text{HfO}_2\text{—Ta}$ // Труды МХТИ. 1978. № 98. С. 11–15.
23. Ольшанский Я. Н., Шлепов В. К. Система $\text{Cr—Cr}_2\text{O}_3$ // Доклады Академии наук СССР. 1953. Т. 91, № 3. С. 561–563.
24. Пасечник Г. Д. Физико-химические исследования поведения систем металл-окисел при нагревании, где металл — W, Mo, Ta, окисел — Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 : Кандидатская диссертация / МХТИ. М., 1976. 110 с.
25. Wehner F. Untersuchung Von Metal-Keramik schicht verbunden: Diss. Ph. D. / Univ. Stuttgart. 1977. 124 S.
26. Nelson R. P., Rasmussen J. J. Composite solidification in the systems $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Mo}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Re}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—W}$, MgO—W // Journal of American Ceramic Society. 1970. Vol. 53, no. 9. P. 28–36.
27. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. 2-ое изд. М.: Металлургия, 1973. 400 с.
28. Егоров Ф. Ф., Кислый П. С., Верховодов П. А. Прочность спеченных композиционных материалов $\text{Mo—Al}_2\text{O}_3$ и Mo—ZrN // Порошковая металлургия. 1980. № 1. С. 49–62.
29. Кислый П. С., Сторож Б. Д., Горб М. Л. Прочность керметов окись алюминия-вольфрам // Порошковая металлургия. 1977. № 4. С. 53–64.

30. Левицкий В. А., Ченцов В. Н., Сколис Ю. Я. и др. Термодинамика взаимодействия некоторых тугоплавких оксидов типа R_2O_3 с вольфрамом и его низшим оксидом // Неорганические материалы. 1980. № 6. С. 27–33.
31. Шурин А. К. Жаропрочные эвтектические сплавы // Жаропрочность и жаростойкость металлических материалов, Под ред. И. В. Танаева; АН СССР. М.: Наука, 1976. 268 с.
32. Watson M. D. Solidification behavior of stabilized ZrO_2-W // Journal of American Ceramic Society. 1970. Vol. 53, no. 2. P. 16–22.
33. Johnson T. A., Benzel J. F. Unidirectional solidification of stabilized HfO_2-W // Journal of American Ceramic Society. 1973. Vol. 56, no. 4. P. 6–14.
34. Бородина Т. И., Вальяно Г. Е., Гуткова Л. Б., Фомина Г. А. Исследование взаимодействия оксида иттрия с тугоплавкими металлами при синтезе высокотемпературных композиционных материалов // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов, Под ред. К. Е. Миронова; Институт неорганической химии СО АН СССР. Новосибирск: Наука, 1979. 263 с.
35. Карпинос Д. М., Листовничая С. П., Балахнина В. И., Окуневский Ю. Н. Взаимодействие окиси иттрия с хромом в тонкопленочном состоянии в присутствии кислорода // Порошковая металлургия. 1979. № 9. С. 57–72.
36. Бородина Т. И., Вальяно Г. Е., Гуткова Л. Б., Фомина Г. А. Рентгеноструктурное исследование взаимодействия окиси иттрия с хромом и вольфрамом // Порошковая металлургия. 1979. № 11. С. 73–82.
37. Пектекост Д. Л. Материалы и системы покрытий // Высокотемпературные неорганические покрытия, Под ред. Д. Гуменика. М.: Металлургия, 1968. 339 с.

