

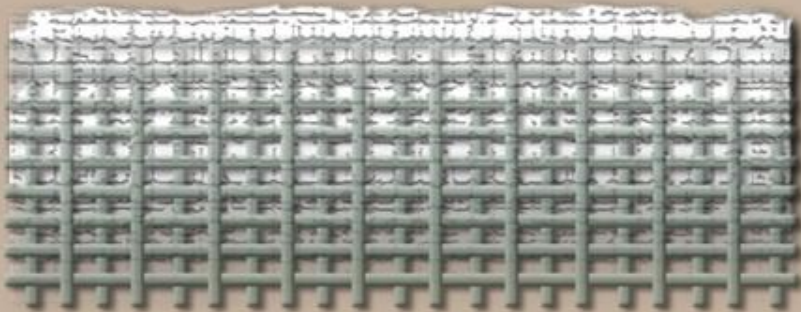


**ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОЙ
МИКРОТОМОГРАФИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНОГО
КОМПОЗИЦИОННОГО
МАТЕРИАЛА $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$**

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

ТЕРМИНОЛОГИЯ

Функционально-градиентный материал



Каркас, определяющий прочностные характеристики



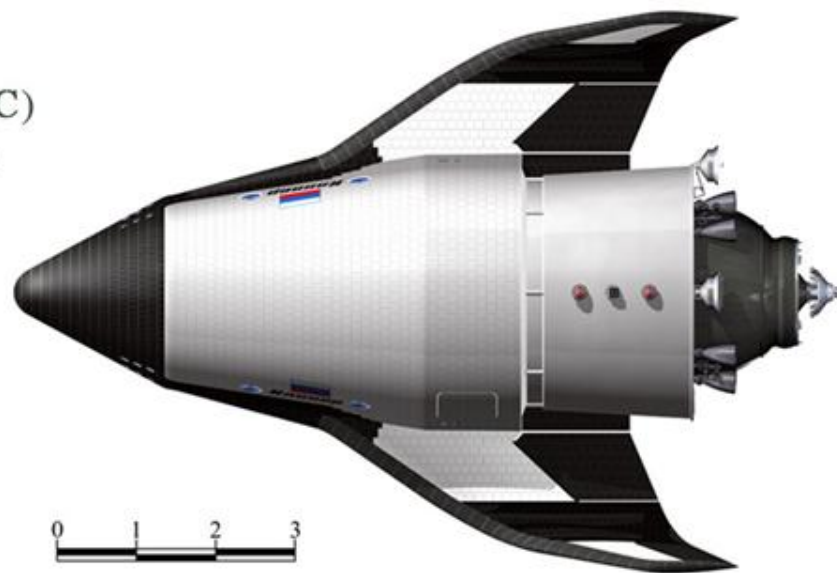
Высокодисперсная матрица, определяющая функциональные свойства материала

Материалы, функционально-градиентные (ФГМ, *functional gradient materials* или *gradient materials, FGM*) — композиционные или однофазные материалы, функциональные свойства которых равномерно или скачкообразно изменяются хотя бы по одному измерению частицы, пленки или объемного образца.

ТЕРМИНОЛОГИЯ



ТЕРМИНОЛОГИЯ



Защита фрагментов обшивки, наиболее подверженных температурным перепадам (до 2000°C) и уносу материала при больших газовых потоках

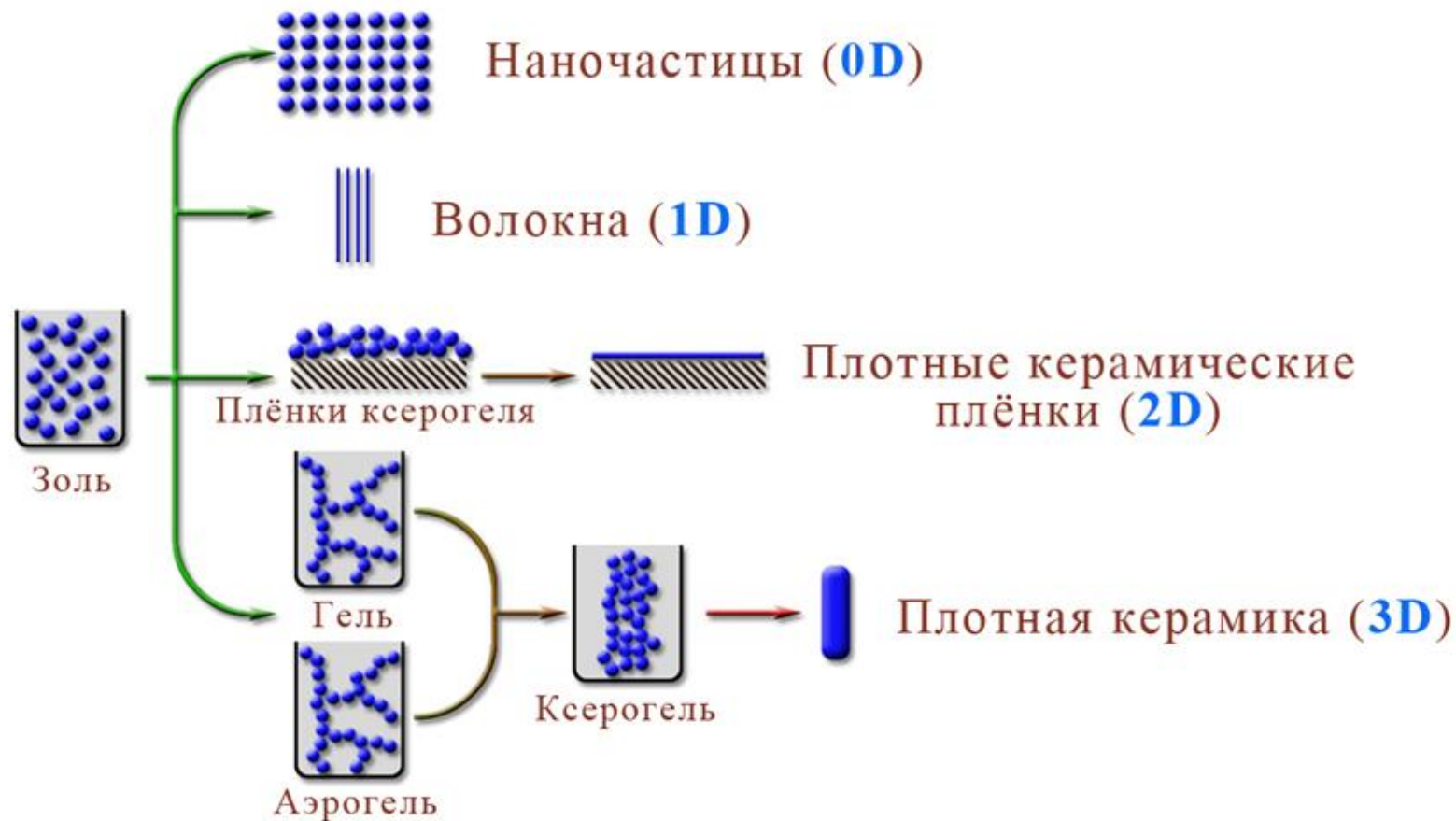
Российский многоразовый космический корабль

Клипер

(серийный вариант РКК "Энергия" образца лета 2015 г.)

ТЕРМИНОЛОГИЯ

Метод ЗОЛЬ-ГЕЛЬ



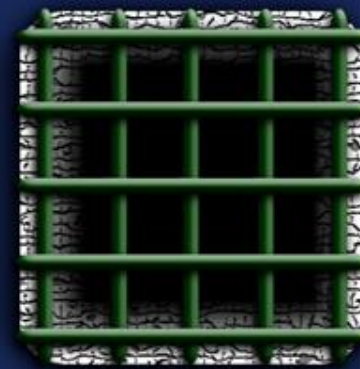
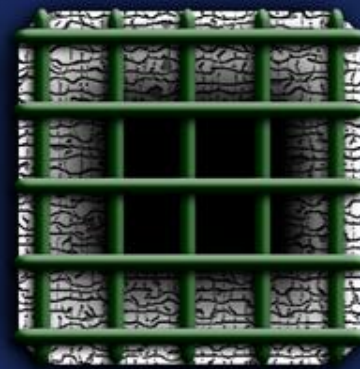
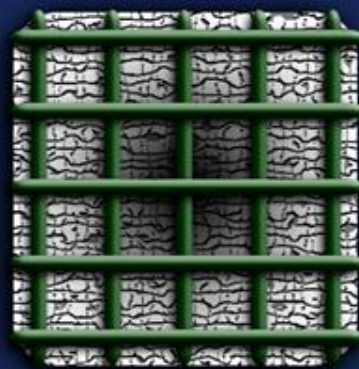
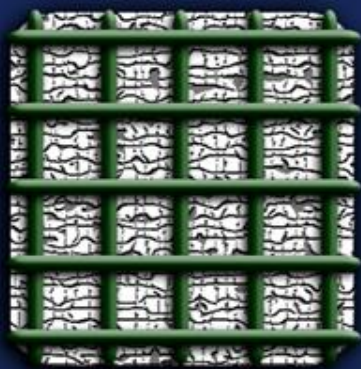
ТЕРМИНОЛОГИЯ

