

УДК 539.5

САМОВОСТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ МЕТАЛЛО-КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Э.Р. Кутелиа¹, С.И. Бахтияров²,
О.О. Цурцумия¹,
А.С. Бахтияров², Б. Эристави¹

¹ГРУЗИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ,
²NEW MEXICO INSTITUTE OF MINING AND
TECHNOLOGY

Описана возможность реализации механизмов самозаживления для гетерогенных архитектурных металло-керамических высокотемпературных покрытий с тепловым барьером типа «сэндвич» на поверхности тугоплавких металлов по аналогии с процессом заживления ран на коже. Для композиционного материала результат в возможных интегративных эффектах, таких как: увеличение устойчивости к повреждениям, способности трещин к термоактивационному самовосстановлению, а также оптимальному сочетанию высоких значений теплового сопротивления и тепловой защиты.

Ключевые слова: процесс нанесения покрытий, покрытие, высокая температура, самовосстановление, тепловой барьер, ползучесть, гибридный слой.

ВВЕДЕНИЕ

Идея разработки синтетических веществ, которые были бы способны самовосстанавливаться и адаптироваться к меняющимся условиям, охватила научный мир много лет назад. Сфера применения этих материалов лежит в широком диапазоне - от освоения космоса до гражданского производства. Цель этой части исследований состоит в выявлении биологического механизма самовосстановления, и на основе его можно разработать широкий спектр самовосстанавливающихся материалов для аэрокосмических структур. Биологические эффекты будут использованы в композиционных материалах. Конечной целью исследований является изготовление нового класса самовосстанавливающихся композитов, а также тестирование их теплофизических свойств и структурного поведения.

Идея автономно заживляющихся трещин в структурных полимерных материалах была выдвинута некоторыми исследователями сравнительно недавно [5].

SELF-HEALING METAL/CERAMIC COMPOSITE

E.R. KUTELIA, S.I. BAKHTIYAROV,
O.O. TSURTSUMIA, A.S. BAKHTIYAROV,
B. ERISTAVI

This work presents the possibility to realize the self-healing mechanisms for heterogeneous architectural metal/ceramic high temperature sandwich thermal barrier coating systems on the surfaces refractory metals by analogy of wound healing in the skin. The realization of considered structural architecture of the different materials combination, generally, for the obtained compositional material is expressed in the possible collective effects such as: increasing in the damage tolerance, the ability of cracks for the thermally activated self-healing, and the optimal combination of high values of heat resistance and heat proof.

Keywords: coating processes, coatings, high temperature, self-healing, thermal barrier, creep resistance hybrid layer.

В соответствии с этими идеями, материалы включали микрокапсулированные заживляющие средства, выделяющиеся в процессе образования трещины.

Полимеризация заживляющего средства срабатывает при контакте с встроенным катализатором, инициируя процесс склеивания поверхности трещин. Предложенная концепция имеет такие недостатки как высокую концентрацию встроенных капсул, слабые механические свойства нового материала, и несовместимость заживляющего и материнского (основного) материалов.

Еще одна интересная система самовосстановления основана на использовании эффекта электрогидродинамической коагуляции частиц для ликвидации дефекта в материалах [3]. Прикладывалось электрическое поле и коллоидная дисперсия полистирола или частиц кремнезема использовались для заживления дефектов, возникающих в материале, путем наложения электрического напряжения. При возникновении

дефекта в изоляционном покрытии, в нижнем слое металла создавалась высокая плотность тока на поврежденном участке, в результате чего коллоидные частицы коагулировались вблизи дефектной зоны. Недостатком этой технологии является трудность обнаружения трещин и повреждений на начальных этапах их образования.

В настоящее время не известна ни одна технология самовосстановления в металлах и металлах на основе композитов. Трудности связаны с высокой температурой и высоким давлением в процессе их изготовления (литье,ковка, прокат, штамповка и т.п.) металлических компонентов. К тому же, введение заживляющего средства должно быть осуществлено без преждевременного повреждения металлов во время производственных процессов.

ГЕТЕРОГЕННОЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ТЕПЛОЗАЩИТНОЕ АРХИТЕКТУРНОЕ ПОКРЫТИЕ

Добавки Cr в Fe-Al сплавы привели к замечательным синергическим эффектам, имеющим большое технологическое значение. Это явление позволило спроектировать более пластичные сплавы и покрытия композитов. Композиционные эффекты окисления, суммированные на карте окисления (где данные окисления накладываются на трехкомпонентной композиционный треугольник), показаны на рис. 1. Эти карты не являются термодинамическими диаграммами, но основаны на кинетических и структурных процессах, происходящих при получении окалины [1, 2, 4]. Можно выделить следующие три основные зоны окисления: (I) внешняя окалина Fe_2O_3/Fe_3O_4 + внутренняя окалина Cr_2O_3/Al_2O_3 , (II) внешняя окалина $Cr_2O_3/Fe(Cr, Al)_2O_4$ + внутренняя окалина Al_2O_3 и (III), внешняя окалина только Al_2O_3 . Роль высокого содержания хрома в производстве термически выращенного оксида (ТВО) окалины Al_2O_3 при таком низком содержании алюминия, а затем и в бинарных Fe-Al сплавах, может быть описана с учетом переходных явлений окисления для Fe – 45% Cr – 4% Al – La 0,3% при 1200° С (рис. 2). Первоначальная окалина (рис. 2а) содержит все катионы поверхности сплавов, которые состоят из смеси оксидов нанокристаллитов $Cr_2O_3/Al_2O_3/Fe_2O_3$ (рис. 2б). Формирование подокалина Al_2O_3 происходит потому, что она стабильна при низкой активности кислорода, определяемой смеси сплава $Cr_2O_3/Fe(Cr, Al)_2O_4$, равновесие и внутреннее окисление Al, имеющее место перед этим фронтом с Al_2O_3 , стабильно при еще более низкой активности кислорода. Высокое содержание хрома в подокалине Cr_2O_3 , которое может быть непрерывным (рис. 2в) и определять низкую активность кислорода окалины сплава. Это уменьшает диффузию кислорода и сокращает образование внутреннего Al_2O_3 . Дальнейший рост $Cr_2O_3/Fe(Cr, Al)_2O_4$ будет заблокирован.

В конце концов, подокалина Al_2O_3 становится не-

Э.Р. КУТЕАИ, С.И. БАХТИЯРОВ,
О.О. ЦУРЦУМИЯ, А.С. БАХТИЯРОВ, Б. ЭРИСТАВИ
САМОВОСТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ
МЕТАЛЛО-КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПЗИТНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ

прерывной и скорость ее будет контролироваться. Таким образом, на поверхности образца сплава со слоем Veilby на 1200° С, условия для образования накипи даже на начальных этапах окисления (при толщине окалины, не превышающей несколько микрон) будет разработана структура (архитектура) барьера окалины для встречной диффузии катиона и аниона. Это, наконец, приведет к образованию медленного роста и адгезионного термостойкого барьерного покрытия (ТБП) (благодаря сплавлению с RE элементами), который защищает металлическую матрицу от высокотемпературной коррозии.

Рис. 2а соответствует преобразованию Veilby слоя в слой оксида, который представляет собой смесь из нанокристаллитов всех оксидов элементов, входящих в состав сплава в течение первых минут окисления при температуре 1200° С. Следующие схемы (рис. 2б и 2с) иллюстрируют возможность непрерывного формирования ТВО из Al_2O_3 по исследуемому сплаву, несмотря на низкое содержание в нем Al (<5%). Эти цифры также демонстрируют механизм самоорганизации ТБП с потенциалом самовосстановления на поверхности сплава при высоких температурах. Резервуар под ТБП поставляет атомы Al (а также Cr), необходимые для воспроизводства заживляющих агентов на поверхности трещины (в случае их появления в покрытии), в виде частиц Al_2O_3 (а также частично из Cr_2O_3). Формирование ТБП на сплава Fe – 45% Cr – 5% Al – La 0,3% позволит создать композицию металл/металл/керамика с функционально распределенной сэндвич архитектурой, похожей на самозаживление раны на коже. Здесь (рис. 2) представлена схема структуры (архитектура), на подложке которой она расположена вместе с разрезом кожи.

