

УДК 666.3; 546.62

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНОАЛЮМОКСАНОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ПЛОТНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$

© 2024 г. М. С. Варфоломеев<sup>1</sup>, \*, Г. И. Щербакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское ш., 4, Москва, 125080 Россия

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

\*e-mail: varfolom2a@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 25.01.2024 г.

Принята к публикации 25.01.2024 г.

Разработаны связующие и пропитывающие смеси на основе хелатированных органоалюмоксанов – прекурсоров высокотермостойких матриц и защитных покрытий. Методом PIP изготовлены композиты с керамической матрицей  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$ . Показано положительное влияние керамических микропорошков, образующихся в результате пиролиза прекурсоров, на микроструктуру материала и его свойства. Изучены микроструктура и плотность композитов  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$ , изготовленных с использованием связующих и пропитывающих смесей на основе хелатированных органоалюмоксанов. Установлено, что они имеют относительную плотность  $3.1 \text{ г/см}^3$ , значительно превышающую значение исходной плотности пористой преформы  $2.5 \text{ г/см}^3$ .

**Ключевые слова:** керамокомпозиты, пропиточные смеси, хелатированные органоалюмоксаны, PIP

**DOI:** 10.31857/S0002337X24020126, **EDN:** LHPQYR

### ВВЕДЕНИЕ

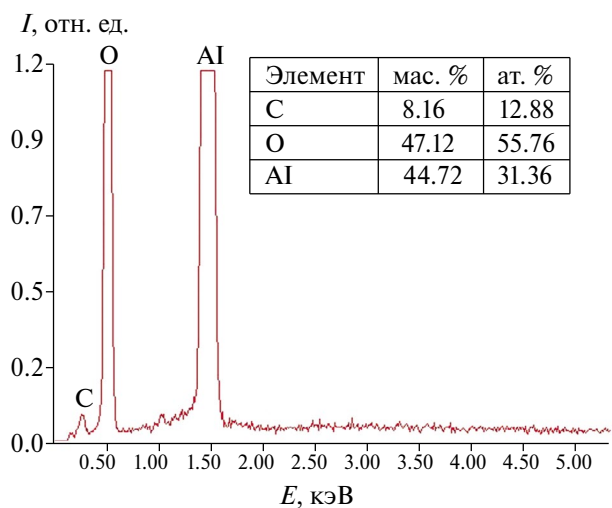
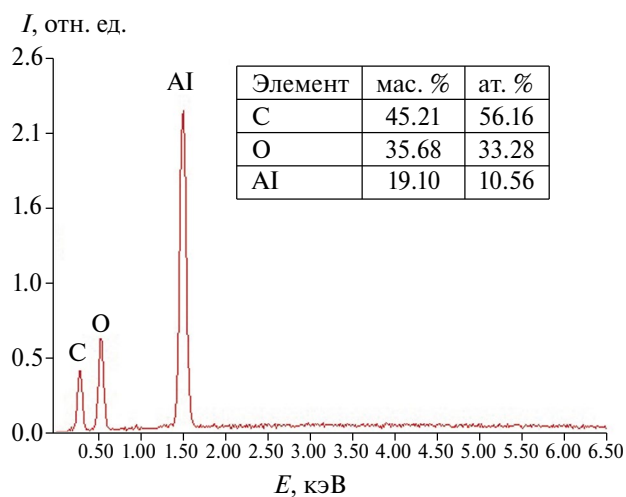
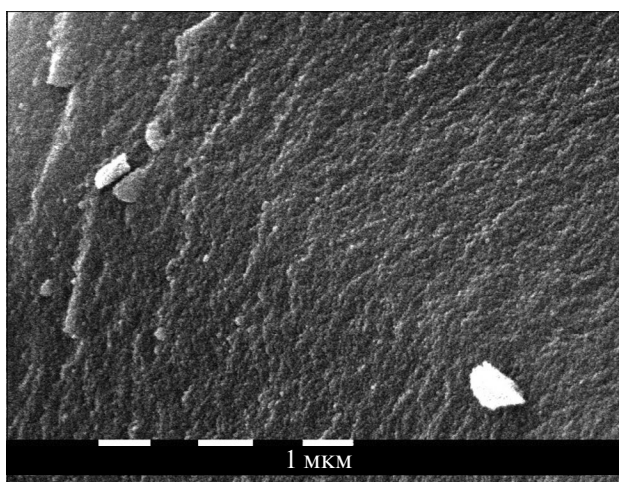
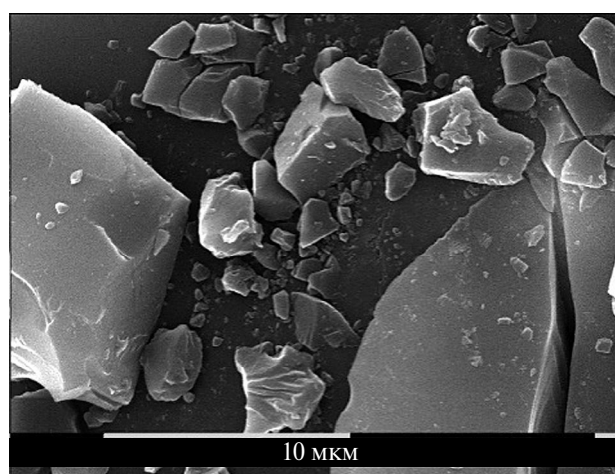
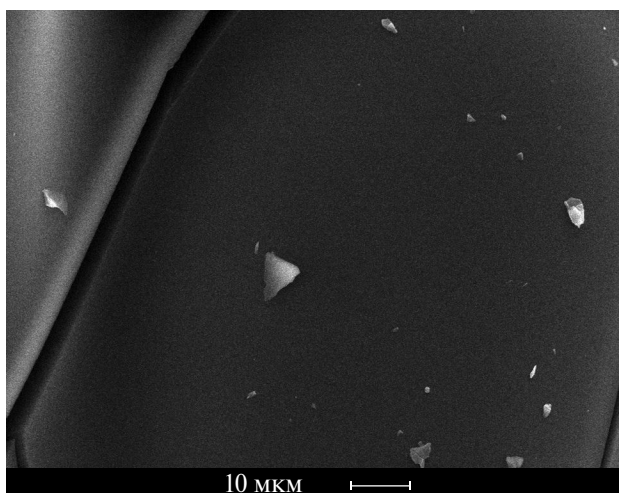
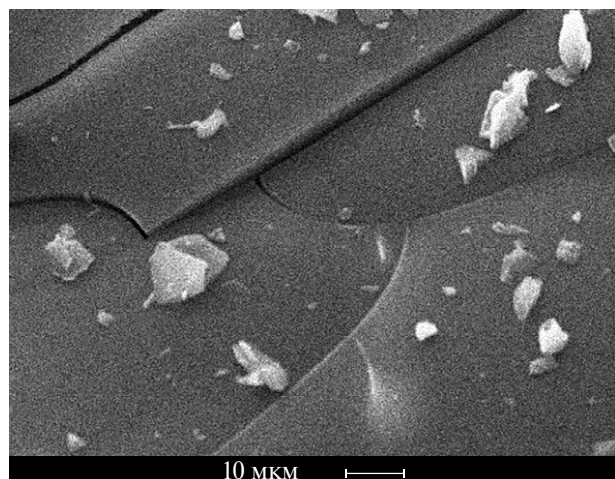
Одним из перспективных направлений в области получения композиционных материалов с повышенными эксплуатационными и температурными характеристиками является создание монооксидных композитов с керамической матрицей [1, 2]. Для получения высокоогнеупорных и химически стойких керамокомпозитов огнеупорные материалы керамической матрицы и пористого каркаса не должны образовывать между собой легкоплавких эвтектик. Наилучшим является вариант, когда материалы керамической матрицы и огнеупорной основы керамокомпозита имеют одинаковый химический состав или близкие параметры кристаллической решетки [3–5].

