



УДК 678.026

**ТЕРМОАРМИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ
ТЕПЛОЗВУКОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

С.С. Солнцев

доктор технических наук

В.А. Розененкова

кандидат технических наук

Н.А. Миронова

С.В. Гаврилов

Н.И. Швец

кандидат технических наук

Г.А. Ямщикова

Январь 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в научно-техническом сборнике «Авиационные материалы и технологии», №1, 2005 г.

УДК 678.026

С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, Н.А. Миронова, С.В. Гаврилов, Н.И. Швец, Г.А. Ямицкова

ТЕРМОАРМИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТЕПЛОЗВУКОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Проведен синтез термоармирующих покрытий на основе элементоорганических полимеров типа полисилазанов, поликарбосиланов. Изложены результаты экспериментальных исследований по разработке и испытанию физико-термических свойств термоармирующих покрытий, предназначенных для теплозвукопоглощающих материалов. Приведены данные по эффективности применения синтезированных покрытий для теплозащитных пористых материалов на основе кремнеземных и каолиновых стекловолокон.

Ключевые слова: *термоармирующие покрытия, элементоорганические полимеры, стекловолокнистые материалы, модификаторы.*

S.S. Solntsev, V.A. Rosenenkova, N.A. Mironova, S.V. Gavrilov, N.I. Shvets, G.A. Yamshchikova

THERMOREINFORCING COATINGS FOR HEAT-AND-SOUND ABSORBING MATERIALS

Synthesis of thermoreinforcing coatings on the basis of hetero-organic polymers like polysilozanes, polycarboslanes. Results of experimental investigations on development and testing of physical-thermal properties of thermoreinforcing coatings, intended for heat-and-sound absorbing materials were stated. Data on efficiency of application of synthesized coatings for heat-resistant porous materials on the basis of silica and kaolin glassfibers are given.

Key words: *thermoreinforcing coatings, hetero-organic polymers, glassfibrous materials, modifiers.*

В настоящее время стоит задача перехода на новую систему шумоглушения двигателя при рабочих температурах 500–1000°C.

Наиболее эффективным средством снижения шума в двигательных установках являются многослойные композитные звукопоглощающие конструкции с неметаллическими сотовыми микропористыми наполнителями, которые имеют повышенные акустические свойства и эксплуатационную надежность, сохраняющиеся в течение длительного времени. В качестве звукопоглощающих слоев исследуются комбинированные, неорганические микропористые продуваемые материалы. Преимуществом микропористых материалов является однородность их акустических свойств по всей поверхности и малая масса материала [1–3].

Для обеспечения стабильной микропористой структуры теплозвукопоглощающих материалов (ТЗПМ), повышения температуроустойчивости и термочностных характеристик материала целесообразно применение тонких подвижных герметизирующих слоев термоармирующих покрытий [4–6].

Термоармирующее покрытие (ТАП) представляет собой защитный керамический слой из керамообразующих полимеров, образующийся в результате перехода «органики в неорганику» элементоорганического полимера на поверхности стекловолкна по всему объему мата.

Синтез термоармирующих покрытий проводился на основе кремнийорганических композиций, модифицированных мелкодисперсными порошками SiO_2 , SiC , Si_3N_4 . ТАП получали в результате процесса пиролитического разложения элементоорганических полимеров типа полисилазанов, поликарбосиланов (ПКС) и полиборэтоксисилоксанов (ПБЭС) с добавками термодинамически устойчивых тугоплавких кислородных и бескислородных соединений сложного состава.

С целью выбора рецептур керамообразующих полимеров, обеспечивающих работоспособность ТЗПМ с ТАП в интервале температур 750–1500°C, проведены исследования свойств связующего двух типов: на основе ПКС с повышенным содержанием силазановой части, и на основе элементосилоксанов (ПБЭС). По данным термогравиметрического анализа (ДТГА) и экстракции, увеличение содержания в связующем полисилазана приводит к повышению выхода сшитого полимера.

Химический анализ поликарбосилановых связующих, проведенный методом импульсного нагрева до 2000°C в инертном газе с последующим хроматографическим анализом образующихся продуктов, показывает, что состав продукта пиролиза соответствует следующему соотношению: $2\text{SiC} \cdot 0,2\text{SiO}_2 \cdot 0,2\text{Si}_3\text{N}_4$.