Гетерогенная архитектурная высокотемпературная (ВТ) теплозащитная система покрытия (ТБП) и

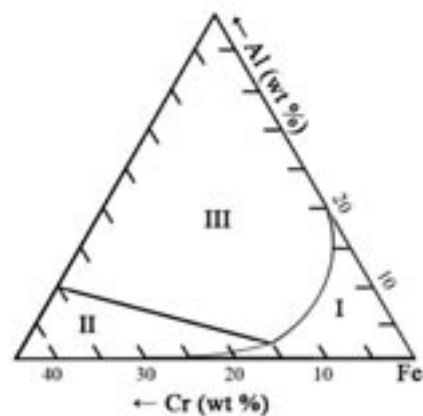


РИС. 1.

Композиционные эффекты при окислении тройного сплава Fe-Cr-Al: (I) внешняя окалина Fe_2O_3/Fe_3O_4 + внутренняя окалина Cr_2O_3/Al_2O_3 , (II) внешняя окалина $Cr_2O_3/Fe(Cr, Al)_2O_4$ + внутренняя окалина Al_2O_3 , и (III) внешняя окалина только Al_2O_3 .

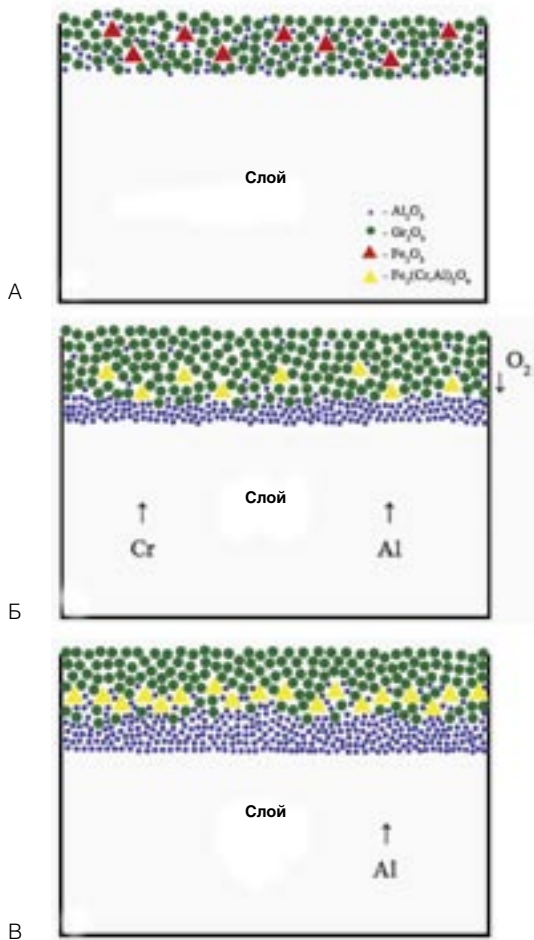


РИС. 2.