Оксид/оксидные композиты  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$  демонстрируют высокую коррозионную стойкость, что делает их пригодными для длительного использования в условиях высокотемпературного окисления [6, 7]. Это

позволяет керамокомпозитам, армированным непрерывными алюмооксидными волокнами, работать в окислительных средах при нагрузках и достаточно высоких температурах ( $>1300^\circ\text{C}$ ), обеспечивая при этом снижение массы летательных аппаратов [8, 9]. Композиты с керамической матрицей  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$ , благодаря высокой температуре плавления, термостойкости, устойчивости к ползучести и высоким механическим свойствам, считаются перспективными материалами для использования в аэрокосмической промышленности [10, 11].

Основные способы получения таких матриц связаны с технологиями химического осаждения из газовой фазы либо основаны на переработке золь и гелей, или соединений, содержащих оксидообразующие элементы [12–15].

При газофазном процессе можно наблюдать неоднородность заполнения прекурсором пористого каркаса по толщине



**Рис. 1.** СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа органоалюмоксана.

преформы. Прекурсор главным образом концентрируется на поверхности заготовки. Поверхностный объем уплотняется, появляются закрытые поры, что приводит

**Рис. 2.** СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа органоалюмоксана после отжига при 900°C.

к преждевременному прекращению подачи прекурсора в глубь пористого каркаса. В результате образуется значительный гра-

диент концентрации матрицы по толщине преформы.

Жидкофазные технологии формирования материалов матрицы открывают дополнительные возможности управления комплексом функциональных характеристик композиционного материала по сравнению с технологиями химического осаждения из газовой фазы [16–19].

Использование в качестве матричного материала хелатированных органоалюмоксанов [20], а в качестве пористого тела алюмооксидной ткани позволяет получать композиционные материалы состава  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$ , обладающие потенциалом для применения в условиях высокотемпературного окисления.

Целью работы является получение плотного композиционного материала состава  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$  с повышенными эксплуатационными свойствами методом пропитки и пиролиза алюмооксидного каркаса раствором органоалюмоксана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований в качестве прекурсоров матрицы  $Al_2O_3$  были выбраны спиртовые растворы хелатированных органоалюмоксанов [20]. Приготовленные пропиточные растворы были прозрачными без видимых механических включений.

Уплотнение преформы проводили с помощью шести повторяющихся циклов процесса пропитки и пиролиза (PIP [21]) прекурсором на основе керамообразующего олигомера, который заполнял межволоконные пустоты преформы. Пропитку каркаса проводили 30%-ным спиртовым раствором хелатированного органоалюмоксана через толщину преформы при атмосферном давлении и его последующим отверждением на воздухе. Далее образцы пиролизировали и определяли структурные и механические свойства полученных композитов.

