

УДК 629.786.085

Е.В. ВОЙНИЧ, Г.А. ФРОЛОВ, В.С. ЦЫГАНЕНКО

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

КВАРЦЕВАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА ДЛЯ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Показано, что при температурах выше 1800 К в кварцевой стеклокерамике, легированной оксидом хрома, образуется непрозрачный слой, обеспечивающий одновременное повышение излучательной способности, снижение скорости уноса и затухания проходящего сигнала СВЧ. На примере разработки слоистого керамического изделия с наплавленным покрытием из пентаоксида ниобия рассмотрена возможность использования кварцевой керамики в высокотемпературных технологиях. Повышена термостойкость слоистых изделий большого размера, предназначенных для замены платиновых тиглей при получении в промышленных условиях высокочистых соединений LiNbO_3 и LiTaO_3 для электронной техники.

Ключевые слова: тепловая защита, высокотемпературный нагрев, оксид хрома, радиопрозрачность, термостойкость, керамический тигель, защитное покрытие.

Введение

Кварцевая стеклокерамика (КСК) является одной из разновидностей материалов на основе кварцевого стекла. Прекрасная работоспособность КСК в окислительных средах при высоких температурах, хорошие диэлектрические характеристики, термостойкость, низкий КТР, возможность сравнительно простого управления оптическими свойствами и радиопрозрачностью за счет специальных добавок позволяют широко использовать эти материалы как в ракетно-космической технике, так и высокотемпературных технологиях.

В работе показано, как меняются теплозащитные характеристики КСК при ее легировании оксидом хрома (Cr_2O_3). На примере разработки изделия с наплавленным покрытием из пентаоксида ниобия для получения высокочистых материалов электронной техники рассмотрена возможность использования КСК в высокотемпературных технологиях.

1. Излучательная способность и радиопрозрачность КСК, легированной оксидом хрома

1.1. Излучательная способность чистой и легированной оксидом хрома КСК исследовалась в [1, 2] (рис. 1). Исследования проводились на образцах чистой и легированной оксидом хром (0,5–1%) кварцевой стеклокерамики, изготовленных из шликера прозрачного кварцевого стекла по технологии [3], а также на образцах кварцевого стекла марки КВ. Пористость образцов керамики находилась в пределах 10–12%.

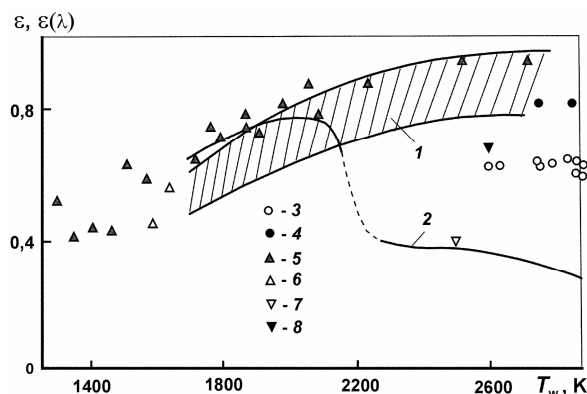


Рис. 1. Интегральная (ϵ) и спектральная степени черноты ($\epsilon(\lambda)$) кварцевой стеклокерамики: 1, 4, 5, 8 — легированная КСК (до 2,5% Cr_2O_3); 2, 3, 6, 7 — чистая КСК; 1, 2 — интегральная степень черноты, данные [2]; 3, 4, 7, 8 — спектральная степень черноты, $\lambda = 0,65 \cdot 10^{-6}$ м; 3, 4 — ЭДП; 7, 8 — ЖРД-2М; 5, 6 — спектральная степень черноты, $\lambda = 1,39 \cdot 10^{-6}$ м

Нагрев осуществляли в дозвуковой воздушной струе электродугового подогревателя газа (ЭДП) и в сверхзвуковой струе газогенератора, работающего на топливе керосин-кислород (стенд ЖРД-2М). Яркостная температура поверхности измерялась в видимой области спектра $0,65 \cdot 10^{-6}$ м фотоэлектрическим пирометром. Внешний вид образцов после испытаний приведен на рис. 2.

Добавка всего лишь 0,5–1 % оксида хрома позволяет получить четкую границу раздела. С помощью петрографического анализа образцов было показано, что структурные изменения в момент достижения температуры 1800 К соответствуют началу

плавления КСК, что приводит к уменьшению пористости материала.