Синергетические эффекты высокого содержания хрома при формировании ТВО окислы Al_2O_3 во время переходного окисления сплава Fe-45% Cr-5% Al-La 0,3% при 1200° С после (А) 10 мин, (Б) 1 часа и (В) 10 часов

в более широком смысле, гибридные материалы, такие как, теплозащитный барьер типа «сэндвич» «металл/металл/керамика» с функциональными поверхностями с тепловой активацией самовосстановления привлекли особое внимание в таких областях, как космические двигатели ориентации и газо-турбинные двигатели. Существующие теплозащитные системы не проявляют никаких самовосстанавливающих свойств по сравнению с покрытиями с металлической связью. ТБП изготовлены из керамического материала, и это наиболее важная часть для долговременной прочности компонента покрытия. Во время циклов нагрева-охлаждения будут иметь место высокие напряжения из-за несоответствия между коэффициентами теплового расширения подложки и различных слоев системы покрытия. Срок службы системы покрытия устанавливается по развитию узора трещин, которые сливаются и в конечном итоге могут привести к разрушению. Применение самовосстанавливающихся ТБП очень привлекательно с той точки зрения, что

время жизни таких покрытий определяет критически важное время между капитальным ремонтом и ревизией двигателей ориентации и газотурбинных двигателей при работе в условиях высокой температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Эти результаты представляют возможность реализовать механизмы самозаживления для гетерогенных архитектурных систем покрытий «металл/керамика» типа «сэндвич», создающих высокотемпературные тепловые барьеры на поверхностях тугоплавких металлов, по аналогии с заживлением ран на коже. Самовосстановление кожи является типичным примером, встречающимся в природе. Ее принципы и стратегии должны быть поняты и адаптированы для инженерных гетерогенных архитектурных систем покрытия типа «металл/металл/керамика». Защитная функция кожи использовалась в наших исследованиях при моделировании и разработке гетерогенных архитектурных композитов с желаемой комбинацией ползучестойкости и свойств коррозионной устойчивости при экстремально высоких температурах (~1200° С). Структура архитектурной высокотемпературной системы покрытия «металл/металл/керамика» приведена на рис. 3. Каждая из трех зон этого композитного материала имеет следующие функции:

- основа обеспечивает сопротивление высокотемпературной ползучести;
- промежуточный слой из коррозионно-стойкого сплава служит резервуаром окислы, формирующего элементы, необходимые для существования термоактивированных самовосстанавливающихся трещин;
- слой ТВО обеспечивает устойчивость к высокотемпературной газовой коррозии в металлической матрице.

Микрофотографии поперечного сечения слоя покрытия EB-PVD (электронно-лучевое нанесение покрытий методом осаждения из паровой фазы) Fe-Cr-Al-Y при различных температурах, выполненные

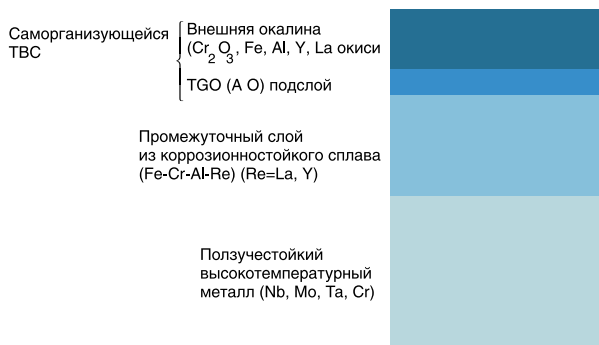


РИС. 3.

Структура архитектурной высокотемпературной системы покрытия типа «металл/металл/керамика»

на сканирующем электронном микроскопе SEM-BSE, приведены на рис. 4 и 5.

Выводы

Композиции были получены на монокристаллах Nb и Mo и низколегированных объемных образцах

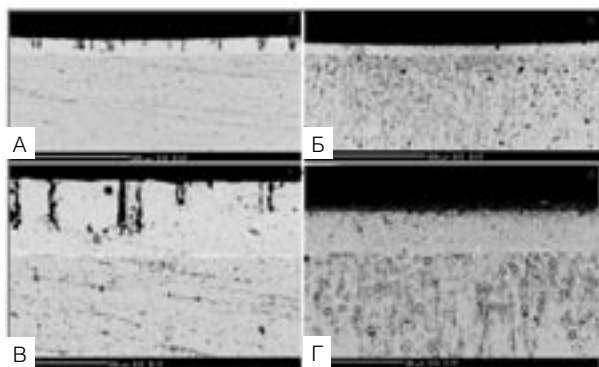


Рис. 4.