Процесс состоял из следующих стадий: 1) инфильтрация – волокнистые заготовки  $Al_2O_3$  пропитывали прекурсором в течение 2 ч; 2) гелеобразование – ткань сушили при комнатной температуре до полного геле-

образования (~2 ч); операции 1 и 2 проводили по 2 раза для каждого цикла; 3) спекание – высушенные заготовки  $Al_2O_3$  спекали на воздухе при 900°C в течение 1 ч. Для получения плотных композитов  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$  процесс повторяли 6 раз (циклов). Затем проводили окончательный пиролиз при температуре 1450°C на воздухе. Пиролиз преформы, пропитанной прекурсором, проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16. Размер полученного образца составлял 60×60×15 мм.

Морфологию поверхности и элементный состав органоалюмоксана, а также микроструктуру межволоконного пространства и элементного состава керамокомпозита изучали с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) FEI Quanta 250 и Philips SEM505, последний оснащен энергодисперсионным детектором SAPHIRE Si(Li) (тип SEM10) и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M.

Термический анализ хелатированного органоалюмоксана проводили в температурном диапазоне от комнатной до 1500°C в окислительной атмосфере (воздух) со скоростью подъема температуры 10°C/мин в режимах ДСК/ТГ на приборе NETZSCH STA 409 Luxx.

Рентгенофазовый анализ проводили в расходящемся пучке по Зееману–Болину на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны  $\lambda_{K\alpha p} = (2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})/3 = 1.54178 \text{ \AA}$ . Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD PDF-2 2003г.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания композитов в этиловом спирте на аналитических весах HR-250AZ (AND).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На базе нестабильных химически активных органических соединений алюминия в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» был разработан метод синтеза гидролитически устойчивых на воздухе керамообразующих

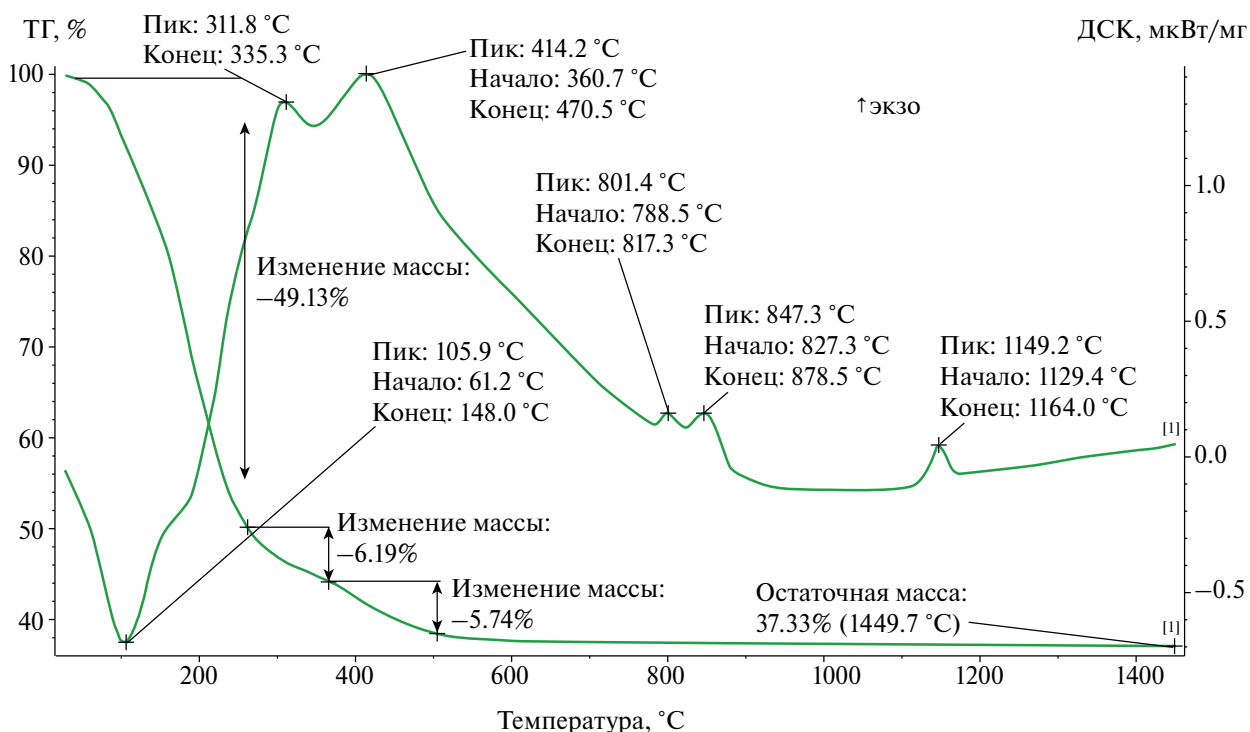


Рис. 3. Результаты термического анализа органоалюмоксана.

органалюмоксанов — хелатированных алкоксиалюмоксановых олигомеров [20].

Методом СЭМ исследовали морфологию поверхности и элементный состав исходных органоалюмоксанов (рис. 1).

