УДК 629.7.023.224

*Б.В. Щетанов*

# МАТЕРИАЛ ПЛИТКИ ДЛЯ ВНЕШНЕГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ОРБИТАЛЬНОГО КОРАБЛЯ «БУРАН»

*Материалы, разработанные в лаборатории «Волокна тугоплавких соединений, волокнистые высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы» соответствуют параметрам ТЗ на изделие «Буран». Так скромно говорят о своей работе сотрудники лаборатории. Однако при создании этих материалов был решен целый ряд сложнейших научных задач: технология получения нитевидных кристаллов и волокон тугоплавких соединений; способы формирования жесткого пространственного каркаса из неорганических высокотемпературных волокон, спеченных между собой в местах их контакта с помощью специального связующего, и технология изготовления на их основе волокнистого теплозащитного материала (ТЗМ).*

*В работе приводится сравнительная оценка основных свойств ТЗМ на основе нитевидных кристаллов нитрида кремния, кварцевых волокон и волокон оксида алюминия.*

***Ключевые слова:*** *волокнистый теплозащитный материал, нитевидные кристаллы карбида и нитрида кремния, поликристаллические волокна оксида алюминия, кварцевые волокна, теплозащитное покрытие, теплопроводность, термическая стабильность, температурный коэффициент линейного расширения.*

*The materials created in the laboratory «Fibers of refractory compounds, fibrous high temperature heat insulating and heat-protective materials» correspond to the requirements of technical specifications for «Buran» spaceship. Moreover, a number of complex tasks such as processing of whiskers and fibers of refractory compounds, techniques to create a rigid framework from inorganic high-temperature fibers sintered to each other in the places of their contact with the help a special bonding agent and a technology for production of fibrous heat-insulating material on their basis was solved in the course of the development of these materials. The article presents a comparative assessment of the main properties of heat-protective materials based on silicon nitride whiskers, quartz fibers and alumina fibers.*

***Key words:*** *fibrous heat-protective material, silicon carbide and silicon nitride whiskers, polycrystalline alumina fibers, quartz fibers, heat protective coating, thermal conductivity, thermal stability, linear thermal expansion coefficient.*

12 апреля 1977 года в ВИАМ был выпущен приказ о создании лаборатории «Волокна тугоплавких соединений, волокнистые высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы». Возглавил ее молодой доктор наук В.Н. Грибков, в ее состав вошли специалисты лаборатории композиционных материалов, занимавшиеся технологией получения нитевидных кристаллов тугоплавких соединений: Б.В. Щетанов, О.А. Мордовин, Э.Л. Уманцев, Б.Р. Горобец, Д.Д. Покровский, Н.А. Теплов, а также специалисты из других лабораторий Г.Т. Мизюрина, Л.В. Белунова, Р.Н. Додонова, Р.А. Яковлева и др. Перед лабораторией была поставлена задача в кротчайшие сроки, в прямом смысле слова – с нуля, разработать технологию (в том числе оборудование) изготовления и организовать производство легковесного теплозащитного материала (ТЗМ) для внешнего плиточного теплозащитного покрытия (ТЗП) для советского варианта многоразового космического корабля.

Следует отметить, что еще до организации лаборатории в ВИАМ решался вопрос о выборе материала для внешней плиточной теплозащиты, однако поиски затянулись и положение с созданием ТЗМ стало критическим. Решить задачу предстояло коллективу, который накопил опыт работы в создании технологий изготовления нитевидных кристаллов тугоплавких соединений (SiC, $Al_2O_3$, ZnO, AlN и $Si_3N_4$) и волокнистой высокотемпературной теплоизоляции.

### Плиточная волокнистая теплозащита

В плиточном ТЗП главным конструктивным элементом является теплозащитный элемент (ТЗЭ – рис. 1). Корпус многоразового космического корабля должен был быть, как чешуей, покрыт ТЗЭ. Их количество составляет 38800 шт.