SEM-BSE микрофотографии поперечного сечения EB-PVD Fe-Cr-Al-Y покрытия, нанесенного при 700° С на поликристаллический низколегированный образец Cr до (А и В) и после (Б, Г) выдержки образца при 1200° С в течение одного часа в воздухе, показывающие полное заживление дефектов роста покрытия в виде межколонных каналов.

Э.Р. КУТЕАИ, С.И. БАХТИЯРОВ,
О.О. ЦУРЦУМИЯ, А.С. БАХТИЯРОВ, Б. ЭРИСТАВИ
САМОВОСТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ
МЕТАЛЛО-КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ

Cr, покрытых сплавом Fe – 45% Cr – 4% Al – 1% Ni – 0,3% RE (La, Y) с использованием технологии EB-PVD. Показано, что:

- тугоплавкая композиция «металл/металл» на металлической основе со слоем покрытия из жаропрочного сплава ультратонкой структуры зернистой после предварительного окисления при 1200° С переходит в сочетании композиционного материала сэндвич-структуры «металл/металл/керамика» в виде ассоциации многоуровневой архитектуры гибридных материалов с распределенным различным функциональным поведением;

- гибридный слой металлического оксида, образующийся на поверхности синтезированных композиций при высоких рабочих температурах, имеет способность заживлять трещины, развивающиеся в результате механических и термических повреждений;

- ультратонкая кристаллическая структура, как самого слоя покрытия, так и самоорганизующейся TGO защитной окалины на ее поверхности, обеспечивают релаксацию этих напряжений, вызванных из-за несоответствия теплового расширения во время совместной деформации металлической матрицы с наномасштабными кристаллическими слоями (сводя к минимуму вероятность развития трещины) и содействующие плавному переходу между тремя зонами,

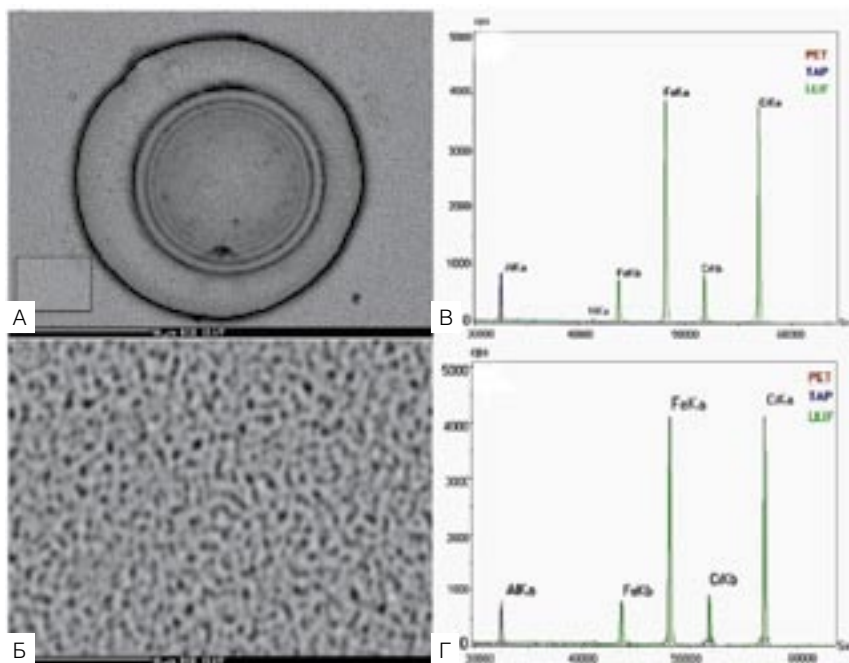


Рис. 5.