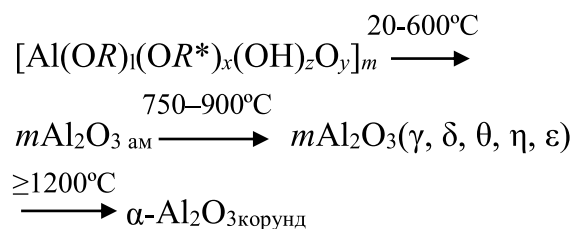
Термогравиметрические исследования прекурсора — органоалюмоксана — показали, что основные потери массы вещества происходят при повышении температуры до 600°C со скоростью 10°C/мин, при этом на кривой ДСК наблюдаются экзотермические эффекты при 311 и 414 °C, которые связаны с термодеструкцией хелатных групп на  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ ,  $\text{C}^+$  [22], при этом общая потеря массы составляет ~60 мас.%. Дальнейшее повышение температуры до 750–900 °C соответствует образованию различных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ ,  $\Delta$ ,  $\theta$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$ ), о чем свидетельствуют экзотермические эффекты на кривой ДСК (пики при 801 и 847°C), содержание остаточного углерода составляет ~8 мас.% (рис. 2). И только при нагревании выше 1200°C, вероятно, образуется кристаллический корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (на кривой ДСК наблюдается экзотермический пик при 1149°C). Керами-

ческий остаток при 1450°C составляет ~37 мас.% (рис. 3).

Дифрактограммы керамических порошков, полученных в результате пиролиза хелатированного органоалюмоксана при 700 и 1200°C, приведены на рис. 4.

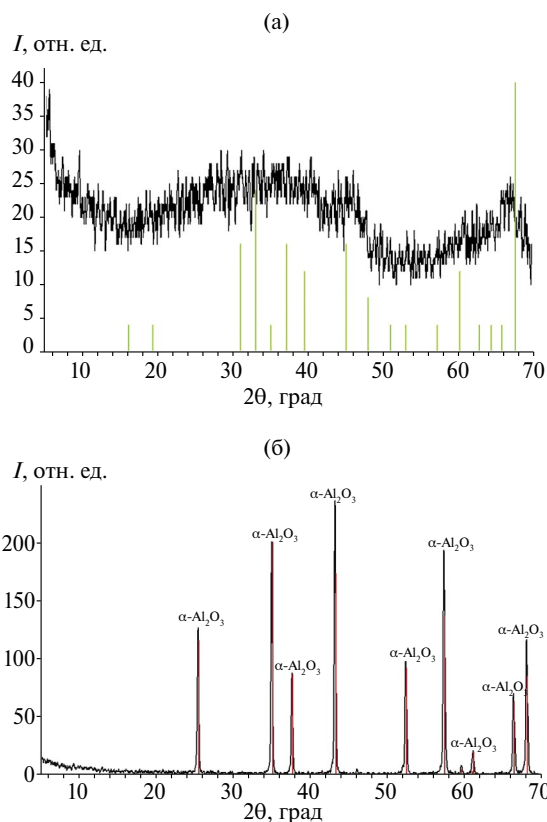
Керамический порошок, полученный в результате пиролиза прекурсора при 700°C, остается рентгеноаморфным (рис. 4а). Пиролиз прекурсора при 1200°C приводит к образованию 100 мас.% корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF-2 [74-1081]) (рис. 4б).

Таким образом, в результате термотрансформации органоалюмоксанов образуется керамика корундового состава  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  по схеме

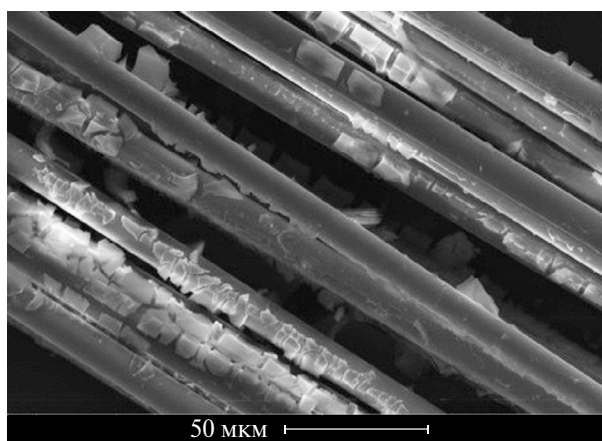
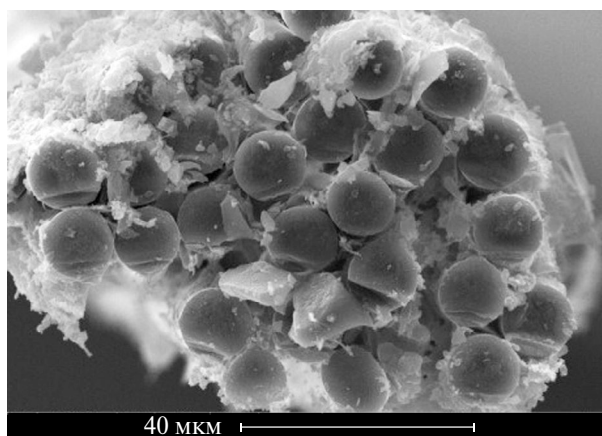


Морфология поверхности сечения преформы в исходном состоянии показывает, что пористый каркас содержит значительное