Время гелеобразования существенно влияет на характер распределения керамической матрицы в объёме композиционного материала

Пористый
каркас

Композиционный
материал (КМ)

Функционально-градиентный КМ



Уменьшение времени гелеобразования



Армирующий
материал



Пустотное
пространство



Тугоплавкая
оксидная матрица

ЦЕЛИ РАБОТЫ

1

Получение функционально-градиентного композиционного материала $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$ с использованием золь-гель метода,

2

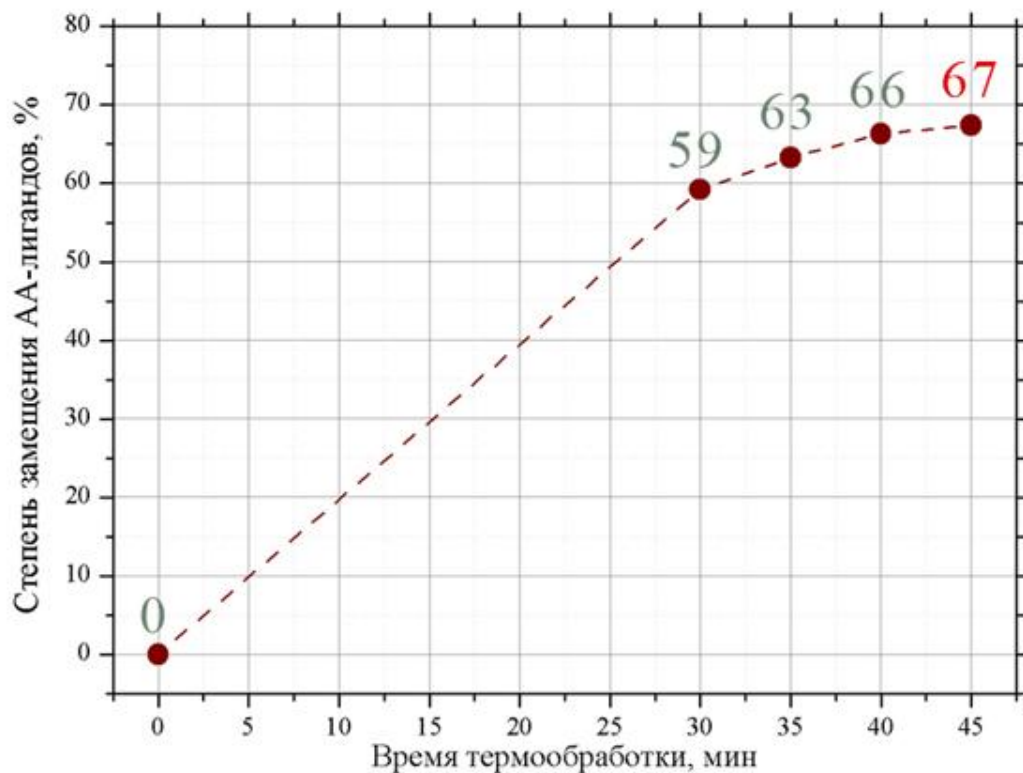
Исследование микроструктуры полученного материала с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии

РЕШАЕМЫЕ ЗАДАЧИ

1. Исследование процесса получения гидролитически активных растворов алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия,
2. Изучение процесса гидролиза с образованием из полученных растворов прозрачных гелей,
3. Получение ксерогелей,
4. Исследование процесса кристаллизации порошка оксида $0,15\text{Y}_2\text{O}_3-0,60\text{ZrO}_2-0,25\text{HfO}_2$ (YSZH) и его характеристикация,
5. Аттестация пористого SiC-каркаса, используемого для получения ФГМ,
6. Ступенчатое заполнение пористого каркаса полученным гидролитически активным раствором с последующим синтезом в его объёме высокодисперсной оксидной матрицы,
7. Характеризация полученного материала $\text{SiC}/(0,15\text{Y}_2\text{O}_3-0,60\text{ZrO}_2-0,25\text{HfO}_2)$, в том числе исследование его микроструктуры в центральной и приповерхностной областях методом рентгеновской компьютерной микротомографии.

СИНТЕЗ ОКСИДА $0,15\text{Y}_2\text{O}_3-0,60\text{ZrO}_2-0,25\text{HfO}_2$

Получение гидролитически активного раствора
алкоксоацетилацетонатов металлов $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x(\text{OR})_y]$

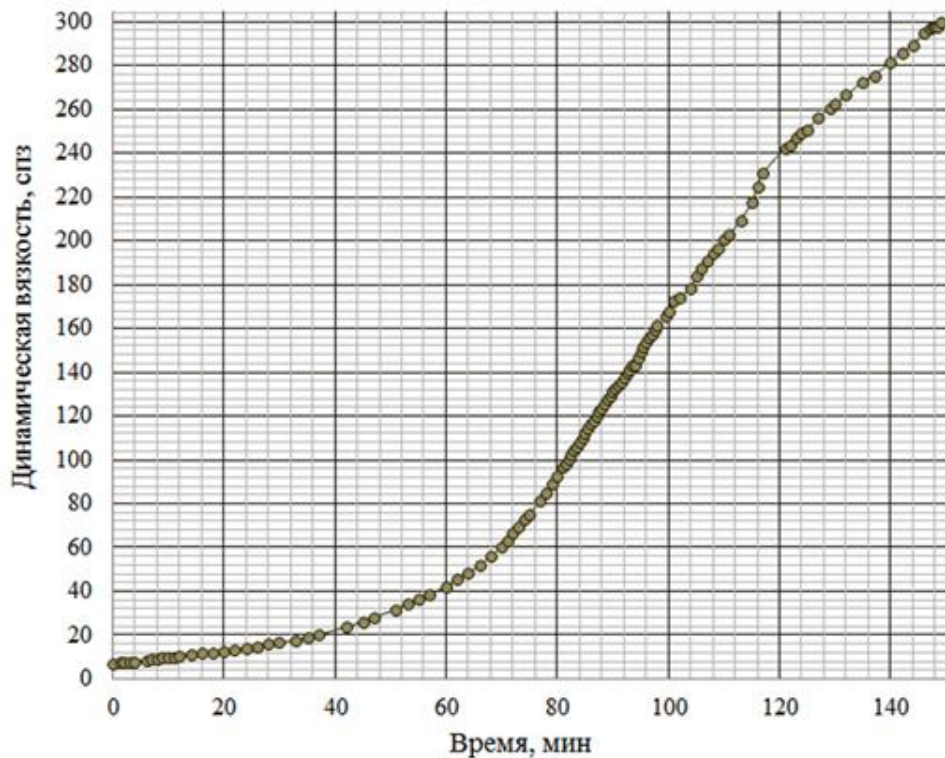


СИНТЕЗ ОКСИДА $0,15Y_2O_3-0,60ZrO_2-0,25HfO_2$

Исследование процесса гидролиза методом ротационной вискозиметрии с образованием прозрачного геля



Ротационный вискозиметр SMART I



Увеличение вязкости раствора при гидролизе

СИНТЕЗ ОКСИДА $0,15\text{Y}_2\text{O}_3-0,60\text{ZrO}_2-0,25\text{HfO}_2$

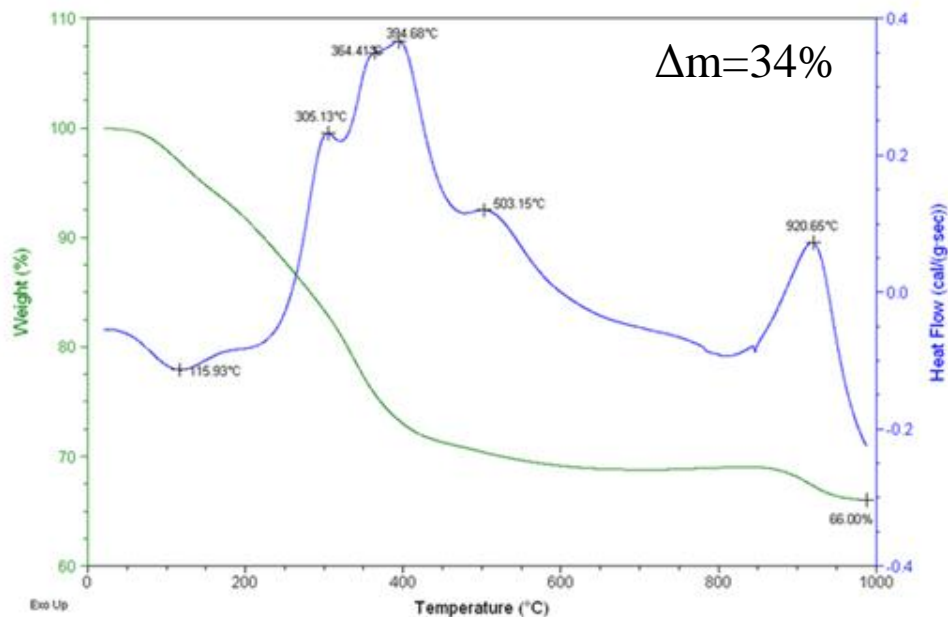
Образование ксерогеля

Оптическая микроскопия



Ксерогель, полученный в результате термической обработки геля при 140°C при пониженном давлении