38. Демиденко Л. М. Высокоогнеупорные композиционные покрытия. М.: Металлургия, 1979. 216 с.
39. Рыкалин Н. И., Кулягин И. Д., Кудинов В. В., Синолицын Э. К. Некоторые пути повышения качества металлизационных керамических покрытий // Температуроустойчивые защитные покрытия. Труды III семинара по жаростойким покрытиям. Ленинград: Наука, 1968. 355 с.
40. Гольдман Я. С., Баскаков Т. О., Гранкин Г. А. Способ прессования многослойных металлокерамических изделий // А. с. СССР. Опубликовано 04.11.1969. № 256178.
41. Пат. Япония. № 54-134713. МКИ С04В 39/12; НКИ 20(3)АИП.
42. Гуткова Л. Б., Власов А. С. Некоторые свойства керамико-металлических композиций // Труды МХТИ. 1978. № 98. С. 21–25.
43. Гуткова Л. Б. О механизме уплотнения в керметах // Труды МХТИ. 1978. № 98. С. 15–19.
44. Nixdorf J. Verbundwerkstoffe mit nichtmetallischer enorganischer matrix // Keramische Z. 1978. Bd. 30, H. 9. S. 23–27.
45. Fletcher J. C., Phillips W. M. High temperature resistant cermet and ceramic compositions // US Patent. Dec. 26, 1978. no. 4,131,459.
46. Позднев В. Д., Самарцева Т. А. Способ изготовления слоистых ферритовых изделий // А. с. СССР. Опубликовано 29.09.1970. № 282539.
47. Elbert R., De Vere Butcher A. Graded metal-to-ceramic structure for high temperature abradable seal applications and a method of producing said // US Patent. Aug. 17, 1976. no. 3,975,165.
48. Пат. Япония. № 53-49007. МКИ В05D 1/10; НКИ 20(3) Е0.

49. Clougherty E. V. Graded impact resistant structure of titanium diboride in titanium // US Patent. Apr. 9, 1974. no. 3,802,850.
50. Кошелев Н. И., Яковлев Б. Я., Жилов Ю. К. Токопроводящая композиция // А.с. СССР. Опубликовано 30.06.1977. № 563406.
51. Власов А. С., Чернецкая Н. С., Морозова В. А. Изучение условий получения композиционного материала с повышенной работой разрушения // Труды МХТИ. 1978. № 98. С. 31–39.
52. Азаров А. Ф., Астрединов М. И., Дудин В. Ф. и др. Способ получения многослойных изделий // А.с. СССР. Опубликовано 30.11.1979. № 700319.
53. Morgenthaler K. D. Herstellungsverfahren von metal-keramik schichtverbund proben // Z. Werkstofftechnik. 1979. Bd. 10, H. 8. S. 46–54.
54. Pabst R., Elssner G. Bond fracture strength in ceramic-to-metal joints // In: Adv. Res. Strength and Fract. Mater. 4th Int. Conf. Fract., Waterlou, 1977. Vol. 3B. 1978. P. 65–77.
55. Папиоров И. И., Тараненко И. А., Тихинский Г. Ф., Титов Б. Ф. Способ получения композиционных материалов // А.с. СССР. Опубликовано 05.05.1975. № 469537.
56. Пат. США. № 307311. НКИ 60-35.6.
57. Rexer J. Composites with twodimensional planar reinforcement // In.: Advances in composite materials, Ed. by G. Piatti. London: Applied Science Publishers Ltd., 1978. 405 p.
58. Томсон Е. Р., Лемке Р. Д. Эвтектические жаропрочные сплавы, полученные методом направленной кристаллизации // Композиционные ма-

- териалы с металлической матрицей, Под ред. К. Крейдера. М.: Машиностроение, 1978. Т. 4 из Композиционные материалы. 503 с.
59. Пасечник Г. Д., Власов А. С., Яковлева Э. Д. Изучение окисляемости плавленных эвтектических композиций систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Mo}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—W}$ и спеченных материалов данных систем // Труды МХТИ. 1978. № 98. С. 32–42.
60. Piatti G., Matera R., Pellegrini G. In situ-grown composites: growth and morphology // In.: Advances in composite materials, Ed. by G. Piatti. London: Applied Science Publishers Ltd., 1978. 405 p.
61. Aifantis E. C. On the role of gradient in the localization of deformation and fracture // Int. J. Engng. Sci. 1992. Vol. 30. P. 1279–1299.
62. Aifantis E. C. Gradient effects at the macro, micro and nano scales // J. Mech. Behav. Mater. 1994. Vol. 5. P. 335–353.
63. Fleck N. A., Hutchinson J. W. A reformulation of strain gradient plasticity // J. Mech. Phys. 2001. Vol. 49. P. 2245–2271.
64. Aifantis E. C., Willis J. R. The role of interfaces in enhancing the yield strength of composites and polycrystals // J. Mech. Phys. Solids. 2005. Vol. 53, no. 5. P. 1047–1070.
65. Gusev A. A., Lurie S. A. Strain-Gradient Elasticity for Bridging Continuum and Atomistic Estimates of Stiffness of Binary Lennard-Jones Crystals // Adv. Eng. Mat. 2010. Vol. 12, 1.6. P. 529—533.
66. Волков-Богородский Д. Б., Лурье С. А. Интегральные формулы Эшелби в градиентной теории упругости // МТТ, Изв. РАН. 2010. № 4. С. 182—192.