Как видно на рис. 1, ТЗЭ состоит из волокнистой теплозащитной плитки, эрозионностойкого и лакового покрытий, демпфирующей прокладки и клея, соединяющего демпфирующую прокладку с плиткой ТЗЭ и с корпусом ОК [1]. Таким образом, создается конструкция, в которой каждому материалу отводится своя функция, и при отсутствии любого из названных материалов конструкция в целом не будет работать. Понятно, что главная роль здесь отводится теплозащитной плитке. Изготовлена она из волокнистого теплозащитного материала (ТЗМ) и представляет собой жесткий пространственный каркас из неорганических высокотемпературных волокон, спеченных между собой в местах их контакта с помощью специального связующего. Самый главный

вопрос – какие волокна необходимы, чтобы ТЗМ плитки был работоспособным и надежным? При этом важно отметить, что свойства ТЗМ (теплопроводность, плотность, прочность, термическая стабильность, температурный коэффициент линейного расширения) в первую очередь определяются волокнами – их составом, структурой, морфологическими особенностями и др., что напрямую зависит от способа их получения. Несомненно, какие бы ни были прочные волокна, они должны быть спечены друг с другом в местах их контакта, т. е. должна образоваться прочная связь между ними. Это второе непременное условие для получения ТЗМ, прочностные характеристики которых удовлетворяют предъявленным требованиям.

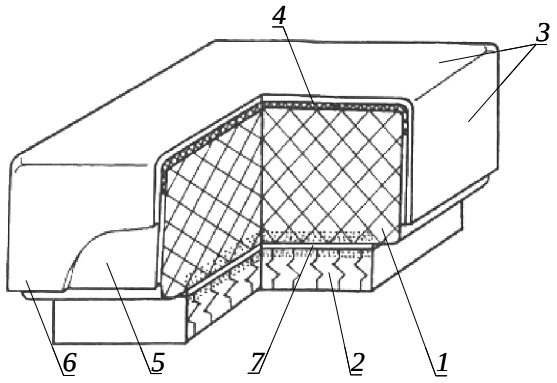


Рис. 1. Конструкция теплозащитного элемента: *1* – плитка из волокнистого ТЗМ; *2* – демпфирующая прокладка; *3*, *6* – лаковое влагозащитное покрытие; *4*, *5* – стекловидное эрозионностойкое покрытие (внешнее *4* и боковое *5*); *7* – клеевой слой [2]

### *Материалы для ТЗП*

Принципиальных отличий конструкции ТЗЭ – и тепловой защиты ОК «Буран» в целом – и космической системы «Спейс Шаттл» нет, но в использованных материалах имеются существенные различия [1].

Для ТЗМ системы «Спейс Шаттл» в качестве основы использованы кремнеземные волокна, которые имели недостаточную термическую стойкость из-за высокого содержания в них пор. Кроме этого, наличие в них примесей оксидов также приводит к снижению термической стабильности волокон и способствует кристаллизации аморфной фазы $SiO_2$ в α-кристобалит, имеющий крайне высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в интервале температур 950–1100°С.

Следовательно, материалы для «Спейс Шаттл» Li-900 и Li-2200 [2], где в качестве основы были использованы кремнеземные волокна, обладали явно недостаточной, на взгляд авторов, термической устойчивостью. Так, у материала Li-900 линейная усадка за 16 ч при 1250°С в условиях изотермического нагрева достигала 25%. Это не позволило, когда возникла необходимость существенного повышения прочности плитки, ограничиться модификацией кремнеземной системы активными легкоплавкими спекающими добавками на основе $B_2O_3$. Такой путь привел бы к дополнительному возрастанию усадок, неустойчивости геометрической формы и размеров плитки в полете. Решение было найдено в создании принципиально новых материалов FRCI [3], а затем HTP [4] – на основе смеси волокон $SiO_2$ с более тугоплавкими волокнами на базе $A1_2O_3$: «Nextel» (США) и «Saffil» (Великобритания).

Разработка волокнистого ТЗМ плитки велась в нашей стране практически одновременно по нескольким направлениям:

– из нитевидных кристаллов (НК) карбида и нитрида кремния (материал ВТНК);

– из кварцевых волокон (ряд материалов под маркой ТЗМК);

– из поликристаллических волокон (ПКВ) на основе оксида алюминия (материал ТЗМК-1700).