Термический ТГА/ДСК анализ



Нагрев ксерогеля в токе синтетического воздуха (100 мл/мин, $20^\circ/\text{мин}$)

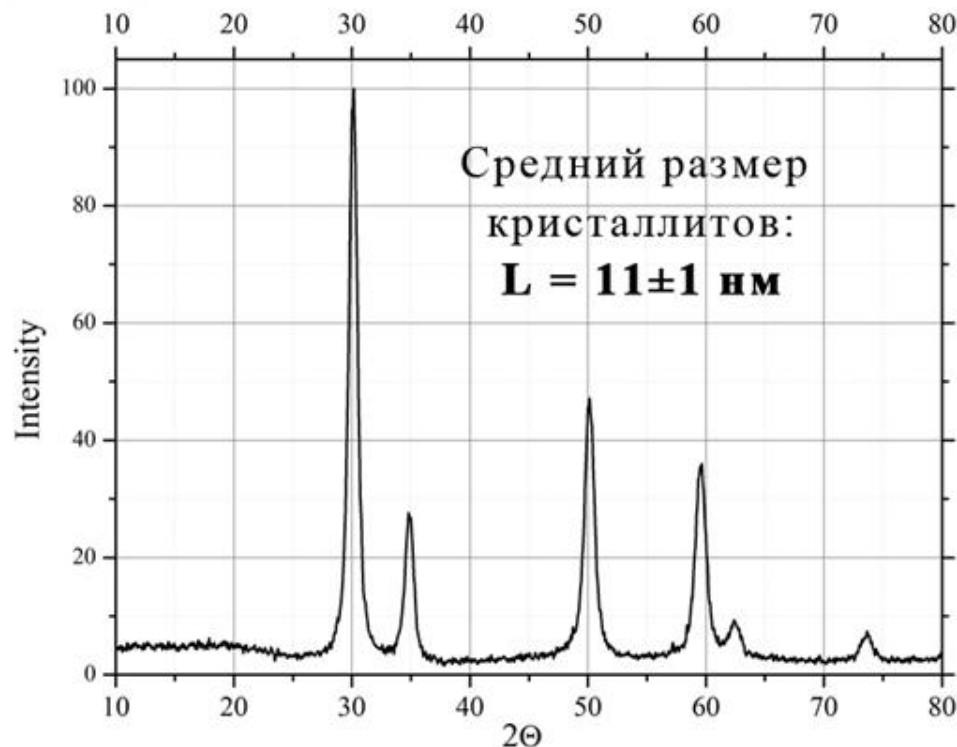
СИНТЕЗ ОКСИДА $0,15\text{Y}_2\text{O}_3-0,60\text{ZrO}_2-0,25\text{HfO}_2$

Синтез и характеристика оксида



Оксид

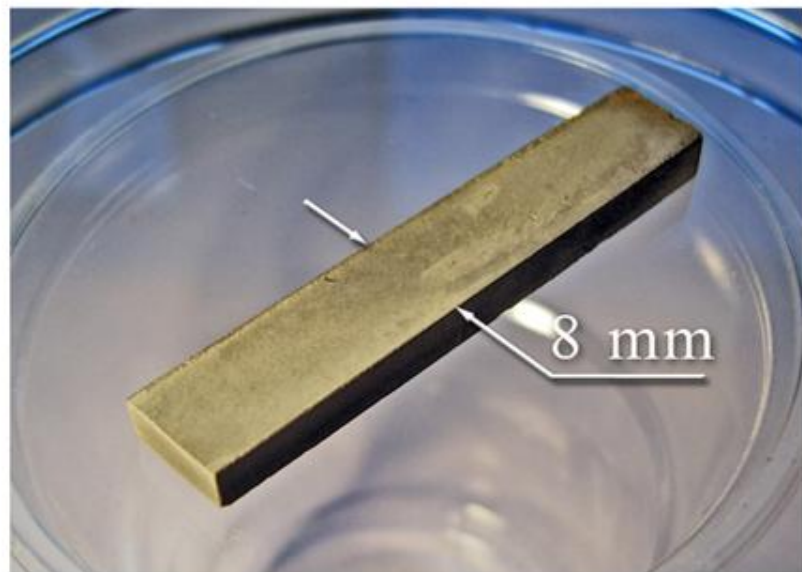
$0,15\text{Y}_2\text{O}_3-0,60\text{ZrO}_2-0,25\text{HfO}_2$
(после нагрева ксерогеля до 1000°C
в ходе термического анализа)



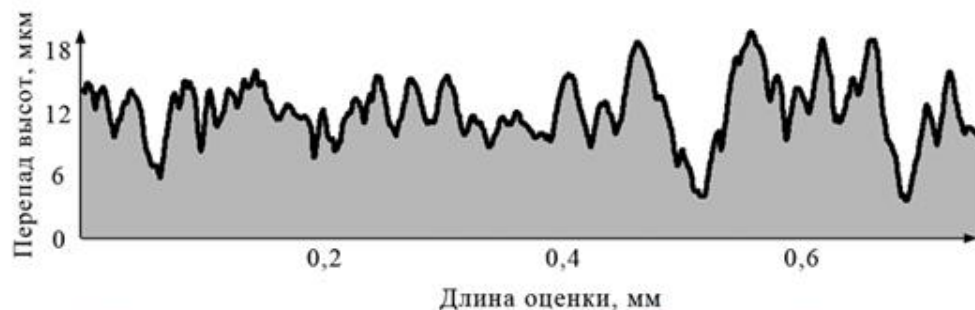
Рентгенограмма полученного порошка
Крист. решётка: *кубическая*,
Кристаллические примеси не обнаружены

ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZH

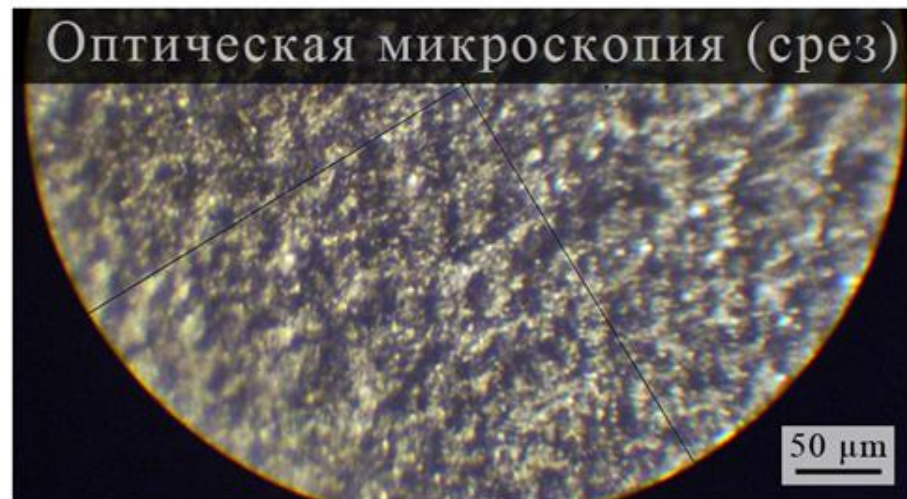
Пористый каркас - карбид кремния **SiC**