67. Lur'e S., Volkov-Bogorodsky D., Leontiev A., Aifantis E. Eshelby's inclusion problem in the gradient theory of elasticity. Applications to composite materials // International Journal of Engineering Science. 2011. Vol. 49. P. 1517–1525.
68. Toupin R. A. Elastic materials with couple-stresses // Arch. Ration. Mech. And Analysis. 1962. Vol. 11, no. 1. P. 385–414.
69. Тупин Р. А. Теории упругости, учитывающие моментные напряжения // Механика. 1965. Т. 91, № 3. С. 113–140. Перевод В.А. Пальмова.
70. Образцов И. Ф., Лурье С. А., Белов П. А. и др. Основы теории межфазного слоя // Механика композиционных материалов и конструкций. 2004. С. 596–612.
71. Lurie S., Belov P., Volkov-Bogorodsky D., Tuchkova N. Nanomechanical Modeling of the Nanostructures and Dispersed Composites // Int. J. Comp Mater Scs. 2003. Т. 28, № 3–4. С. 529–539.
72. Lurie S., Belov P., Volkov-Bogorodsky D. Analysis and Simulation of Multi-field Problems. Springer, 2003. Vol. 12. P. 101–110.
73. Lurie S., Belov P. Cohesion field: Barenblatt's hypothesis as formal corollary of theory of continuous media with conserved dislocations // Int. J. Fract. 2008. Т. 50, № 1–2. С. 181–194.
74. Лурье С. А., Дудченко А. А., Нгуен Д. К. Градиентная модель термоупругости для слоистой композитной структуры // Труды МАИ. 2014. № 75. С. 1–16.
75. Лурье С. А., Фам Т., Соляев Ю. О. Градиентная модель термоупругости и её приложения к моделированию тонкослойных композитных струк-

- тур // Механика композиционных материалов и конструкций. 2012. Т. 18, № 3. С. 440–449.
76. Фам Т. Прочность и разрушение многослойных тонкостенных структур при высокоградиентных воздействиях: Кандидатская диссертация / Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет). 2012. 117 с.
77. Лурье С. А., Полянский М. Н., Соляев Ю. О., Лыкосова Е. Д. Моделирование теплопроводности неоднородных материалов и структур // Механика композиционных материалов и конструкций. Сборник трудов IV всероссийского симпозиума. Т. 2. 2012. С. 235–241.
78. Капица П. Л. Исследование механизма теплопередачи в гелии-II // ЖЭТФ. 1941. Т. 2, № 1. С. 1–31.
79. Polyanskii M., Savushkina S. 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. Vol. 8, no. 1. P. 144–148.
80. Runarsson T. P., Yao X. Stochastic ranking for constrained evolutionary optimization // IEEE Trans. Evolutionary Computation. 2000. Vol. 4, no. 3. P. 284–294.
81. Runarsson T. P., Yao X. Search biases in constrained evolutionary optimization // IEEE Trans. on Systems, Man, and Cybernetics Part C. 2005. Vol. 35, no. 2. P. 233–243.
82. Powell M. J. D. A direct search optimization method that models the objective and constraint functions by linear interpolation // Advances in Optimization and Numerical Analysis, Ed. by S. Gomez, J.-P. Hennart. Dordrecht: Kluwer Academic, 1994. P. 51–67.