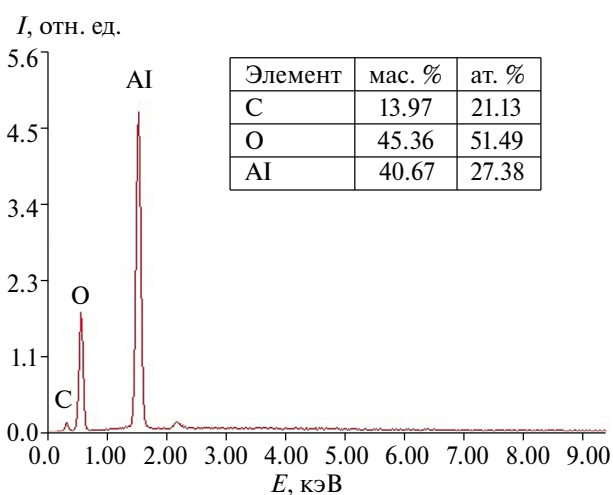
**Рис. 4.** Дифрактограммы керамических порошков, полученных в результате пиролиза органоалюмоксана при 700 (а), 1200°С (б).



количество органической составляющей (рис. 5), отчетливо видны остатки аппретирующего состава между филаментами композита. Кроме того, наблюдаются поры в объеме каркаса в межволоконном пространстве, которые ухудшают физико-механические характеристики материала. Плотность исходного материала составляла 2.5 г/см<sup>3</sup>.

Поскольку гелеобразование и отверждение прекурсора матрицы происходит при комнатной температуре, при пиролизе на месте деструкции аппарата в межволоконном пространстве образуются поры. С целью полного удаления органических составляющих в исходном образце перед уплотнением преформы ее предварительно пиролизировали до 800°С в течение 0.5 ч.

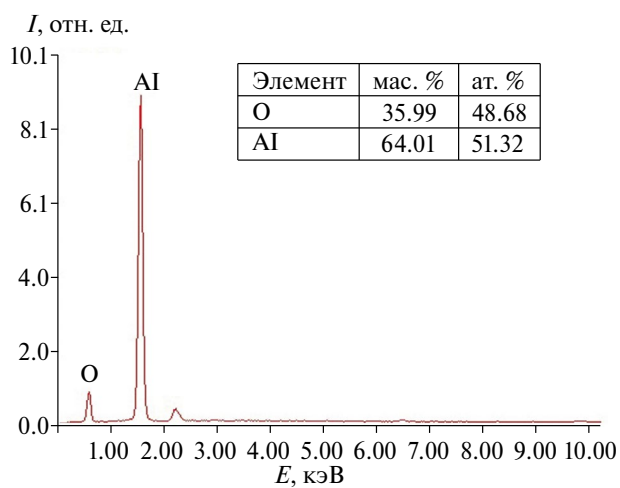
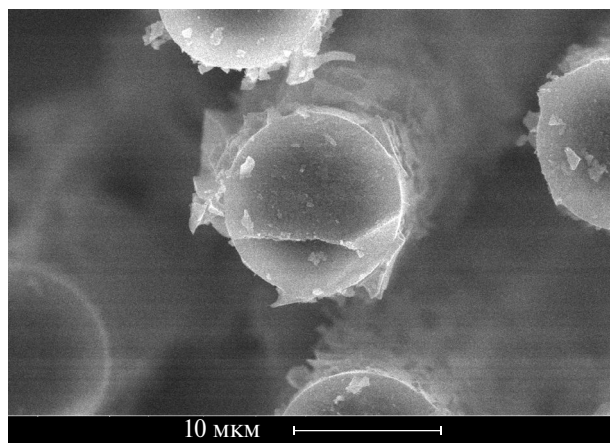
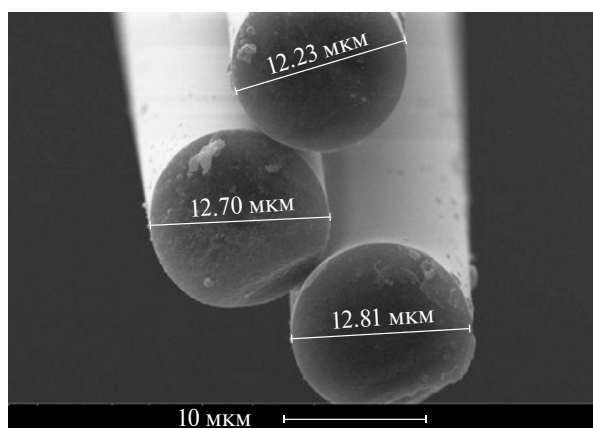
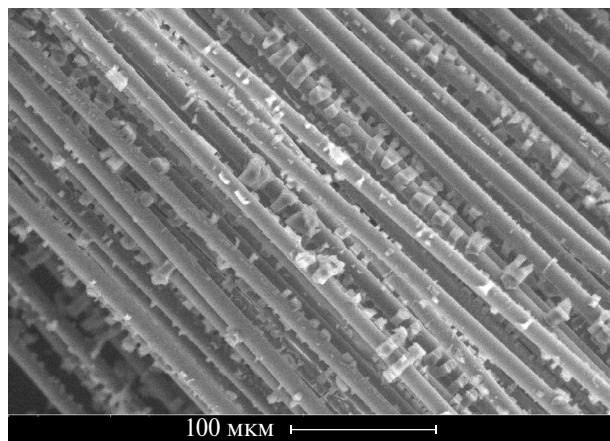
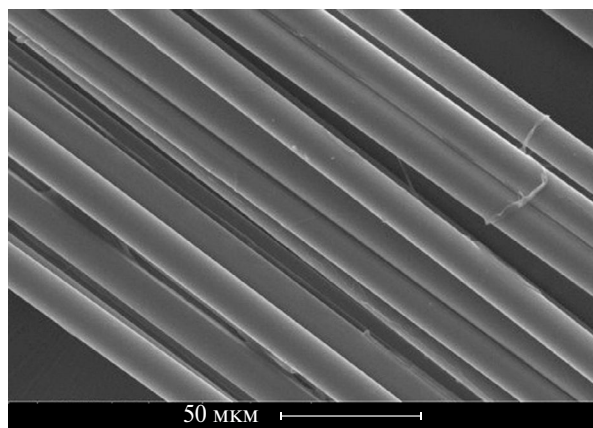
Согласно результатам рентгеновского элементного микроанализа (рис. 6), основная фаза отдельных филаментов исходного материала состоит из оксида алюминия. Диаметр исходных алюмооксидных волокон в материале составляет ~12 мкм.