Основные свойства волокон и нитевидных кристаллов приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

**Основные свойства волокон и нитевидных кристаллов (НК)**

| Характеристика | Показатели характеристик | | | |
|---|---|---|---|---|
| | для волокна | | для НК | |
| | $A1_2O_3$ | Кварцевое ($SiO_2$) | $Si_3N_4$ | SiC |
| Рентгенофазовый состав | Поликристаллическое | Аморфное | Монокристалл | |
| Диаметр, мкм | <3 | 1–2 | 1–5 | <1 |
| Плотность, г/см$^3$ | 3,3–3,5 | 2,2 | 3,5–4,0 | 3,0 |
| Рабочая температура, °С | 1650 | 1250 | 1400 | 1400 |
| Прочность при растяжении, МПа | 1000 | <1000 | 10 000 | 10 000 |
| Модуль упругости, ГПа | 150 | 80 | 300–400 | 500–570* |
| Температурный коэффициент линейного расширения: $\alpha \cdot 10^{-6}$, $K^{-1}$ | 6,0–9,0 | 0,5 | 2,5–3,0 | 3,0–3,5 |
| Линейная усадка, % (не более), мата из волокон (без связующего), за 14 ч при температуре, °С: | | | | |
| 1250 | 0 | 15 | – | – |
| 1600 | 2 | – | – | – |

* Массивные монокристаллы [B.T. Bernstein, J. Appl, G. Arlt, G.R. Shodder, K.M. Taylor, C. Lenie].

К началу работ по созданию теплозащиты не было отечественных кварцевых волокон, связующего для создания жесткой плитки, необходимого технологического оборудования, не было опыта, который необходимо было наработать в кратчайшие сроки. Были только ученые-энтузиасты, увлеченные высокой идеей и не считавшиеся со временем, и была страна с огромными ресурсами.

Были выделены площади, за один день создана планировка нового участка, разработка проектов уникального технологического оборудования и его изготовление проводились в ВИАМ (Главный инженер Ю.И. Каплин). В кратчайшие сроки создана конструкторская документация (конструкторский отдел во главе с В.А. Николаевым) на трехметровую установку для получения волокнистой плитки из водной пульпы по бумажной технологии, – установка интенсивно используется и по сей день, – и службы Главного инженера исполнили этот проект в металле.

Перед разработчиками И.С. Силаевым (Заместителем министра Минавиапрома) были поставлены крайне жесткие сроки – через 9 мес. должна быть выпущена первая партия теплозащитных плиток в количестве 100 шт.

Итак, благодаря созданию «зеленой улицы» организационные задачи, стоящие перед новой лабораторией, решались оперативно. Контроль за ее деятельностью со стороны Минавипрома проводился не только руководством ВИАМ (начальником института Р.Е. Шалиным, его заместителями Б.В. Перовым и В.Т. Минаковым) и парткомом института (секретари парткома – В.А. Богатов, Е.Н. Каблов), но и со стороны «Заказчика» в лице Генерального конструктора – Генерального директора НПО «Молния» Г.Е. Лозино-Лозинского. На совещаниях, проводимых практически еженедельно, В.Н. Грибков докладывал о своей деятельности. Однако нельзя забывать, что создание легкой волокнистой теплозащиты было областью, новой не только для специалистов лаборатории «Волокна тугоплавких соединений, …» ВИАМ, но и для страны в целом.

### Нитевидные кристаллы тугоплавких соединений

Применительно к тепловой защите летательных аппаратов НК тугоплавких соединений, в частности НК карбида и нитрида кремния, обладают следующими преимуществами (по сравнению с другими возможными вариантами – НК оксида и нитрида алюминия, ПКВ на основе оксида алюминия и др.):

– стабильностью размеров и фазового состава в связи с монокристаллической структурой волокон;

– слабой зависимостью теплопроводности от температуры в области высоких температур вследствие большого значения коэффициента излучения карбида и нитрида кремния;

– относительно невысоким ($(\sim 3–5)\cdot 10^{-6}$ $K^{-1}$) температурным коэффициентом линейного расширения (промежуточным между значениями для стекла и оксидов и близким к α-графита).