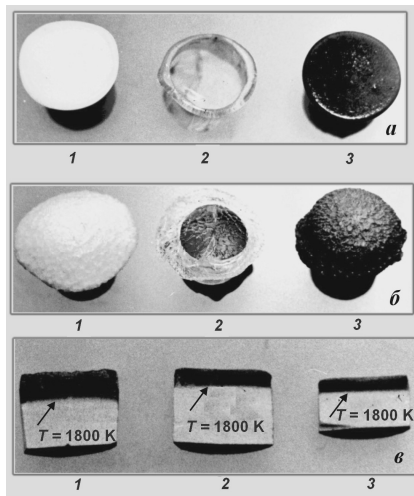


Рис. 2. Внешний вид поверхности (а, б) и зоны расплава (в) образцов после испытаний: а – образцы, испытанные в струе ЭДП (1 – чистая КСК, $T_w = 2610$ К; 2 – кварцевое стекло, $T_w = 2590$ К; 3 – легированная КСК (0,5–1% Cr_2O_3), $T_w = 2620$ К); б – образцы, испытанные в струе стенда ЖРД-2М (1 – чистая КСК, $T_w = 2450$ К; 2 – кварцевое стекло, $T_w = 2360$ К; 3 – легированная КСК, $T_w = 2600$ К); в – зона расплава (1–3 – легированная КСК, $T_w = 2490, 2620, 2800$ К)

Оксид хрома в стекле растворяется частично и в основном находится в виде неравномерно распределенных включений. При температурах выше 1800 К образуется непрозрачный слой зеленого цвета, в результате чего излучательная способность КСК увеличивается до 0,83 (рис. 1). Это обеспечивает снижение скорости уноса массы до 2 раз по сравнению с кварцевым стеклом при одних и тех же условиях нагрева (таблица).

Таблица

Скорость уноса кварцевого стекла, чистой и легированной КСК

Материал	q_k , кВт/м ²	T_w , К	$\bar{V}_\infty \cdot 10^{-3}$ м/с
Легированная стеклокерамика (0,5–1,0 % Cr_2O_3)	7650	2620	0,1
	11 500	2800	0,18
	14 700	2600	0,18
Чистая стеклокерамика (100 % SiO_2)	7650	2610	0,17
	11 500	2710	0,28
	14 700	2450	0,29
Кварцевое стекло	7650	2590	0,22
	11 500	2660	0,29

Здесь: q_k – калориметрический тепловой поток; T_w – температура поверхности; \bar{V}_∞ – линейная скорость уноса массы.

1.2. Кварцевая стеклокерамика, легированная оксидом хрома, обладает не только хорошими теплозащитными свойствами, но и является одним из лучших радиопрозрачных материалов. Она используется для изготовления антенных обтекателей и вставок головных частей ракет при высоких тепловых нагрузках.

Исследование радиотехнических характеристик КСК проводилось в высокотемпературном, сверхзвуковом газовом потоке на стенде ЖРД-2М, работающем на топливе керосин-кислород при коэффициенте избытка окислителя 1,2. Тепловой поток составлял 14700 и 9200 кВт/м². Методика измерений описана в [4]. Радиотехнические характеристики образцов материалов определялись по степени затухания мощности проходящего сигнала СВЧ (10^{10} Гц) через образец при одностороннем нагреве.

На рис. 3 показана зависимость затухания проходящего сигнала (β) от процентного содержания Cr_2O_3 при тепловом потоке 14700 кВт/м².

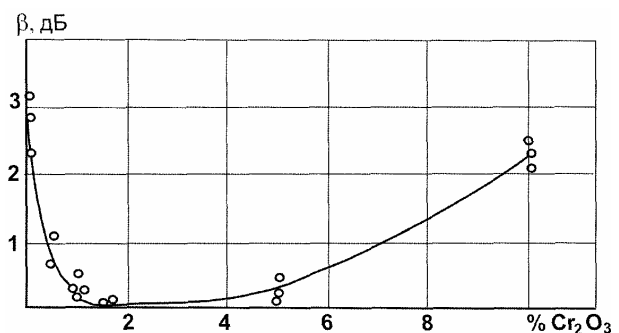


Рис. 3. Зависимость затухания проходящего сигнала в КСК от содержания легирующей добавки Cr_2O_3

Видно, что минимальное затухание наблюдается при содержании диоксида хрома 1,5–2 %. Такая зависимость объясняется тем, что образовавшаяся непрозрачная зона расплава при уносе массы уменьшает толщину прогретого слоя и повышает температуру поверхности материала (см. рис. 2, в).