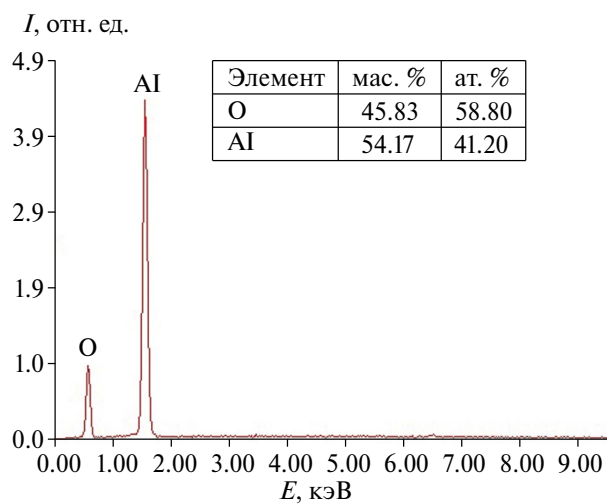
**Рис. 5.** СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа исходной пористой преформы.

В процессе пиролиза происходит полная деструкция аппарата.

В результате жидкофазной пропитки волоконистых заготовок плотность каркасов



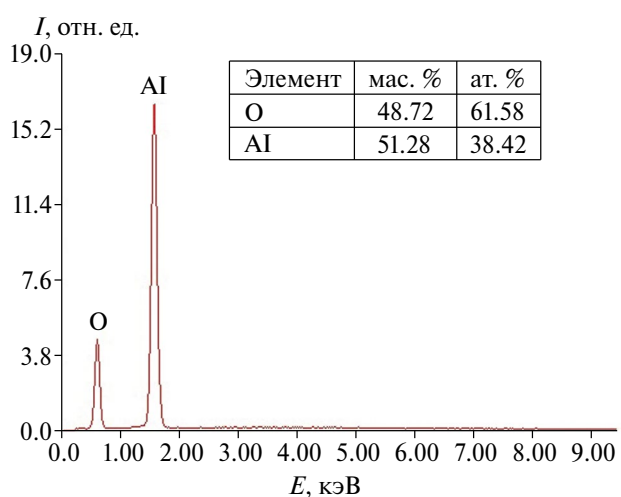
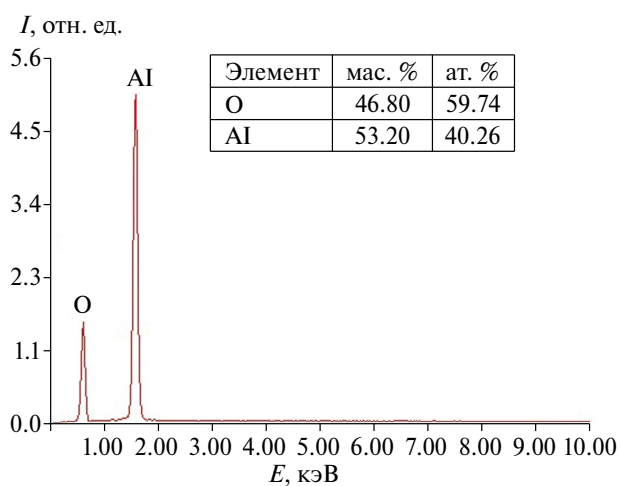
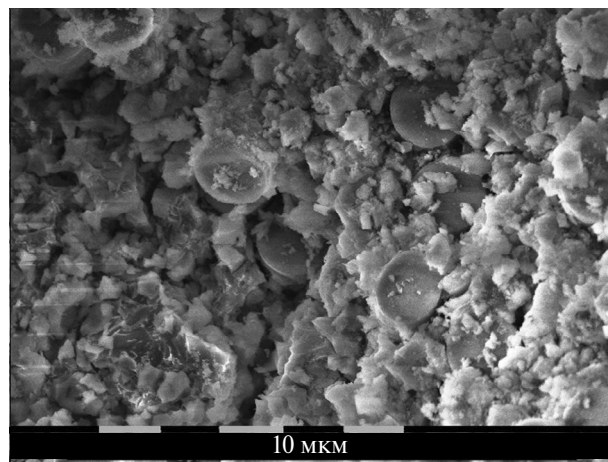
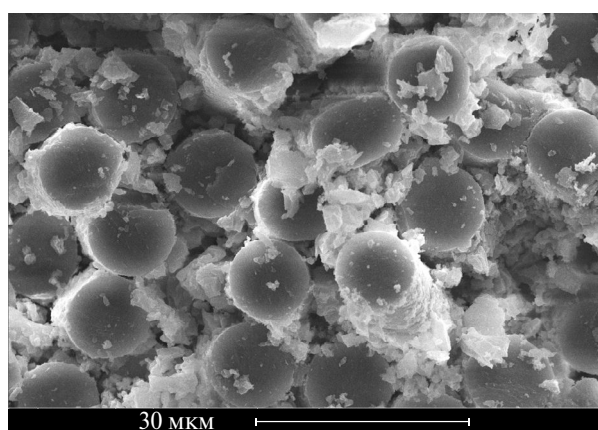
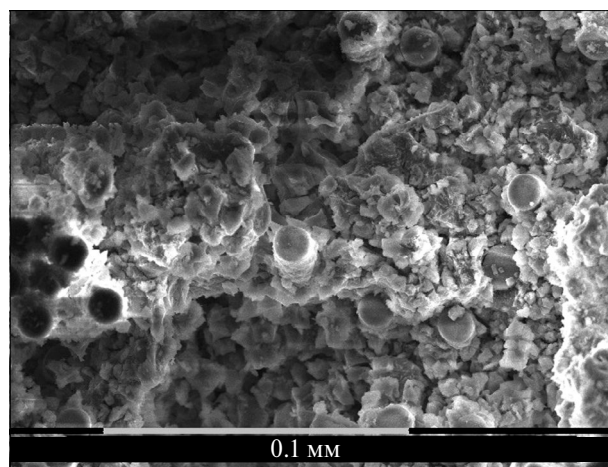
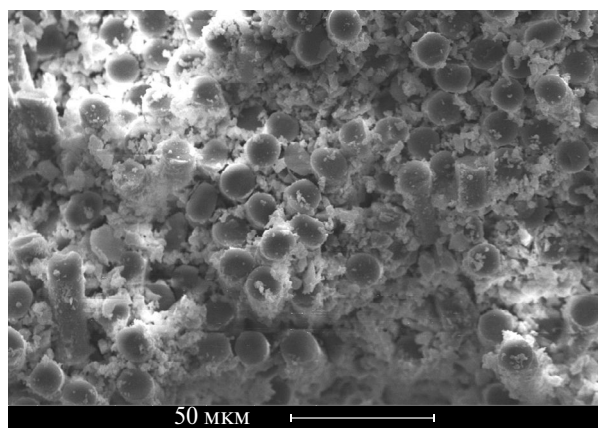
**Рис. 6.** СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа исходной пористой преформы после отжига при 800 °С.