Пористый SiC-каркас до
заполнения пор оксидной матрицей
ПОР = 48%

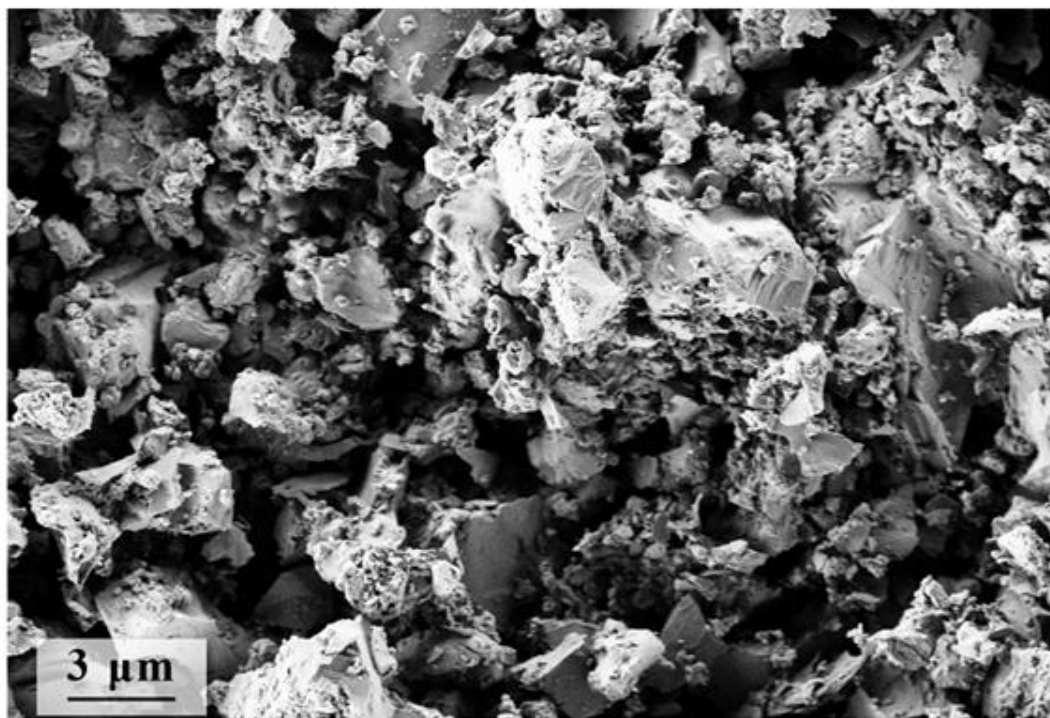


Шероховатость среза ($R_{\max} = 17$ мкм)

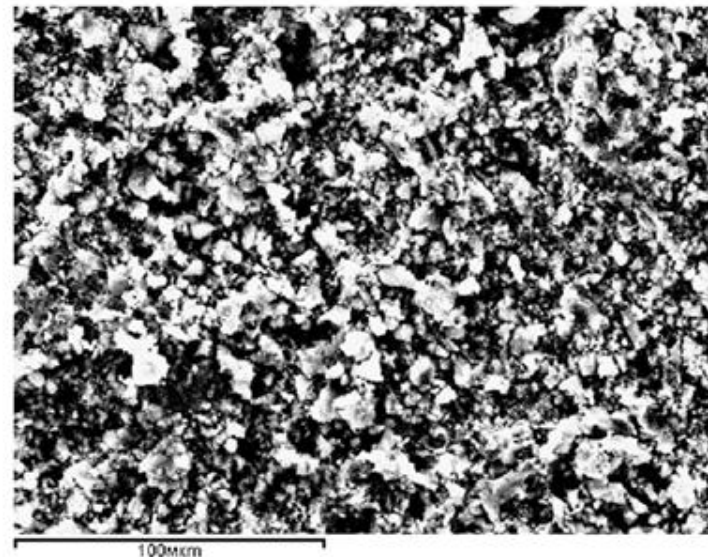


ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZH

Пористый каркас - карбид кремния SiC



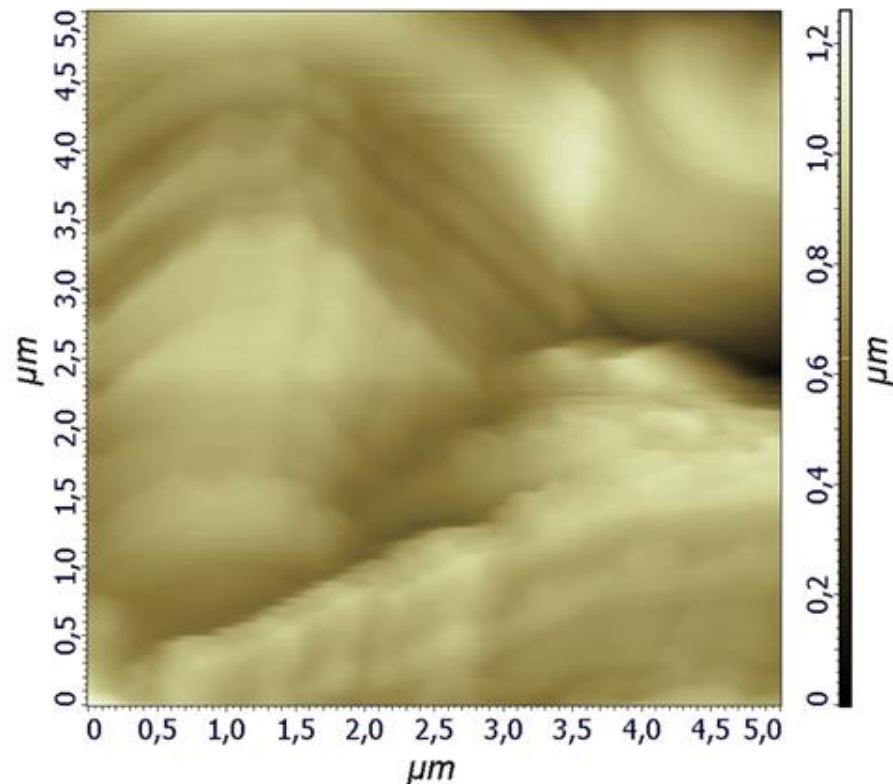
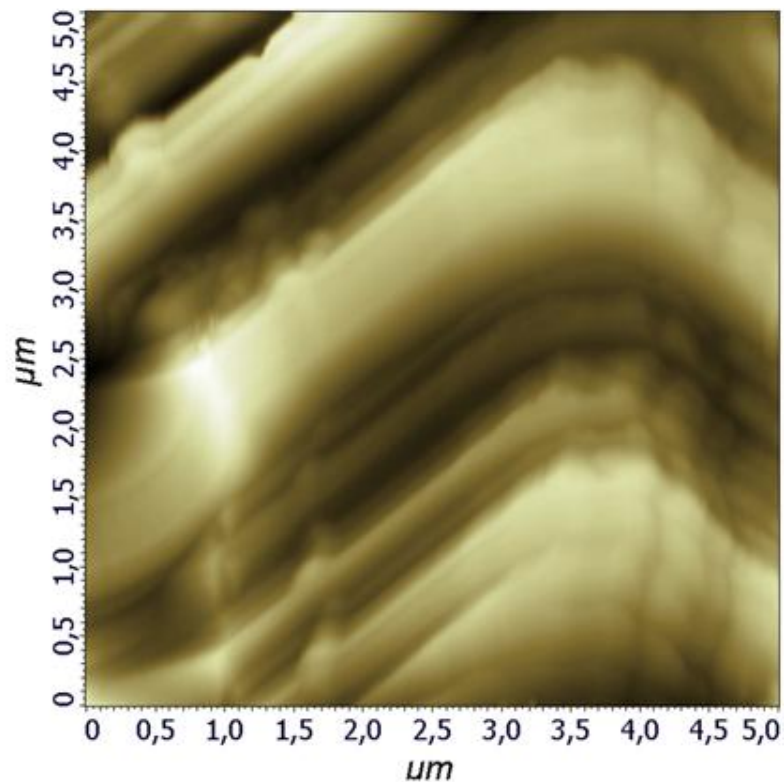
Морфология поверхности среза исходного пористого SiC-каркаса
(Сканирующая электронная микроскопия)