К недостаткам этих кристаллов следует отнести:

– наличие в насыпной массе неволокнистых включений, что требует дополнительных затрат по очистке и без того дорогостоящих волокон;

– склонность к окислению.

Отмеченные недостатки являются следствием технологии их получения – выращивания путем осаждения из газовой фазы. Метод осаждения из газовой фазы состоит в том, что НК нужного соединения конденсируют из парогазовой фазы, содержащей или образующей кристалл элементы в виде паров, или их газообразные (при температуре роста) соединения, которые способны в результате химического взаимодействия с компонентами парогазовой смеси выделять искомое соединение в твердой фазе. Процессы и реакции, используемые для роста эпитаксиальных пленок, покрытий и порошков, используются и при получении нитевидных кристаллов.

Так, для выращивания нитевидных кристаллов карбида кремния использованы реакции пиролиза метилсиланов:

$$CH_3SiCl_3 \rightarrow SiC(тв)+3HCl(г);$$

реакция замещения между четыреххлористым кремнием и углеводом:

$$SiCl_4(г)+CH_4(г) \rightarrow SiC(тв)+4HCl(г);$$

реакция с образованием промежуточных летучих соединений, например субоксида SiO, играющих роль переносчика в газовой фазе:

$$SiO_2(тв)+C(тв) \rightarrow SiO(г)+CO$$
$$SiO(г)+CH_4(г) \rightarrow SiC+H_2O+H_2$$
$$SiO_2(тв)+C(тв)+CH_4(г) \rightarrow SiC(тв)+CO+H_2O+H_2.$$

Нитевидные кристаллы нитрида кремния получают по цепочке последовательных реакций:

$$SiO_2(тв)+Si(ж) \rightarrow 2SiO(г)$$
$$SiO(г)+CO(г) \rightarrow SiO(г)+CO_2$$
$$CO_2+C(тв) \rightarrow 2CO$$
$$3Si(г)+2N_2 \rightarrow Si_3N_4(тв).$$

Установлено, что лимитирующей в указанной цепочке является реакция регенерации оксида углерода, необходимым условием ее протекания – присутствие в ростовой зоне свежей углеродной поверхности. Однако рост на подложке – процесс низкопроизводительный. С другой стороны, применяющийся иногда метод кристаллизации из расплавов является еще более сложным, дорогим и применение его ограничивается относительно узким кругом кислородных соединений.

Следует отметить, что механизму роста монокристаллов в столь необычной форме, как нитевидные кристаллы, были посвящены работы как зарубежных, так и отечественных ученых [5–9], поскольку процесс роста представлял не только научный, но, в первую очередь, практический интерес.

В середине 50-х годов XX века G.W. Sears предложил диффузно-дислокационную модель роста нитевидных кристаллов [5]. По этой модели рост нитевидных кристаллов, в том числе и тугоплавких соединений, возможен при наличии выходов винтовых дислокаций на поверхность подложки, которые (дислокации) образуют незарастающую ступеньку (типа винтовой лестницы). Однако практического применения этот метод не нашел.

Иной механизм роста НК кремния предложили в середине 60-х годов R. Wagner и W. Ellis [6, 7] – этот механизм получил название «пар–жидкость–твердая фаза» (ПЖТ). Основная идея этой теории состоит в том, что конденсация при росте НК идет не прямым путем из паровой фазы в твердую, а через промежуточную жидкую фазу. Необходимым и обязательным условием роста НК по этому механизму является наличие на подложке капель жидкой фазы.