83. Powell M. J. D. Direct search algorithms for optimization calculations // *Acta Numerica*. 1998. no. 7. P. 287–336.
84. Pawlowski L., Lombard D., Fauchais P. Structure-thermal properties-relationship in plasma sprayed zirconia coatings // *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1985. Vol. 3, no. 6. P. 2494–2500.
85. Pawlowsky L., Fauchais P. Thermal transport properties of thermally sprayed coatings // *International Materials Reviews*. 1992. Vol. 37, no. 6. P. 271–289.
86. Zhou Z., Ding P., Tan S., Lan J. A new thermal-shock-resistance model for ceramics: Establishment and validation // *Materials Science and Engineering*. 2005. no. A 405. P. 272–276.
87. Rizakhanov R., Kasimovskii A., Barmin A. et al. Production of nanostructural aluminum oxide-chromium layered composite for application in thermally stressed assemblies of space rocket engineering // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2014. Vol. 5, no 5. P. 449–454.
88. Нанотехнологии — новый уровень решения проблем при создании перспективных изделий РКТ / Под ред. Р. Н. Ризаханова. М.: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2011. Т. 30 из Новые наукоемкие технологии в технике. 404 с.
89. Адамова Л. В., Сафронов А. П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем. Екатеринбург: ГОУВПО Уральский государственный университет им. А. М. Горького. ИОНЦ Нанотехнологии и перспективные материалы. Химический факультет. Кафедра высокомолекулярных соединений, 2008. 55 с.

90. Вячеславов А. С., Померанцева Е. А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота: методическая разработка. М.: МГУ, 2006. 62 с.
91. Саванина Н. Н., Русин М. Ю., Горчакова Л. И., Саломатина Л. И. Способ изготовления изделий из корундовой керамики // Патент РФ. Оpubл. 20.01.2010. № 2379257, C04B 35/10.
92. Номоев А. В., Бардаханов С. П., Буянтуев М. Д. Способ получения корундовой керамики // Патент РФ. Оpubл. 27.10.2012. № 2465246, C04B 35/111, B82B 3/00.
93. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
94. Prasad M. S., Venkatesha C., Jayaraju T. Experimental Methods of Determining Fracture Toughness of Fiber Reinforced Polymer Composites under Various Loading Conditions // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. 2011. Vol. 10, no. 13. P. 1263–1275.
95. Гогоци Г. А. Изучение трещиностойкости керамики на образцах с V-образным надрезом // Проблемы прочности. 2000. № 1. С. 120–127.
96. Rizakhanov R., Polyanskii M., Barmin A., Rudshstein R. Functional materials for the piping of nuclear propulsion systems // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. Vol. 5, no 2. P. 124–128.
97. Коротеев А. С. Новый этап развития космической энергетики // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82, № 4. С. 317–322.
98. Коротеев А. С., Акимов В. Н., Гафаров А. А. Создание и перспективы

- применения космической ядерной энергетики в России // Полет. 2008. № 7. С. 3–15.
99. Glass D. E., Dirling R., Croop H. et al. Materials development for hypersonic flight vehicles // 14th AIAA/AHI International Space Planes and Hypersonics Systems and Technologies Conference: a Collection of Technical Papers / American Institute of Aeronautics and Astronautics. Vol. 3. Canberra, Australia: 6–9 Nov. 2006. P. 2162–2175.
 100. Miller S. D. High temperature multi-layer insulation development: Tech. Rep. UDRI Contract No. RSC-04019. Flagstaff, AZ: Associates Research Foundation (SMARF), 29 March 2006.
 101. Garrison J. B., Lawson A. W. Extension of De Barr's Analysis of Radiation Shielding // The Review of Scientific Instruments. 1948. Vol. 19, no. 9. P. 574–577.
 102. Daryabeigi K., Miller S. D., Cunnington G. R. Heat Transfer in high temperature multilayer insulation // Proceedings of the 5th European Workshop Thermal Protection Systems and Hot Structures. Noordwijk, The Netherlands: ESA Publications Division, 17–19 May 2006. 8 p.
 103. Marschall J., Maddren J., Parks J. Internal Radiation Transport and Effective Thermal Conductivity of Fibrous Ceramic Insulation // Proceedings of 35th AIAA Thermophysics Conference / American Inst. of Aeronautics and Astronautics. Anaheim, CA: June 11–14, 2001. 15 p.
 104. Каганер М. Г. Тепловая изоляция в технике низких температур. М.: Машиностроение, 1966. 275 с. ISBN: 5-283-03973-0.
 105. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. 2-е изд. М.: Мир, 1964. 715 с.

106. Киселев Г. А., Куц С. М., Шапкин В. Е. Высокотемпературная экранно-вакуумная теплоизоляция // Теплофизика высоких температур. 1975. Т. 14, № 3. С. 670–673.