Картирование распределения элементов
в объёме материала

ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZH

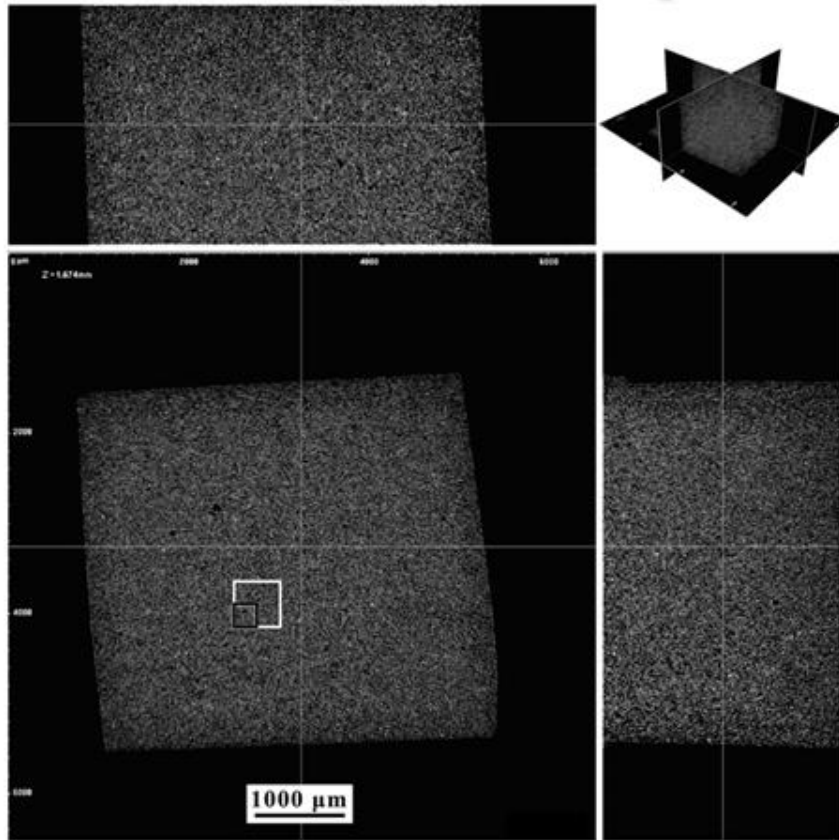
Пористый каркас - карбид кремния SiC



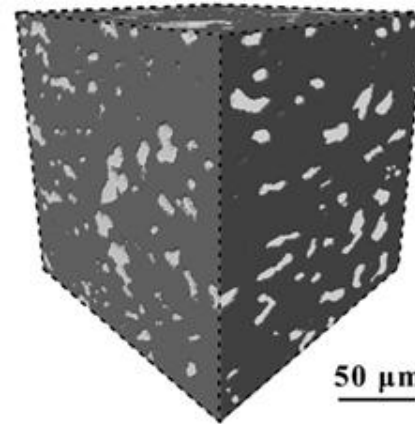
Топографические изображения поверхности среза пористого SiC-каркаса
(Атомно-силовая микроскопия, контактный режим)

ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZH

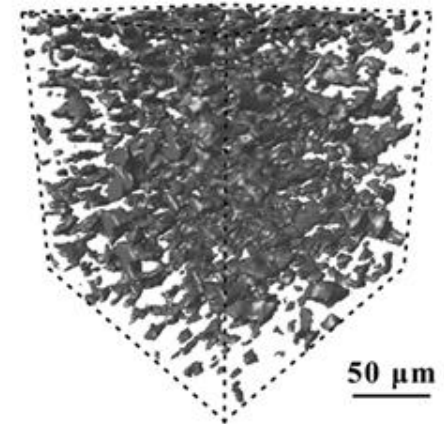
Пористый каркас - карбид кремния SiC



Рентгеновская компьютерная микротомография



Объёмная модель строения пустотного пространства и материала



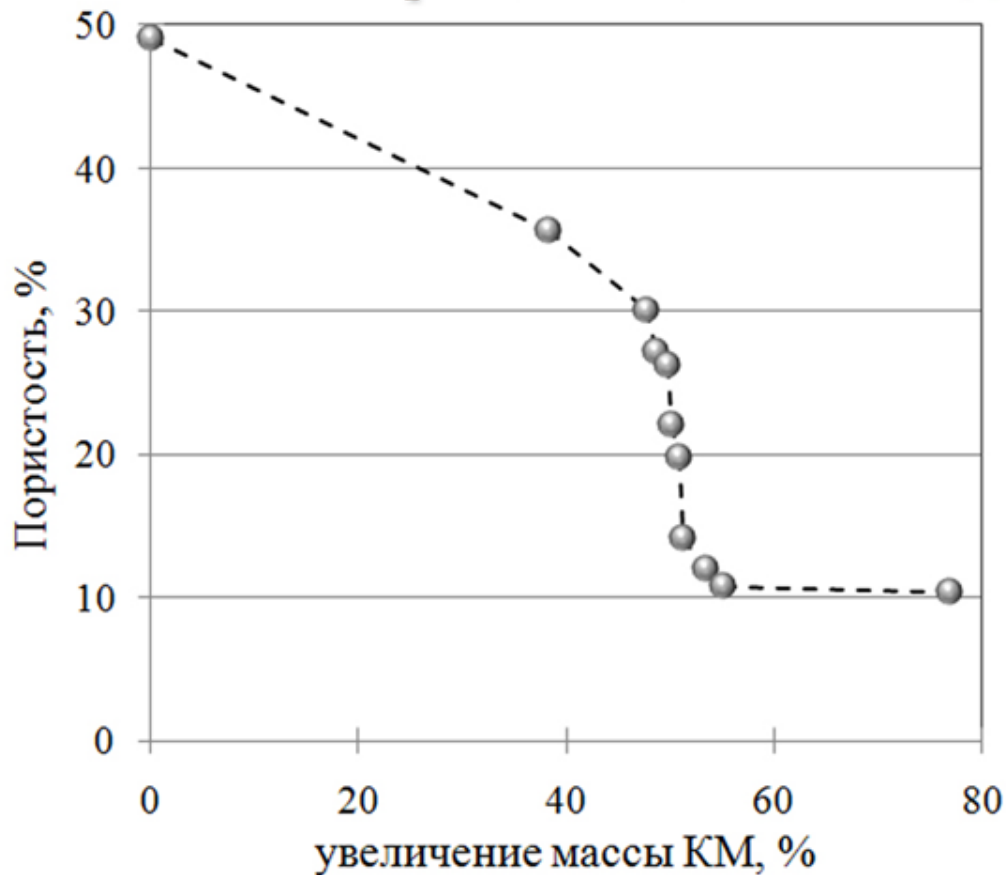
Объёмная модель строения пустотного пространства

Рентгеновские плоскостные срезы пористого SiC-каркаса

$$\text{ПОР} = 9,8\%$$
$$\text{ПОР}_{\text{закр}} = 5,2\%, \text{ПОР}_{\text{откр}} = 4,6\%$$

ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZН

Снижение открытой пористости материала при заполнении оксидной матрицей



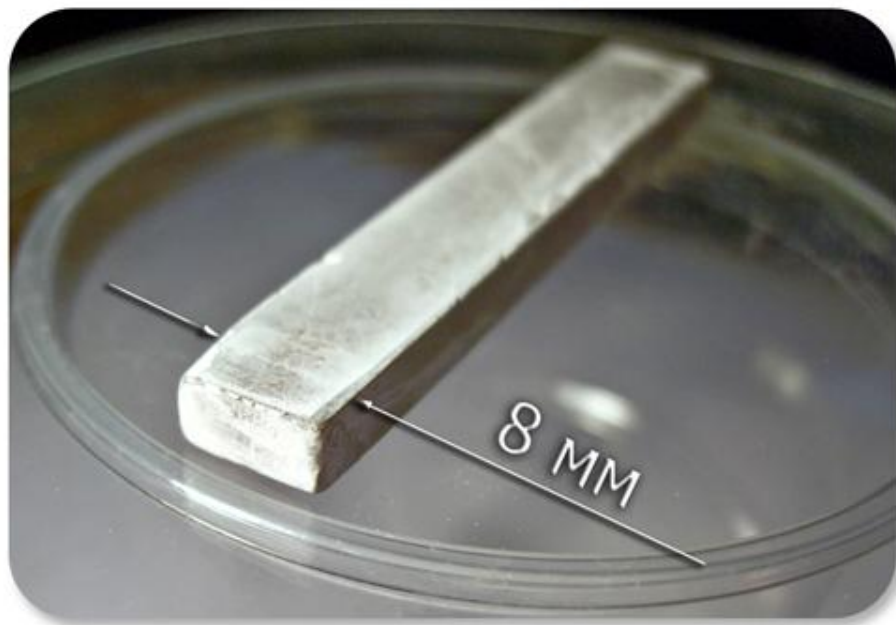
35 последовательных циклов
„Пропитка гидrolитически активным раствором -
- термическая обработка”

Температура синтеза оксидной матрицы: **700°C**

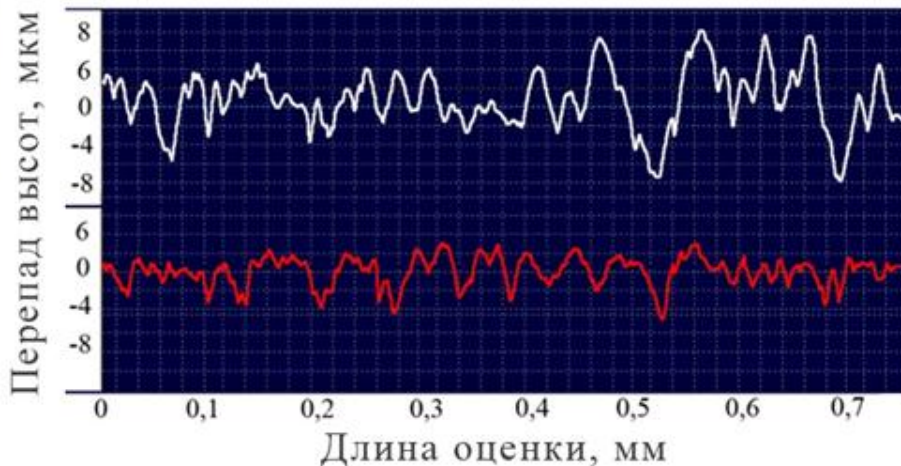
Снижение открытой пористости
в **5 раз**
(по данным жидкостной порометрии)

ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZН

Характеризация полученного материала



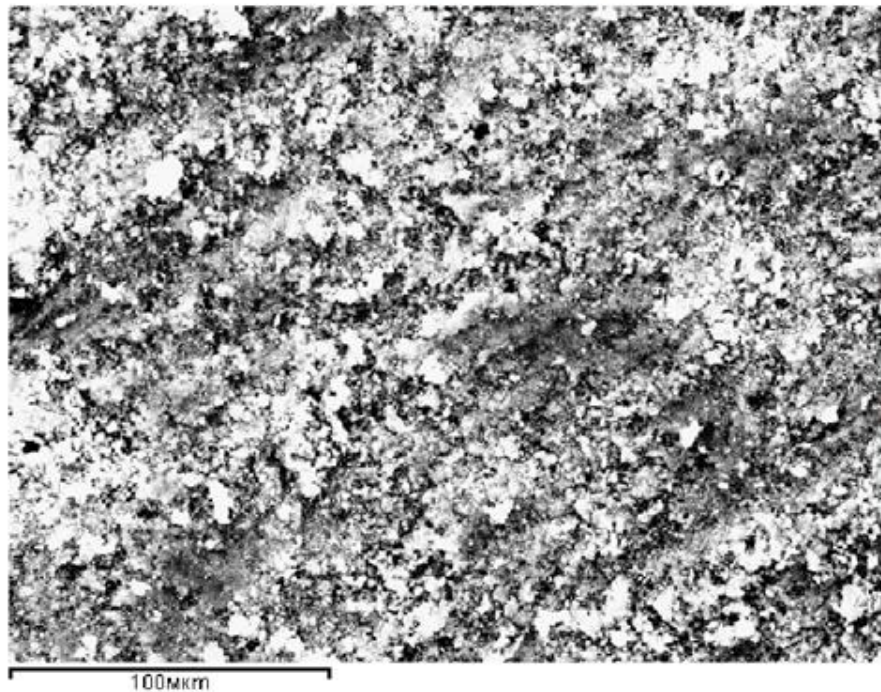
Материал после синтеза
в объёме пористого
SiC-каркаса высокодисперсной
оксидной матрицы YSZН



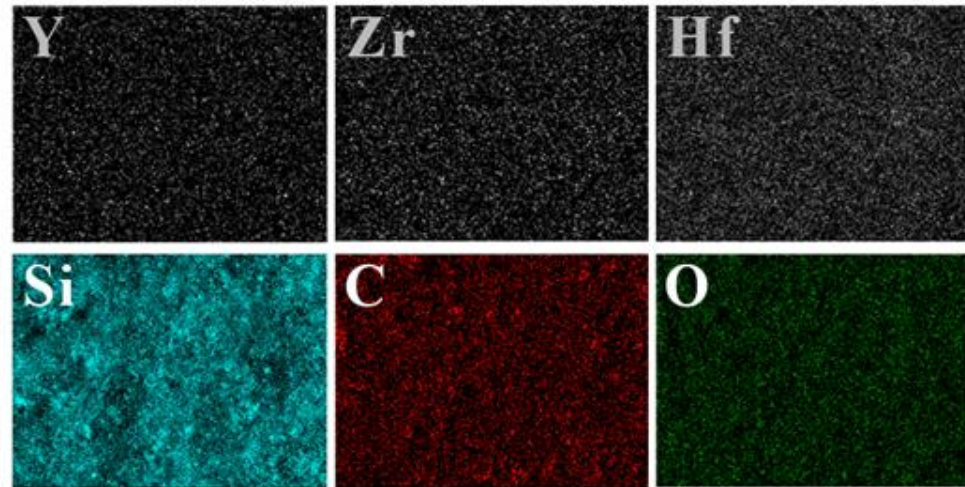
Шероховатость срезов
до (сверху) и после (снизу)
 $R_{\max} = 17$ мкм (до)
 $R_{\max} = 8$ мкм (после)

ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZH

Характеризация полученного материала



Фрагмент среза полученного материала
(Сканирующая электронная микроскопия)

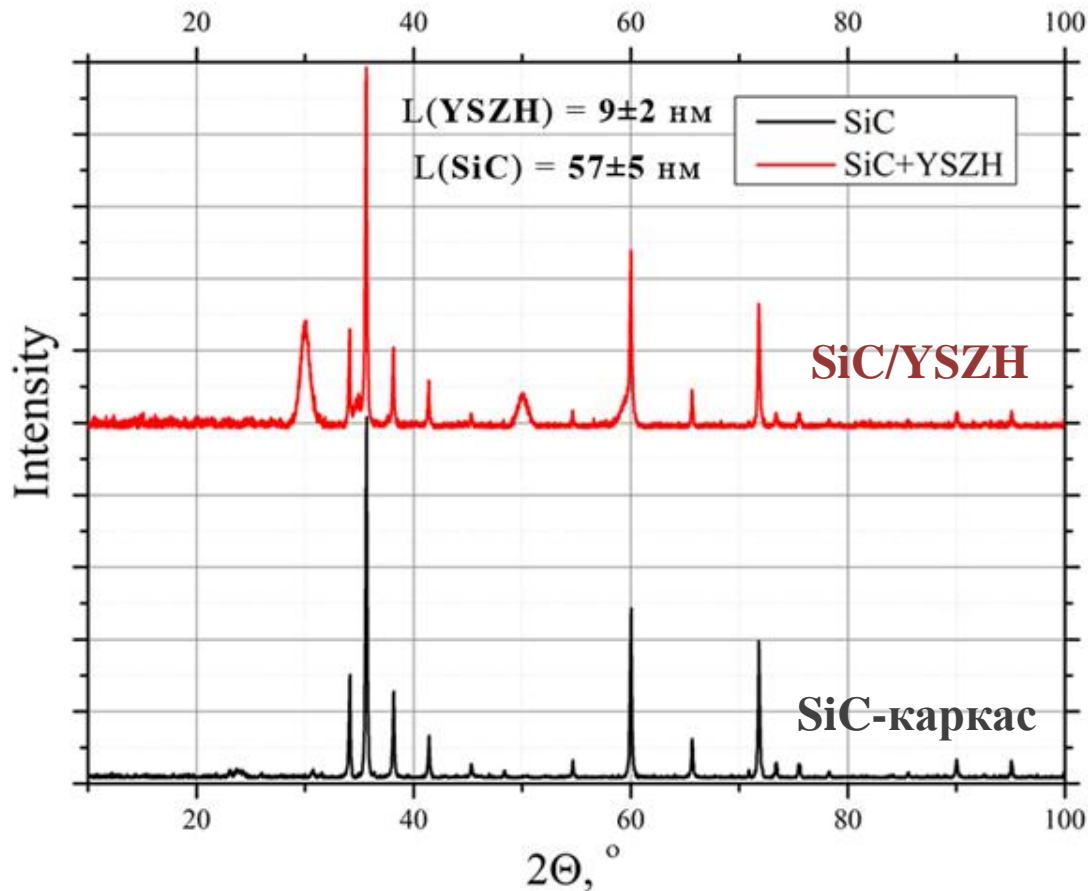


Карты распределения элементов в объёме композиционного материала

Результаты анализа подтверждают наличие в объёме материала иттрия, циркония и гафния

ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZH

Характеризация полученного материала



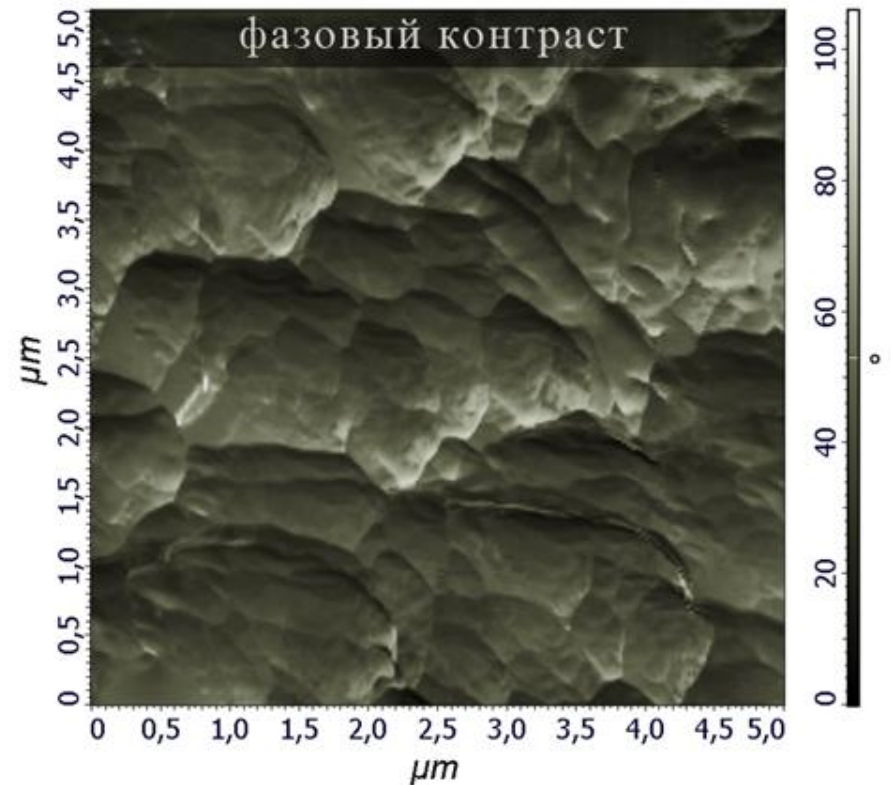
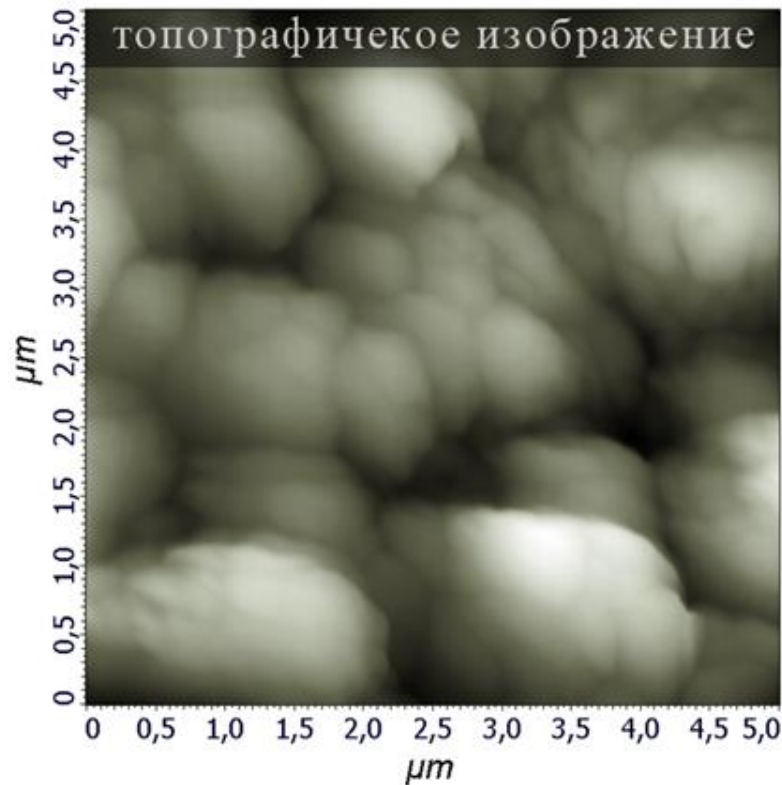
Рентгенофазовый анализ

Исходный SiC-каркас:
гексагональная
кристаллическая решётка

Композиционный материал:
гексагональная
кристаллическая решётка
карбида кремния
и
кубическая кристаллическая
решётка оксида
 $0,15\text{Y}_2\text{O}_3 - 0,60\text{ZrO}_2 - 0,25\text{HfO}_2$

ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZН

Характеризация полученного материала



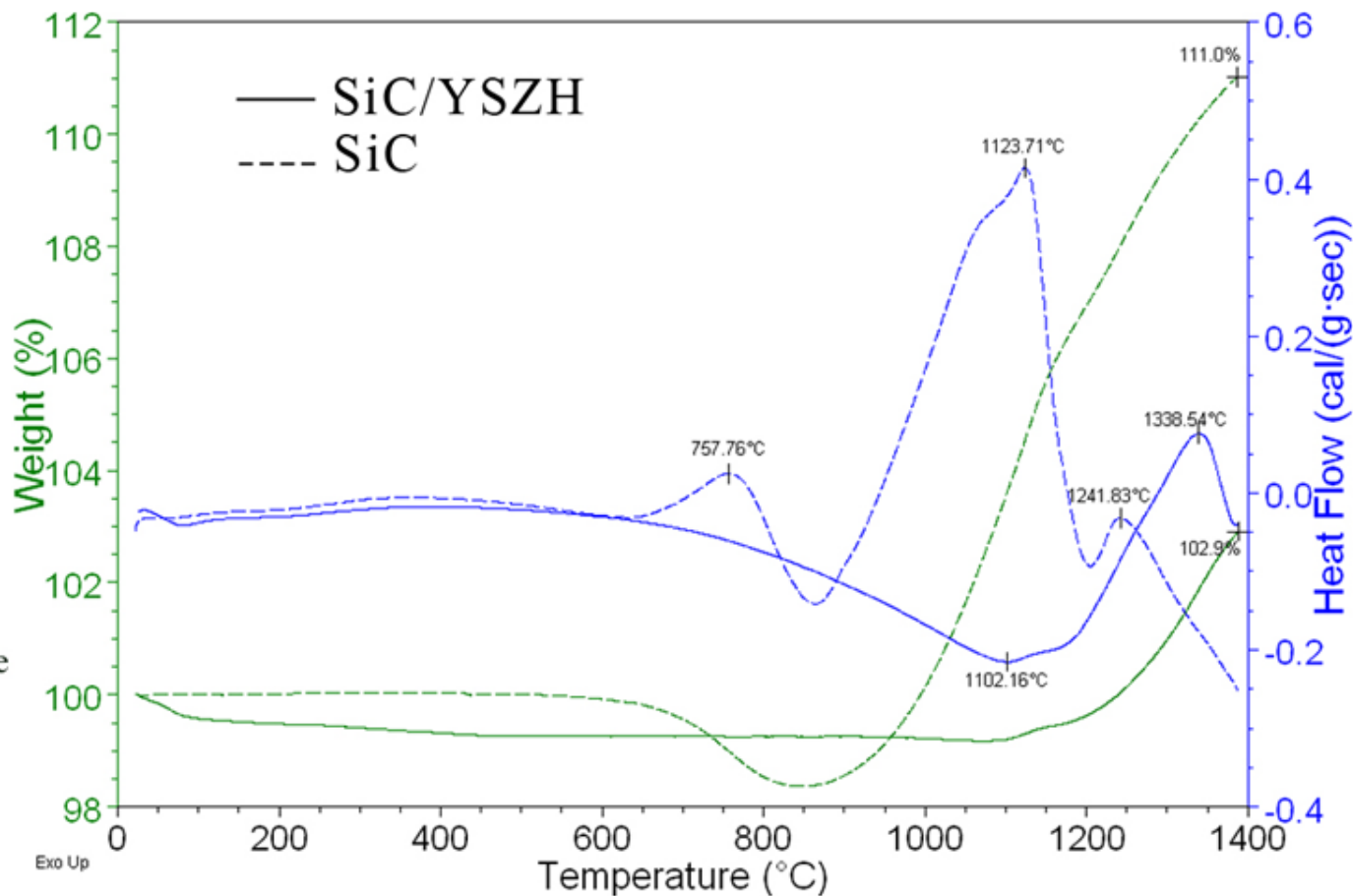
Атомно-силовая микроскопия
ограниченных кристаллов и разделения фаз не наблюдается

ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZH

Характеризация полученного материала

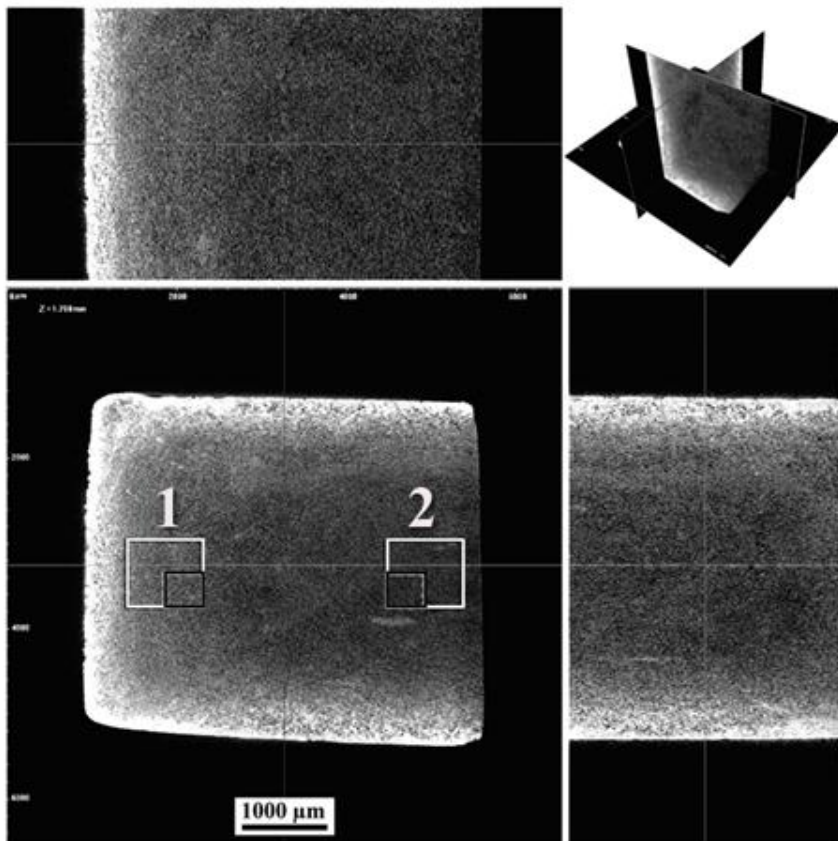
Термический анализ

Подтверждено защитное действие оксидной матрицы:
прирост массы за счёт окисления SiC снизился в **4 раза**, исчезли низкотемпературные экзотермические эффекты

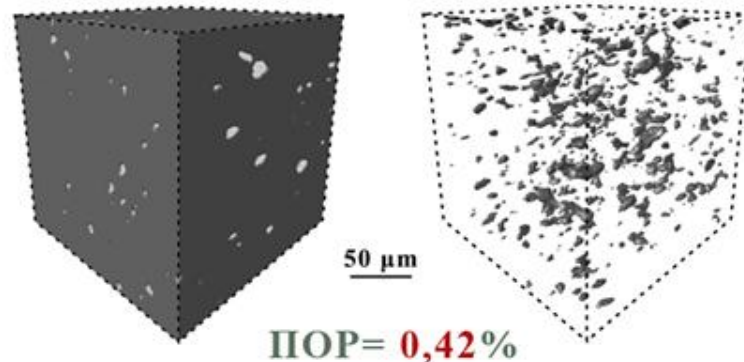


ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZН

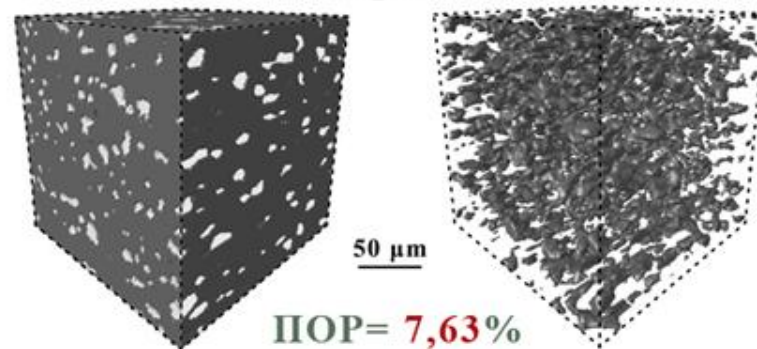
Характеризация полученного материала Рентгеновская компьютерная томография



Приповерхностный участок (1)



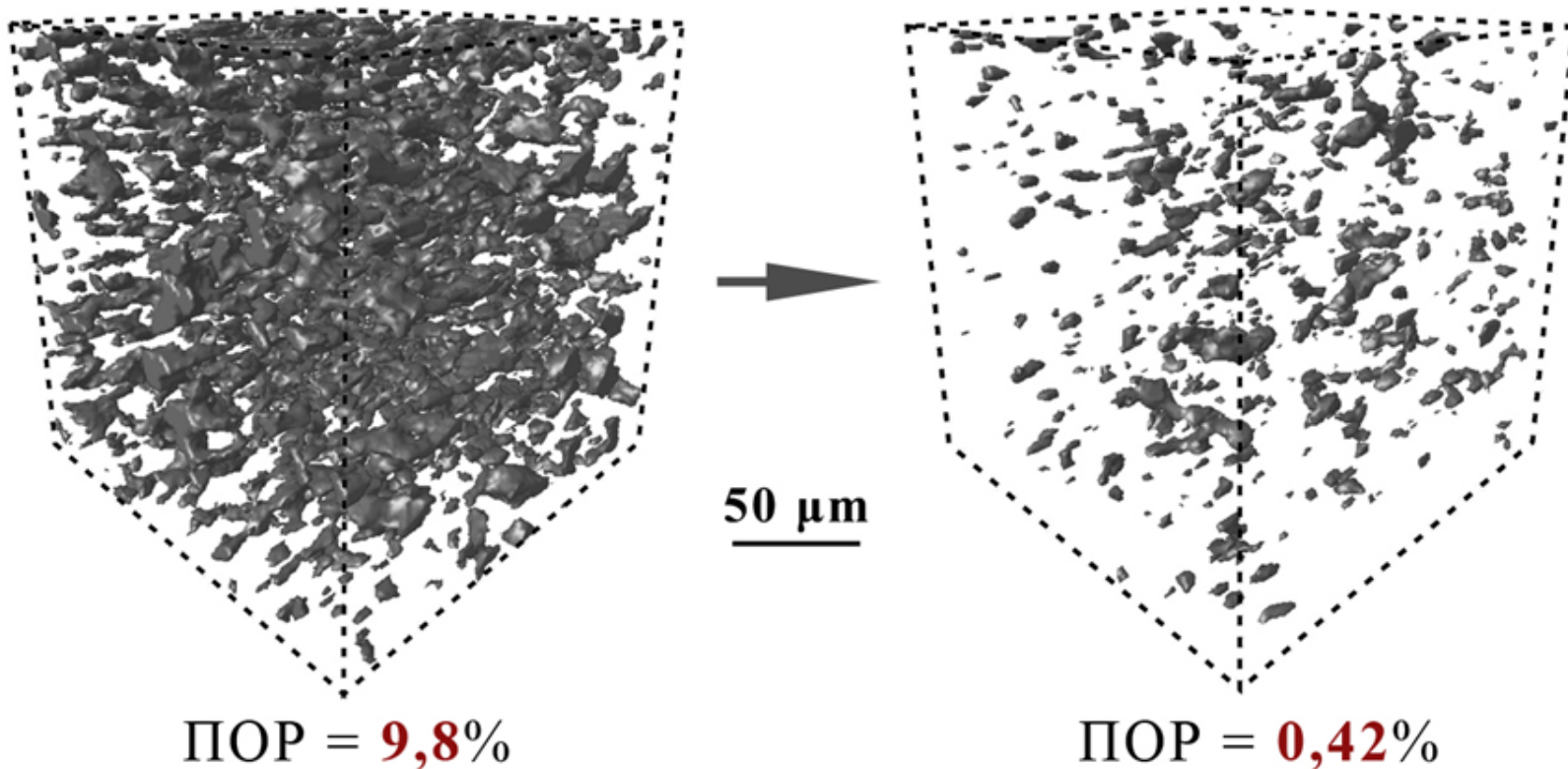
Участок в центральной зоне (2)



ПОЛУЧЕНИЕ ФГМ SiC/YSZН

Характеризация полученного материала

Изменение пористости приповерхностного слоя материала за счёт синтеза в объёме оксидной матрицы с образованием ФГМ



ВЫВОДЫ

1. С использованием метода золь-гель получен термостойкий функционально-градиентный керамический композиционный материал $\text{SiC}/(0,15\text{Y}_2\text{O}_3-0,60\text{ZrO}_2-0,25\text{HfO}_2)$, заполненный нанокристаллической оксидной матрицей,
2. Подтверждена эффективность применения рентгеновской компьютерной микротомографии как метода неразрушающего контроля характера распределения матрицы в объёме каркаса.

Более подробно с результатами работы можно ознакомиться в статье:

Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Д.В. Гращенков, Н.Т. Кузнецов, Е.Н. Каблов
Функционально градиентный композиционный материал SiC/(ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃), полученный с применением золь-гель метода, Композиты и наноструктуры, 2011, 4, с. 52-64

Выражаем благодарность за помощь в исследовании полученного материала методом компьютерной рентгеновской микротомографии Геологическому факультету МГУ в лице Короста Д.В.

Спасибо за внимание!