На основе синтезированного олигомера было получено связующие ПБЭС. Это связующее имеет следующие физико-химические характеристики:

Массовая доля нелетучих веществ, % 55–60

Вязкость по ВЗ-246 (сопло $\varnothing 2$ мм), с 40–60

Содержание, %,

Si 18,5–20

B 1,1–1,15

ОН-групп 1,5–1,6.

Выход нерастворимого полимера при 200°C составил более 80%. Термоокислительная деструкция полимера ПБЭС была исследована при двух режимах: динамическом – до 1000°C (рис. 1) и статическом – при 750°C. При этом потери массы при динамическом режиме не превышают 10%, в то время как в изотермических условиях потери достигают 20%, причем основные потери приходятся на первые 5 ч нагрева.

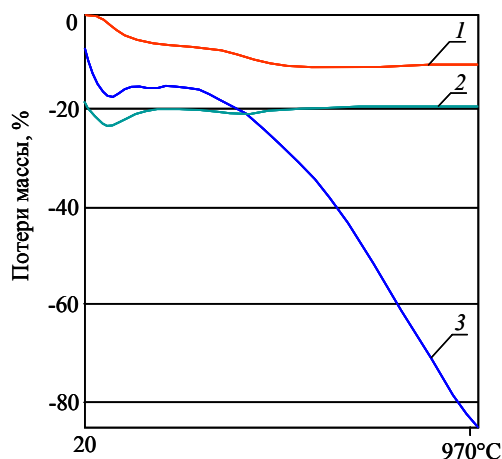


Рис. 1. Данные гравиметрического анализа ПБЭС: 1 – термогравиметрический (ТГА); 2 – дифференциальный ТГА (ДТГА); 3 – дифференциальный термический (ДТА)

В работе определены следующие характеристики: качество исходных материалов, методы их подготовки, технологические параметры приготовления, нанесения и формирования ТАП, температуроустойчивость ТЗПМ с ТАП, фазовая стабильность, механические свойства СККМ (стеклокерамические композиционные материалы) с ТАП, коэффициент звукопоглощения α .

В качестве исходных компонентов исследовались коллоидный раствор SiO_2 (тетраэтоксисилан ТЭОС) и элементоорганические полимеры типа ПКС, ПБЭС, которые образуют при пиролитическом разложении как на воздухе, так и в инертной среде термодинамически устойчивые тугоплавкие соединения SiO_2 , SiC , Si_3N_4 . Данные компоненты способны образовывать тонкие, защитные стеклокерамические слои на по-

верхности стекловолокон. В качестве стекловолокнистых субстратов исследовались материалы типа АТМ (кремнеземные, кварцевые, каолиновые стекловолокна). Данные волокна обладают температуростойчивостью, инертностью, экологической безопасностью и находят применение для тепловозукопоглощающих материалов типа ТЗМК.

Для получения тепловозукопоглощающего материала использовались супертонкие волокна SiO_2 в виде тканей и формованного мата. Образцы обладали малой плотностью (0,12–0,8 г/см³), низкой теплопроводностью (0,06 и 0,25 Вт/(м·К) при 20 и 1200°С соответственно), экологической безопасностью, стойкостью к химическому и биологическому воздействию, что весьма важно для авиакосмической техники.

В работе проведено исследование технологических параметров нанесения ТАП на стекловолокнистые субстраты (типа АТМ) с различной плотностью и строением.

С учетом того что низкая плотность материала является одним из факторов, определяющих его звукопоглощение, в работе исследовались рабочие растворы ТАП с низкими вязкостью и концентрацией твердой фазы SiO_2 и SiC . Были рассмотрены следующие варианты нанесения ТАП: свободная и вакуумная пропитка (продолжительность пропитки от 2 до 8 ч). Критерием оценки качества нанесения покрытия являлась плотность полученных образцов. Для получения минимальной плотности образцов – до 160 кг/м³ – продолжительность свободной пропитки составляла 3–5 ч, при вакуумной пропитке время нанесения покрытия уменьшилось на 30–50% и составило 1–3 ч. Получена минимальная плотность образцов с ТАП 140–160 кг/м³ при однократной пропитке рабочими растворами ТАП с концентрацией до 5% (по массе), независимо от метода нанесения покрытия.