Сравнение зависимости затухания проходящего сигнала при тепловых потоках 14700 и 9200 кВт/м² (рис. 4) также подтверждает существенную зависимость затухания сигнала от толщины прогретого слоя. При тепловом потоке 9200 кВт/м² унос массы с поверхности образца меньше, толщина зоны расплава больше и затухание сигнала при содержании оксида хрома 1,5 % выше чем при тепловом потоке 14700 кВт/м². (Зависимость толщины зоны расплава от плотности теплового потока показана на рис.2, в). Однако кривые 1 и 2 (рис. 4) показывают противоположные зависимости затухания сигнала от содержания оксида хрома в диапазоне от 0 до 1,5%.

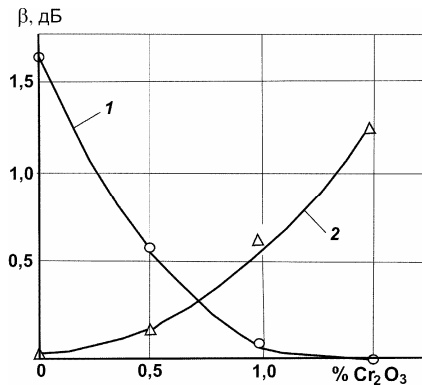


Рис. 4. Зависимость затухания проходящего сигнала в КСК от содержания легирующей добавки Cr_2O_3 до 1,5 %: 1 – тепловой поток 14700 кВт/м^2 , 2 – тепловой поток 9200 кВт/м^2

Если зависимость затухания сигнала при тепловом потоке 14700 кВт/м^2 (кривая 1) удовлетворяет установленной закономерности на рис. 3, то при тепловом потоке 9200 кВт/м^2 она имеет совершенно другой характер. По-видимому, из-за слабого уноса массы толщина прогретого слоя в этом случае имеет значительно большую толщину, чем при тепловом потоке 14700 кВт/м^2 , а увеличение содержания оксида хрома оказывает лишь загрязняющий эффект, аналогичный зависимости рис. 3 в диапазоне изменения содержания Cr_2O_3 от 2 до 10 %.

Таким образом, положительное влияние легирующей добавки Cr_2O_3 на радиотехнические характеристики КСК проявляется лишь при ее содержании 1,5–2 % и высоких тепловых потоках, обеспечивающих значительный унос массы с поверхности материала.

2. Повышение термостойкости кварцевой стеклокерамики конструкционного назначения

При получении соединений LiNbO_3 и LiTaO_3 для целей электроники в качестве промежуточного продукта используются высокочистые пентаоксиды ниобия и тантала (Nb_2O_5 и Ta_2O_5). Существующие промышленные процессы получения этих соединений включают в себя термохимическую обработку их гидрооксидов при температурах соответственно выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и $740 \text{ }^\circ\text{C}$. Процесс разложения при прокаливании сопровождается выделением фтора (хлора) и фторидных соединений, которые содержатся в исходных гидрооксидах или образуются в процессе их термообработки [5]. При этом обрабатываемый материал подвержен загрязнению продуктами термохимической эрозии материала контейнера, в которых проводится обработка, что не допустимо. В связи с этим в технологии получения

особо чистых веществ рекомендуют использовать только такие материалы, скорость коррозии которых меньше $1 \cdot 10^{-5} \text{ (г/м}^2 \cdot \text{ч)}$. Поэтому при получении особо чистых оксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , как правило, используют контейнеры из платины.

С целью отказа от платины при прокаливании гидрооксидов этих соединений были разработаны керамические материалы с плотными защитными покрытиями из Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Кроме химической стойкости защитных покрытий изделия из такой керамики должны обладать высокой термостойкостью при циклических температурных нагрузках: нагрев до температуры прокаливания при помещении в печь и охлаждение при выгрузке из печи.

Для получения покрытий был использован метод наплавления материала покрытия с помощью концентрированного светового излучения в оптической печи. При испытаниях наилучшие результаты были получены для кварцевой керамики с наплавленным покрытием из пентаоксида ниобия. Из неё были изготовлены первые кюветы, которые показали хорошие результаты на операции прокаливания гидроксида ниобия [5]. Общий вид первых тиглей и кювет с защитным покрытием из пентаоксида ниобия, прошедших успешные испытания на операции прокаливания гидроксида ниобия в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, представлен на рис. 5.



Рис. 5. Опытные образцы кюветы объёмом 100 см^3 и тиглей объёмом 30 см^3 из кварцевой керамики с покрытием из Nb_2O_5

Однако для термохимической обработки при промышленном производстве пентаоксида ниобия необходимы большие контейнеры, что потребовало проведения дальнейших исследований для повышения их термостойкости.