SEM изображения и WDS-спектры (волнодисперсионные спектры) EB-PVD участков Fe – 45% Cr-Ni 1%–4% Al-La 0,3%, помещенных при температуре 6500С монокристаллического подложке Nb (110): (А) затвердевшая капля испаренного сплава, брызнувшего на поверхности покрытия; (Б) фото высокого разрешения области, указанной на (а); которое демонстрирует тончайшую зернистость структуры покрытия; (В) WDS спектр затвердевшей капли; (Г) WDS спектр отмеченной области на покрытии

имеющими различное физико-механическое поведение;

– реализация рассматриваемой структурной архитектуры различной комбинации материалов, в целом для полученного композиционного материала выражается в возможных интегративных эффектах, таких как: увеличение устойчивости к повреждениям, способности трещин к термоактивационному самовосстановлению, а также оптимальному сочетанию высоких значений теплового сопротивления и тепловой защиты.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают свою искреннюю благодарность д.т.н. А.Х. Шахвердиеву, д.т.н. Г. Панахову и к.т.н. Э. Аббасову за неоценимую помощь при подготовке данной статьи.

Литература

1. KUTELIA E.R., TSURTSUMIA O.O., MIKADZE O.I., DEMIRKIRAN K., BULIA P.B. The kinetic peculiarities of the high temperature oxidation of Fe-44%Cr-4%Al-1%Ni-0.3%La alloy // Georgian Engineering News. 2006, 3. P. 52–56.
2. KUTELIA E., TSURTSUMIA O., ERISTAVI B., MIKADZE O., BULIA B. Auger-Spectroscopic and SEM Investigation of Scale Formation at High Temperature Oxidation of Fe-Cr-Al-RE Alloy with High Chromium (>40%) Content. Georgian Engineering News. 2005, Vol. 1. P. 19–25.
3. TRAU M., SAVILLE D.A., AKSAY I.A. Assembly of colloidal crystals at electrode interfaces // Langmuir. 1997. 13(24). P. 6375–6381.
4. TSURTSUMIA O., KUTELIA E.R., BAKHTIYAROV S. I. On the role of entropy «excited» surface layers in the formation of high temperature corrosion resistant barrier oxide scale on fe-cr-al-la alloy // Proceedings of the 17th International Corrosion Congress organized by NACE and ICC, Las Vegas, Nevada, USA, October 6-10, 2008.
5. WHITE S.R., SOTTOS N. R., GEUBELLE P.H., MOORE J.S., KESSLER M.R., SRIRAM S.R., BROWN E.N., VISWANATHAN S. Autonomic Healing of Polymer Composites, Nature. 2001. Vol. 409. P. 794–797.

Кутелиа Э.Р.

д.т.н., Грузинский Технический Университет, Республиканский центр структурных исследований,

☛ Грузия, г. Тбилиси 0175, ул. Костава, д. 77,
e-mail: ekutelia@gtu.ge

Бахтияров С.И.

д.ф.-м.н., профессор Института горного дела и технологий Нью Мексико, факультет конструирования машин,

☛ 801 Leroy Place, Socorro, NM 87801, USA,
e-mail: sayavur@nmt.edu

Бахтияров А.С.

PhD, Институт горного дела и технологий Нью Мексико, факультет конструирования машин,

☛ 801 Leroy Place, Socorro, NM 87801, USA,
e-mail: bakhtiyarov22@yahoo.com

Цурцумия О.О.

к.т.н., научный сотрудник Грузинского технического университета, Республиканский центр структурных исследований,

☛ Грузия, г. Тбилиси 0175, ул. Костава, д. 77,
e-mail: oliko12@gtu.ge

Эристави Б.

к.т.н., научный сотрудник Грузинского технического университета, Республиканский центр структурных исследований,

☛ Грузия, г. Тбилиси 0175, ул. Костава, д. 77,
e-mail: b_eristavi@posta.ge