Проведено исследование температурно-временных режимов формирования ТАП. Для предотвращения кристаллизации и снижения линейной усадки стекловолокнистых субстратов в процессе формирования покрытий, были исследованы два температурно-временных режима формирования ТАП: для ТАП-16 – при температуре 20–300°С, 5 ч, вакуум, и при 20–700°С, 8 ч, вакуум; для ТАП-11 – при 20°С, 24 ч, воздух, и при 200°С, 5 ч, воздух; для ТАП-8 – при 20°С, 36 ч, воздух, и при 80°С, 5 ч, воздух.

Оптимальными температурно-временными режимами формирования ТАП являются: для ТАП-16 – при 20–700°С, 8 ч, вакуум; для ТАП-11 – при 300°С, 5 ч, воздух; для ТАП-8 – при 80°С, 5 ч, воздух. При формировании ТАП по данным режимам усадка образцов стекловолокнистых субстратов составила менее 0,1%. Разработанные термоармирующие покрытия ТАП-16 (на основе ПКСЗ-21) и ТАП-11 (на основе ПБЭС) могут

быть использованы для изделий авиакосмической техники в зависимости от конкретных условий их эксплуатации.

Были проведены рентгеноструктурные исследования образцов ТАП с добавками модификаторов и без них. Съемка дифрактограмм проводилась на дифрактометре D/MAX-2500 японской фирмы «Rigaku», рабочий режим 40 кВ и 300 мА, диапазон сканирования $2\theta=5-90$ град. Результаты рентгенофазового анализа покрытий свидетельствуют о наличии аморфных фаз SiO_2 , SiC, Si_3N_4 , SiOB и отсутствии кристобалита*. Полученные данные показывают, что в процессе формирования покрытия отсутствуют фазовые превращения, приводящие к разупрочнению покрытия и СККМ. Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования микроструктуры образцов СККМ с ТАП (на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 в режиме вторичных электронов при увеличении от $\times 200$ до $\times 5000$). По результатам электронно-микроскопического анализа установлено, что слой керамики и стеклокерамики представляет собой наноструктурированные градиентные покрытия чешуйчатого строения**.

Проведено исследование температуростойчивости образцов теплозвукопоглощающего материала (ТЗПМ) с ТАП при температуре 750°C , выдержка 500 ч, при 1300°C , 2 ч и 1500°C , 2 ч. Испытания проводились в лабораторной печи при периодическом взвешивании через 5, 10 и 25 ч. Критерием оценки температуростойчивости образцов являлось изменение линейных размеров и качество поверхности образцов. Результаты испытаний представлены на рис. 2 и 3.

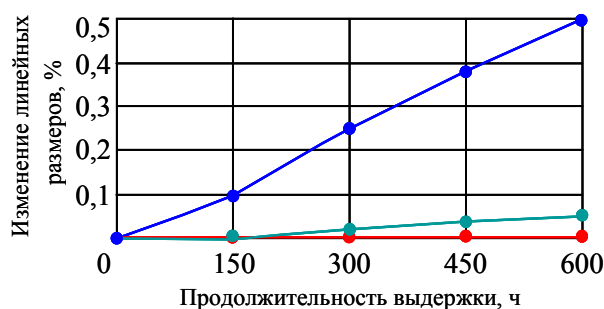


Рис. 2. Температуростойчивость (усадка образцов) при выдержке при 750°C материала ТЗПМ без покрытия и (●) с покрытием ТАП (● — 1 слой; ● — 3 слоя)