В работе [6] для повышения термостойкости изделий с основой из кварцевой керамики и наплавленным защитным покрытием из пентаоксида ниобия было предложено изготавливать основу из отдельных фрагментов, соединённых материалом покрытия. Это позволило только частично решить поставленную задачу. После длительных циклических

испытаний (1500 циклов: нагрев до 950 °С – выдержка 10 часов – охлаждение на воздухе) в покрытии образовывались трещины.

С целью повышения термостойкости вышеупомянутых изделий было проведено математическое моделирование влияния макроструктуры основного слоя на возникновение напряжений в рассматриваемой слоистой керамике. Расчеты проводились с использованием термоупругой модели на основе метода конечных элементов вблизи температур от 1000 °С до 800 °С, где наблюдалось наиболее интенсивное растрескивание образцов. Результаты математического моделирования показали снижение максимальных значений напряжений при разбиении основы слоистого керамического материала на фрагменты. Они подтвердили повышение термостойкости слоистой керамики при изготовлении фрагментированной основы и показали, что сглаживание острых углов фрагментов также должно приводить к дополнительному снижению максимальных напряжений (повышению термостойкости).

Эти выводы были положены в основу экспериментальной проверки термостойкости образцов слоистой керамики при термоциклировании от 1000 °С до температуры окружающей среды за счет резкого охлаждения на воздухе.

Образцы изготавливались методом наплавления в оптической печи [5]. На заранее подготовленные заготовки из кварцевой керамики (рис. 6, а) проводили наплавление покрытия пентаоксида ниобия.

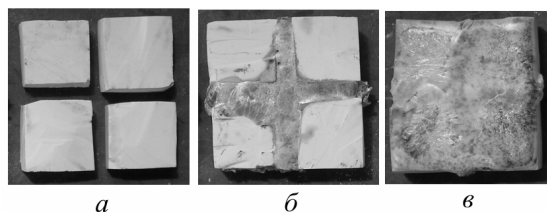


Рис. 6. Изготовление образца: а – сегменты кварцевой керамики; б – сегменты кварцевой керамики спаянные материалом покрытия Nb₂O₅; в – готовый образец с наплавленным покрытием Nb₂O₅

При изготовлении образцов имеющих структурированную основу сегменты кварцевой керамики предварительно спаивались материалом покрытия (рис.6, б), а затем наплавляли основное покрытие. Такое скрепление имеет достаточную механическую прочность.

Толщина наплавляемого покрытия составляла ~1,5 мм, а размеры образцов – 60х60х15 мм.

Для сравнительной оценки термостойкости были изготовлены четыре типа образцов из кварцевой керамики одинаковой формы и размеров (рис. 7).

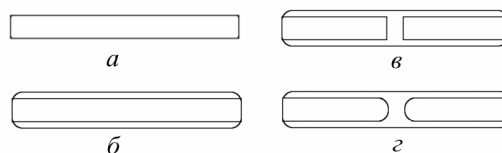


Рис. 7. Поперечное сечение пластины с основой из КСК и двухсторонним покрытием из Nb₂O₅: а – цельная основа без покрытия; б – цельная основа с покрытием; в – структурированная основа, разбитая на сегменты; г – структурированная основа, разбитая на сегменты без острых углов

Для каждого образца проводилось пять циклов нагрев-охлаждение. Для получения сравнительных характеристик по термостойкости образцов использовалась установка для регистрации импульсов акустической эмиссии (АЭ) при охлаждении на воздухе [7]. Установка позволяет регистрировать сигналы АЭ и проводить сравнительную оценку термостойкости керамических образцов и изделий по количеству и характеристикам импульсов АЭ, возникающих при охлаждении. За информативный параметр АЭ, характеризующий термостойкость, принимали количество импульсов АЭ, превышающих общий фон на ~20 %. По осциллограммам записи АЭ были получены средние значения количества импульсов для каждого типа образцов (рис. 8).

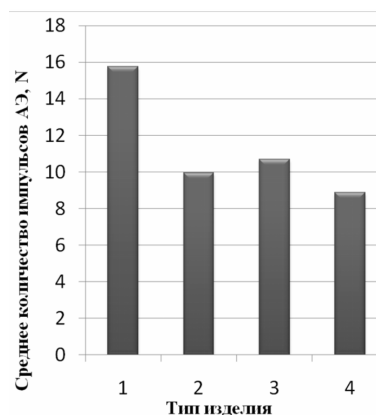


Рис. 8. Среднее количество импульсов АЭ для разных типов образцов: 1 – кварцевая керамика с покрытием; 2 – цельная кварцевая основа без покрытия; 3 – структурированная кварцевая основа, разбитая на сегменты; 4 – структурированная кварцевая основа, разбитая на сегменты без острых углов

Из рисунка видно, что термостойкость образцов с покрытием, имеющих сегментированную основу, существенно выше. Количество импульсов АЭ для образцов с сегментами (изделия 3 и 4) в ~1,5 раз меньше по сравнению с образцами с цельной основой с покрытием (изделие 1). Для образцов, имеющих скруглённые углы фрагментов (изделие 4), наблюдается дополнительное снижение

количества импульсов АЭ, что свидетельствует об увеличении их термостойкости. Следует отметить, что образец с цельной основой без покрытия (изделие 2) показал термостойкость на уровне сегментированных образцов с покрытием.