В работах В.Н. Грибкова с сотрудниками [8, 9] дано обоснование элементному составу жидкой фазы при росте НК тугоплавких соединений. Исследования показали, что возможен способ выращивания НК с введением в зону роста присадок элементов-растворителей, которые способны образовывать жидкие тройные растворы с элементами осаждаемого соединения и выделять это соединение кристаллизацией из раствора в твердую фазу. Рост НК происходит по более сложному механизму, который можно разделить на механизм конденсации и механизм кристаллизации, при этом конденсация идет по ПЖТ механизму, а кристаллизация может идти как по дислокационному, так и по классическому механизму – двухмерного зарождения. Таким образом, определение механизма роста НК позволило несколько упростить проблему создания высокопроизводительного процесса, которая заключалась в разработке и изготовлении соответствующей аппаратуры для непрерывного процесса производства нитевидных кристаллов. В работе [8, 9] подробно описаны методы получения и обсуждены различные механизмы образования нитевидных кристаллов. Процессы получения НК тугоплавких соединений $A1_2O_3$, ZnO, AlN, наряду с НК карбида и нитрида кремния, были внедрены в производство. Необходимо еще раз отметить, что процесс роста НК предусматривает введение элементов-растворителей и, несмотря на их незначительное количество, они являются нежелательными примесями при изготовлении волокнистых ТЗМ. К сожалению, и карбид, и нитрид кремния, как уже отмечалось, имеют склонность к окислению, что, из-за высокой пористости и развитой поверхности волокнистых материалов, требует крайней осторожности и тщательнейшей экспериментальной проверки для определения возможности их применения в элементах тепловой защиты летательных аппаратов. Выделяющееся в процессе даже медленного окисления тепло из-за низкой теплопроводности и высокой воздухопроницаемости материала может приводить к спонтанному разогреву

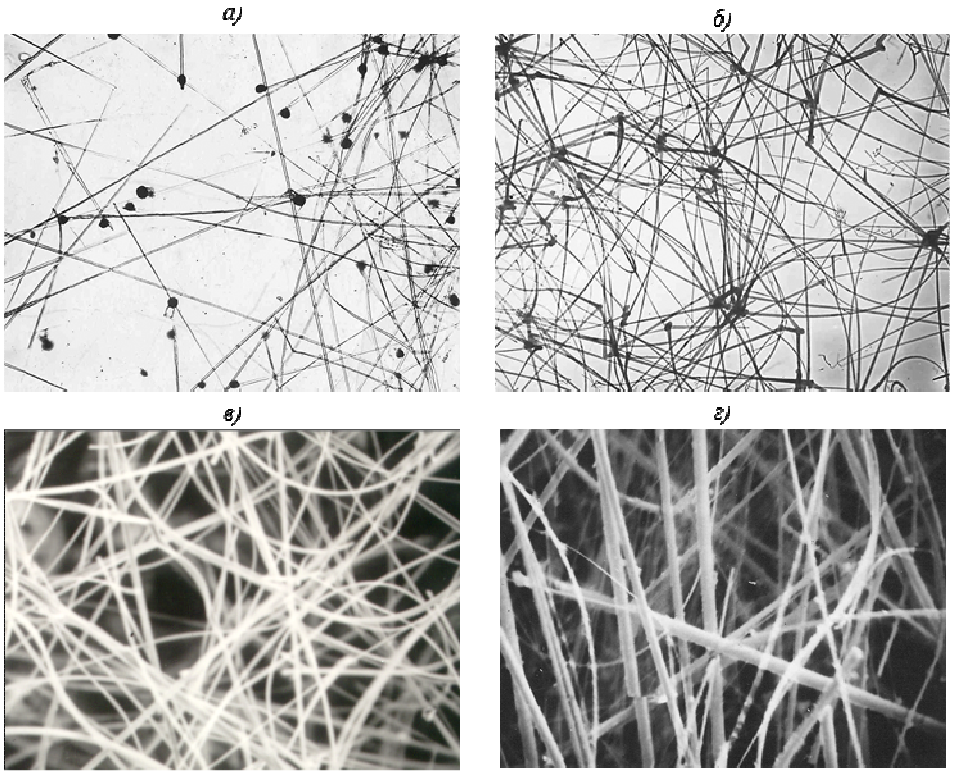


Рис. 2. Микрофотографии (*а*, *в*, *г* – ×1000, *б* – ×2000) нитевидных кристаллов (*а* – $Si_3N_4$; *б* – SiC) и волокон (*в* – $Al_2O_3$; *г* – кварцевые ($SiO_2$))