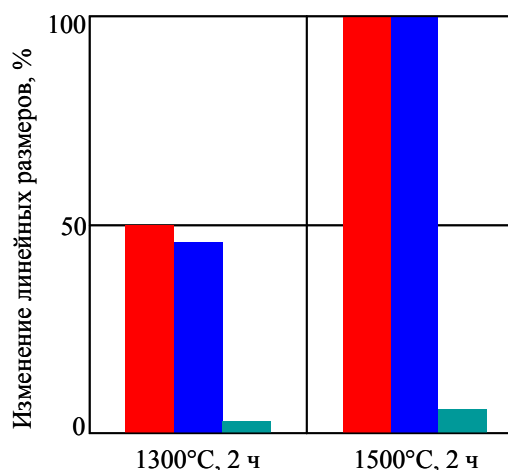


Рис. 3. Температуростойчивость образцов ТЗПМ марки ТЗМК-10 без покрытия (■) и с термоармирующими покрытиями ТАП-11 (■) и ТАП-16 (■)

* РФА проводился Н.А. Колмыковой.

** Исследования проводились И.С. Деевым.

Проведенные исследования показали, что материал ТЗПМ с ТАП-16 температуроустойчив при температурах до 750°C в течение 500 ч. Линейные размеры образцов с трехслойным покрытием не меняются, не обнаружено каких-либо дефектов на поверхности образцов.

Усадка линейных размеров образцов ТЗМК с ТАП-16 при температурах 1300 и 1500°C с выдержкой до 2 ч составляла 1 и 3% соответственно, в то время как для образца без покрытия усадка 100%. Однако усадка линейных размеров образцов ТЗМК с ТАП-11 при 1300 и 1500°C (выдержка до 2 ч) составляла 48 и 100% соответственно. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что состав ТАП оказывает существенное влияние на температуроустойчивость ТЗПМ. Проведенные исследования показали, что ТАП-16 является оптимальным составом и повышает температуроустойчивость ТЗПМ (ТЗМК-10) на 250–300°C.

Исследовано влияние состава ТАП на механические свойства ($\sigma_{сж}^{20^\circ}$, $\sigma_{изг}^{20^\circ}$) образцов ТЗПМ (ТЗМК-10). Установлено, что механическая прочность образцов как при изгибе, так и при сжатии зависит от состава ТАП. Так, прочность при изгибе образцов ТЗПМ с ТАП-16 ($\sigma_{изг}=40\text{--}60$ МПа) выше в 2–3 раза, чем у образцов с покрытием ТАП-11 ($\sigma_{изг}=20\text{--}30$ МПа). Прочность при сжатии образцов ТЗПМ с ТАП-16 ($\sigma_{сж}=10\text{--}21$ МПа) выше в 5–6 раз по сравнению с прочностью образцов с ТАП-11 ($\sigma_{сж}=2\text{--}3,5$ МПа) или образцов без покрытия*. Анализ полученных данных показывает, что покрытия на основе поликарбосиланов повышают механические свойства ТЗМК-10 как в исходном состоянии, так и после испытания на температуроустойчивость в интервале температур 750–1500°C, тогда как ТАП на основе полиборсилоксанов повышают механические свойства ТЗМК-10 в исходном состоянии и после испытания только при температурах до 750°C.

В работе были исследованы образцы ТЗПМ с ТАП с комбинированной перфорацией, разной по форме и занимаемому объему в материале. Были изготовлены образцы ТЗПМ с диаметром перфорационных отверстий от 1,5 до 3,5 мм, объем перфорации составлял до 15%. В таблице представлены результаты плотности образцов в зависимости от площади их перфорации.

Плотность перфорированных образцов ТЗПМ с ТАП

| Диаметр перфорации, мм | Площадь перфорации, % | Плотность образцов, кг/м ³ |
|------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 1,5 | 5 | 160 |
| 2,0 | 10 | 150 |
| 2,5 | 12,5 | 140 |
| 4,0 | 15 | 130 |

Исследования влияния состава ТАП, перфорации образцов ТЗПМ без покрытия и с покрытием на коэффициент звукопоглощения α проводились в филиале ФГУП ЦАГИ на интерферометре высоких уровней (ИВУ)*.

Установлено, что с увеличением площади перфорации образцов ТЗПМ с ТАП-16 до 15% коэффициент звукопоглощения увеличивается до 0,9–1 в диапазоне частот от 1 до 4,5 кГц. Коэффициент звукопоглощения образцов ТЗПМ с ТАП-16 без перфорации находится в интервале 0,7–0,8; образцов с перфорацией 0,8–1. Коэффициент звукопоглощения образцов ТЗПМ с ТАП-11 без перфорации и с перфорацией составляет соответственно 0,7–0,8 и 0,8–0,9 (рис. 4).