Таким образом, изделия из структурированной кварцевой стеклокерамики с наплавленным покрытием из пентаоксида ниобия могут заменить платиновые тигли в промышленной технологии получения особо чистых материалов для электронной техники.

Литература

1. *Характерные температуры изменения состояния кварцевой стеклокерамики при одностороннем нагреве* / Г.А. Фролов, А.А. Король, В.В. Пасичный, В.С. Цыганенко // *Инж. - физ. журн.* – 1986. – Т. 51, №6. – С. 932-940.

2. *Walton J.D. Radome engineering handbook* / J.D. Walton. – New York, 1970. – 592 p.

3. *Пивинский Ю.Е. Кварцевая керамика* / Ю.Е. Пивинский, А.Г. Ромашии. – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.

4. *Цыганенко В.С. Комплексное исследование теплозащитных покрытий многофункционального назначения* / В.С. Цыганенко // *“Тепломассообмен.”. III Минский Международный форум сб. ст., Т. 3.* – Минск, 1996 г. – С. 44-48.

5. *Фролов А.А. Керамические материалы для получения высокочистых соединений ниобия и тантала* / А.А. Фролов // *Стекло и керамика.* – 1992. – №7. – С. 14-15.

6. *Фролов А.А. Организация макроструктуры слоистой керамики с целью получения изделий повышенной термостойкости* / А.А. Фролов // *Новые огнеупоры.* – 2004. – №9. – С. 52-55.

7. *Войнич Е.В. Установка для сравнительной оценки термостойкости керамических образцов методом регистрации акустической эмиссии* / Е.В. Войнич, А.А. Фролов // *Новые огнеупоры.* – 2009. – №3. – С. 50-54.

Поступила в редакцию 2.06.2011

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Б.А. Урюков, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев.

КВАРЦЕВА СКЛОКЕРАМИКА ДЛЯ ТЕПЛООВОГО ЗАХИСТУ ТА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Є.В. Войнич, Г.О. Фролов, В.С. Цыганенко

Показано, що при температурах вище 1800 К в кварцовій склокераміці, яка легована оксидом хрому, утворюється непрозорий шар, що забезпечує одночасне підвищення випромінювальної здатності, зниження швидкості виносу маси і загасання сигналу СВЧ. На прикладі розробки шаруватого керамічного виробу з наплавленим покриттям з пентаоксиду ніобію розглянута можливість використання кварцової кераміки у високотемпературних технологіях. Підвищена термостійкість шаруватих виробів більшого розміру, призначених для заміни платинових тиглів при отриманні в промислових умовах високочистих з'єднань LiNbO_3 і LiTaO_3 для електронної техніки.

Ключові слова: тепловий захист, високотемпературний нагрів, оксид хрому, радіопрозорість, термостійкість, керамічний тигель, захисне покриття.

QUARTZ GLASS CERAMICS FOR HEAT PROTECTION AND HIGH-TEMPERATURE TECHNOLOGIES

Y.V. Voynich, G.A. Frolov, V.S. Tsyganenko

It is shown, that in the quartz glass ceramics alloyed by chrome oxide at temperatures above 1800 K the opaque layer providing simultaneous increase of radiating ability, decrease of ablation and attenuation of passing microwave frequency signal is formed. Possibility of use of quartz glass ceramics in high-temperature technologies is considered on an example of the development of layered ceramic product with built-up pentaoxide niobium coating. Thermostability of the layered big size products is raised. They are intended for replacement of platinum crucibles at reception of high-clean LiNbO_3 and LiTaO_3 compositions for electronics in industrial conditions.

Key words: heat protection, high temperature heating, chrome oxide, radiolucent, thermostability, ceramic crucible, protection coating.

Войнич Евгений Викторович – аспирант Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: gvoynich@gmail.com.

Фролов Геннадий Александрович – д-р техн. наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом испытаний и аттестации материалов ракетно-космической техники Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: g_forlov@nbi.com.ua.

Цыганенко Вера Сергеевна – научный сотрудник отдела испытаний и аттестации материалов ракетно-космической техники Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: g_forlov@nbi.com.ua.