его внутренней части и тепловому взрыву, в результате чего может произойти расплавление внутренней части плитки. Положение усугубляется тем, что, согласно термодинамическим расчетам и выполненным в ВИАМ экспериментам, в условиях пониженного атмосферного давления, реакции окисления SiC и $Si_3N_4$ сдвигаются в сторону образования SiO в виде газовой фазы вместо $SiO_2$ твердой. В результате пленка $SiO_2$, обычно играющая роль защитного барьера, исчезает и скорость окисления (по сравнению с процессом при атмосферном давлении) резко возрастает. Производство НК SiC и $Si_3N_4$ было организовано в ВИАМ, но широкого практического применения эти НК не получили. На рис. 2 *а, б* приведены микрофотографии НК SiC и $Si_3N_4$.

**Волокна тугоплавких соединений**

Поликристаллические волокна оксида алюминия были выбраны для изготовления плитки ТЗМ из-за их высокой термостойкости. Получали волокна по золь-гель методу [10, 11]. Дефекты, влияющие на термостойкость и прочность волокон, получаемых по золь-гель технологии, это, прежде всего, поры и несовершенство структуры. Поры возникают в основном по следующим причинам: недостаточная дегазация формовочного раствора (ФР); реакция ФР с элементами технологического оборудования при получении волокон; «уход» летучих в процессе обжига сырых волокон; протекающие при обжиге твердофазные реакции и фазовые превращения, сопровождающиеся изменением объема. Первые две причины при отработанной технологии сведены к минимуму и здесь не рассматриваются. Что касается двух последних, то были проведены термогравиметрические исследования как исходных продуктов, так и волокон, которые показали, что все процессы, связанные с газовыделением, протекают в основном до 300°С и полностью завершаются при 600°С, а переход из аморфной структуры в кристаллическую – при температуре до 800°С [11]. Мерой открытой пористости является удельная поверхность, которую замеряли BET-методом (адсорбция азота) [12]. При этом нагрев проводили с той же скоростью, что и при DTA и DTG исследованиях: 100°С/ч, и через каждые 100°С делали замеры. Исследовали волокна со средним диаметром 3 мкм состава 80/20:80% (по массе) $Al_2O_3$+20% (по массе) $SiO_2$, а также состава 90/10. В ряде случаев исследовали волокна стехиометрического муллитового состава (72/28).

Кривые, отражающие изменение удельной поверхности в зависимости от температуры, имеют 2 пика – при 400 и 900°С. Первый пик значительно меньше второго и практически полностью исчезает при ~600°С (для волокон обоих составов), второй пик полностью не исчезает даже при 1200°С. Таким образом, хотя при термообработке бóльшая часть пор из волокон удаляется, незначительная их часть все же остается вплоть до высоких температур [13].

Кристаллическая структура термостойких волокон должна оставаться достаточно мелкозернистой даже после длительных выдержек при высоких температурах. Это может быть обеспечено созданием мелкодисперсной равномерно распределенной двухфазной структуры, где зерна стабильных фаз препятствуют неограниченному росту друг друга. В данном случае это муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и α-$Al_2O_3$.

При изучении тонкой структуры волокон установлено, что коллоидная частица $SiO_2$ (размер ~10–30 нм) сохраняет свою морфологию до 1250°С вплоть до перехода в муллит, которым эта морфология наследуется, при этом диаметр частицы увеличивается в ~1,5 раза. Этот факт, выявленный прямыми наблюдениями в электронном микроскопе (при увеличении ×200 тыс.), очень важен для понимания механизма формирования стабильной структуры. При 1250°С на поверхности аморфной частицы $SiO_2$, находящейся в непосредственном контакте с $Al_2O_3$, были обнаружены экстинкционные контуры, появление которых можно объяснить образованием на ней муллита в виде тонкой кристаллической оболочки в результате твердофазной реакции $Al_2O_3$ с $SiO_2$. Факт начала образования муллита подтверждается также рентгенофазовым анализом и работой W. Wen-Cheng и J. Halloran [14]. В работе [14] указано, что превращению в муллит предшествует инкубационный период – время взаимной диффузии Al и Si и образования зародышей новой фазы. Существование инкубационного периода было установлено и в отечественных исследованиях при получении ПКВ на основе $Al_2O_3$ по золь-гель технологии.