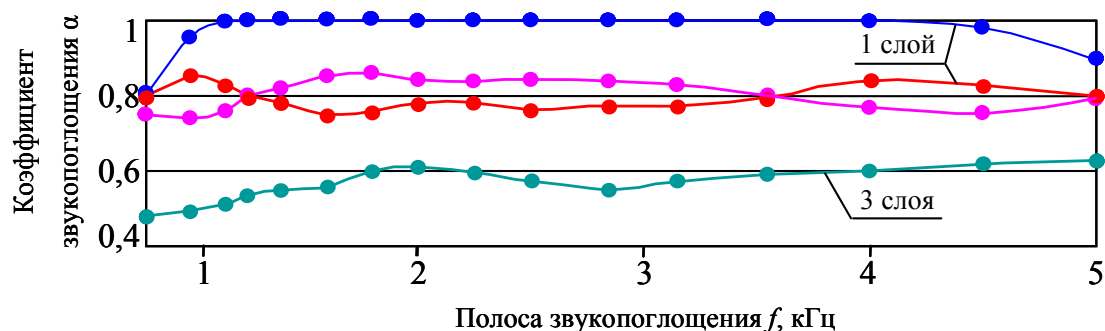


Рис. 4. Коэффициент звукопоглощения ТЗПМ с покрытиями ТАП-16 (●, ●, ●) и ТАП-11 (●) образцов с перфорацией (●, ●, ●) и без перфорации (●)

* Исследования механических свойств проводились В.С. Ерасовым.

Применение трехслойного покрытия ТАП-16 уменьшает коэффициент звукопоглощения ТЗПМ с 0,8 до 0,5–0,6. Увеличение толщины покрытия приводит к снижению звукопоглощения за счет уменьшения пористости звукопоглощающего материала. Установлено, что на коэффициент звукопоглощения в большей степени влияют структура ТЗПМ, толщина покрытия, перфорация образцов ТЗПМ с ТАП и в меньшей степени – состав ТАП.

Проведен анализ полученных результатов технологических свойств, температуростойчивости, фазовой стабильности (при температурах до 750°C, 500 ч), механических и акустических свойств ТЗПМ с ТАП. На основании полученных данных проведена оптимизация состава ТАП. Оптимальным является состав ТАП-16 на основе керамообразующего полимера ПКСЗ-21 с наполнением мелкодисперсным порошком карбида кремния до 0,5% (по массе). Установлено, что коэффициент звукопоглощения ТЗПМ с ТАП данного состава находится в интервале 0,7–0,8, эти же образцы с перфорацией (площадь перфорации 15%) имеют $\alpha=0,7-1$. Разработка ТАП позволила получить ТЗПМ со свойствами: $\sigma_{сж}=10-21$ МПа, $T_{раб}=750^\circ\text{C}$ (в течение 500 ч) и $T_{раб}=1300-1500^\circ\text{C}$ (при выдержке до 2 ч); коэффициент звукопоглощения $\alpha=0,6-0,8$ при полосе звукопоглощения 800–5000 Гц.

По результатам акустических, физико-химических, механических и термических испытаний установлено, что ТЗПМ с ТАП может найти применение для создания звукопоглощающих конструкций, используемых в силовых установках авиакосмической техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Высокотемпературные тонкопленочные покрытия для уплотнительных материалов из металлических волокон //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С.30-36.
2. Дмитриев В., Мунин А.Г. Экологические проблемы гражданской авиации //Наука и производство. 2003. №2. С. 15–17.
3. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы /В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С.359-368.
4. Солнцев С.С., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Армированные жаростойкие стеклоэмали для камер сгорания газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С.26-29.
5. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. С. 220–241.
6. Минаков В.Т., Солнцев С.С. Керамоматричные композиты – материалы XXI века /В кн.: Авиационные материалы. Избранные труды 1932–2002. Юбилейный научно-технический сборник. М.: МИСИС, ВИАМ. 2002. С. 122–131.