**Рис. 7.** СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа преформы после 1 цикла RIP.

преформы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после первого цикла (инфильтрация–гелеобразование–спекание) увеличилась. Пропитка спиртовым раствором органоалюмоксана приводит к осаж-

дению матричного материала на поверхности внутренних пор заготовки. Обработка преформы высокотемпературным пиролизом способствует кристаллизации матрицы



**Рис. 8.** СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа преформы после 4 циклов PIP.

**Рис. 9.** СЭМ-изображения и данные рентгеновского элементного микроанализа преформы после 6 циклов PIP.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7), полученной из олигомера. Керамический остаток в волокнистом каркасе композита после 1 цикла PIP составил ~ 9.5% относительно исходного непропитанного образца.

По морфологии поверхности и рентгеновскому элементному микроанализу преформы после 4 циклов PIP (рис. 8) можно оценить объем заполнения каркаса матрицей. В результате проведения



**Таблица 1.** Объемные выходы (%) керамокомпозита после 6 циклов РІР

1	2	3	4	5	6		Суммарный
9.5	8.7	6.5	5.4	4.8	4.2		39.1

Примечание. Пиролиз при 1450°C.

**Таблица 2.** Плотность преформы

Количество циклов РІР	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Исходная преформа	2.5
4	2.8
6	3.1

4 циклов получен более плотный материал. Суммарно за 4 цикла в волокнистый каркас композита вошло ~ 30 мас.% керамической матрицы. Плотность материала  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$  после 4 циклов увеличилась до 2.8 г/см<sup>3</sup>.

С проведением каждого последующего цикла РІР плотность композита заметно увеличивалась. Таким образом, за 6 повторяющихся циклов пропитки и пиролиза органоалюмоксаном в волокнистый каркас композита вошло ~ 39.1% керамической матрицы (табл. 1).

Необходимо отметить, что матрица имела хорошую адгезию к основному волокнистому каркасу (рис.9).

Плотность материала  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$  по сравнению с исходной пористой преформой увеличилась с 2.5 до 3.1 г/см<sup>3</sup> (табл. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный прекурсор имеет высокую пропитывающую способность и обеспечивает равномерное формирование керамических фаз в пористых, в том числе толстостенных, каркасах. У композитов  $Al_2O_{3f}/Al_2O_3$ , полученных методом пропитки прекурсором (раствором органоалюмоксана) и пиролиза, значительно повышается плотность.

Прекурсор эффективно заполняет межволоконное пространство композита, что позволяет повысить плотность каркаса на 60–70%.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zok F.W.* Developments in Oxide Fiber Composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 11. P. 3309–3324. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01342.x>
2. *Volkman E., Tushev K., Koch D., Wilhelm C., Göring J., Rezwan K.* Assessment of Three Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites: Mechanical Performance and Effects of Heat Treatments // *Composites. Part A.* 2015. V. 68. P. 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.09.013>
3. *Karadimas G., Salonitis K.* Ceramic Matrix Composites for Aero Engine Applications-A Review // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. №. 5. P. 3017. <https://doi.org/10.3390/app13053017>
4. *Schmücker M., Kanka B., Schneider H.* Temperature-induced Fibre/Matrix Interactions in Porous Alumino Silicate Ceramic Matrix Composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. № 14–15. P. 2491–2497. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00150-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00150-3)



5. Yang X., Wen Z., Kun C., Yong-kang L., Zhi-hang P., Chen-cheng S., Jian-hui C. High-Temperature Mechanical Property and Thermal Shock Resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2022. V. 19. № 6. P. 3267–3278. <https://doi.org/10.1111/ijac.14141>
6. Deng G., Liu H., Jiang R., Chen X., Sun X. Effect of Sintering Temperature on Mechanical Behaviors of an Oxide Fiber-Reinforced Oxide Matrix Composite // *Adv. Eng. Mater.* 2023. V. 25. № 8. P.2201148. <https://doi.org/10.1002/adem.202201148>
7. Jin W., Yang X., Wen Z., Cheng-xin Z., Yi W., Zhi-hang P., Xiao-na C., Yin-wei C.F. Ablation of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites under Oxyacetylene Torch Flame // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2021. V. 100. P. 489–495. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05662-3>
8. Parlier M., Ritti M.H. State of the Art and Perspectives for Oxide/Oxide Composites // *Aerospace Sci. Technol.* 2003. V. 7. № 3. P. 211–221. [https://doi.org/10.1016/S1270-9638\(02\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S1270-9638(02)00015-9)
9. Knoche R., Werth E., Weth M., García J. G., Wilhelmi C., Gerendás M. Design and Development Approach for Gas Turbine Combustion Chambers Made of Oxide Ceramic Matrix Composites // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 2011. V. 32. P. 77–87. <https://doi.org/10.1002/9781118095355>
10. Schmücker M., Flucht F., Mechnich P. Degradation of Oxide Fibers by Thermal Overload and Environmental Effects // *Mater. Sci. Eng., A.* 2012. V. 557. P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.107>
11. Behrendt T., Hackemann S., Mechnich P., Shi Y., Hönig S., Hofmann S., Koch D. Development and Test of Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites Combustor Liner Demonstrators For Aero-Engines // *J. Eng. Gas Turbines Power.* 2017. V. 139. № 3. P.031507. <https://doi.org/10.1115/1.4034515>
12. Schmücker M., Mechnich P. Improving the Microstructural Stability of Nextel™ 610 Alumina Fibers Embedded in a Porous Alumina Matrix // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. № 7. P. 1888–1890. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03658.x>
13. Ramdane C. B., Julian-Jankowiak A., Valle R., Renollet Y., Parlier M., Martin E., Diss P. Microstructure and Mechanical Behaviour of a Nextel™ 610/Alumina Weak Matrix Composite Subjected to Tensile and Compressive Loadings // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 8. P. 2919–2932. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.042>
14. Chengxin Z., Feng C., Yang X., Zhihang P. Effects of Sintering Temperature on Mechanical Properties of Alumina Fiber Reinforced Alumina Matrix Composites // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. V. 93. P. 185–192. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05192-z>
15. Liu H., Chen X., Jiang R., Sun X., Tian Z. Microstructure and Mechanical Properties of Three-Dimensional Oxide/Oxide Composite Fabricated by a Slurry Infiltration and Sintering Process // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. № 2. P. 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.008>
16. Yang X., Kun C., Zhou Z., Wen Z., Zhi-hang P., Chen-cheng S., Jian-hui C. Damage Mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites by Acoustic Emission Technology // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 2. P. 2730–2737. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.254>
17. Jiang R., Sun X., Liu H., Liu Y., Mao W. Microstructure and Mechanical Properties Improvement of the Nextel™ 610 Fiber Reinforced Alumina Composite // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 10. P. 5394–5399. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.031>
18. Zhang Y., Sun X., Jiang R., Liu H., Jiang Y. Microstructure and Mechanical Properties of an Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composite Using a Sol-Based Slurry // *Compos. Commun.* 2023. V. 42. P. 101669. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101669>
19. Liu H., Jiang R., Sun X., Chen X., Deng G. Microstructure and Mechanical Properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Composite Densified Through a Slurry Infiltration and Sintering Process // *J. Mater. Res Technol.* 2023. V. 25. P. 2925–2935. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.167>
20. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Муркина А.С., Варфоломеев М.С.,

- Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Трохаченкова О.П.* Органоалкоксиалюмоксаны и бескремнеземное связующее на их основе // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 3. С. 373–382.
21. *Motz G., Schmidt S., Beyer S.* The PIP-Process: Precursor Properties and Applications // Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and Their Applications. 2008. P.165–186. <https://doi.org/10.1002/9783527622412>
22. *Варфоломеев М.С., Моисеев В.С., Щербакowa Г.И., Кривцова Н.С., Юрков Г.Ю.* Высокотермостойкая керамика на основе связующих алюмоиттриевого состава // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 789–794. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15070180>