С учетом вышеизложенного, наиболее благоприятный вариант образования стабилизированной структуры заключается в создании пространственного каркаса из муллитовых зерен (рис. 3). Для оценки вероятности этого были проведены расчеты, представленные в работе [13].

Принимая во внимание, что плотная упаковка шаров имеет степень заполнения 74% (объемн.), наиболее подходящим составом для образования пространственного каркаса муллита можно считать 80/20 (20% (по массе) $SiO_2$), при этом остальной объем (26% объемн.) занимает избыточная фаза $Al_2O_3$ (табл. 2).

В случае стехиометрического муллитового состава поры изначально будут занимать объем 26% (объемн.). При содержании $SiO_2$ менее 20% муллитовый каркас не будет сформирован. С учетом полученных результатов была проведена термообработка. Линейная усадка и диспергационная прочность волокон, прошедших такую термообработку, представлены в табл. 3. Как видно, наиболее термостойкие волокна содержат 20% (по массе) $SiO_2$. Исследования показали, что раз-

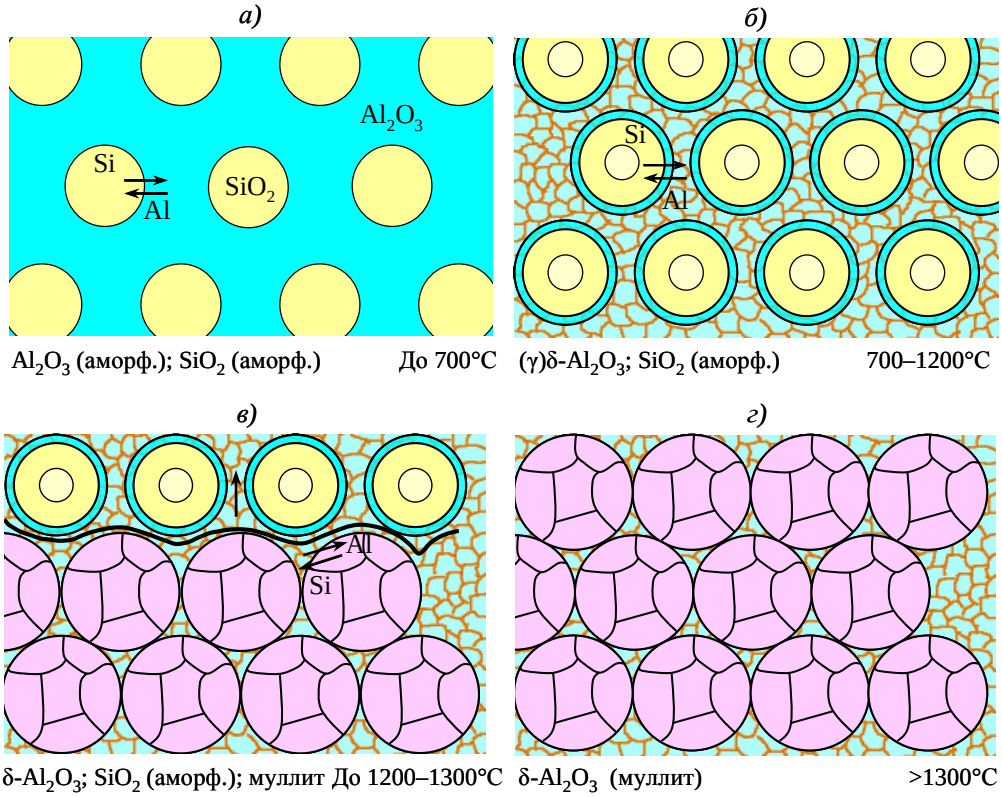


Рис. 3. Механизм формирования структуры в волокнах

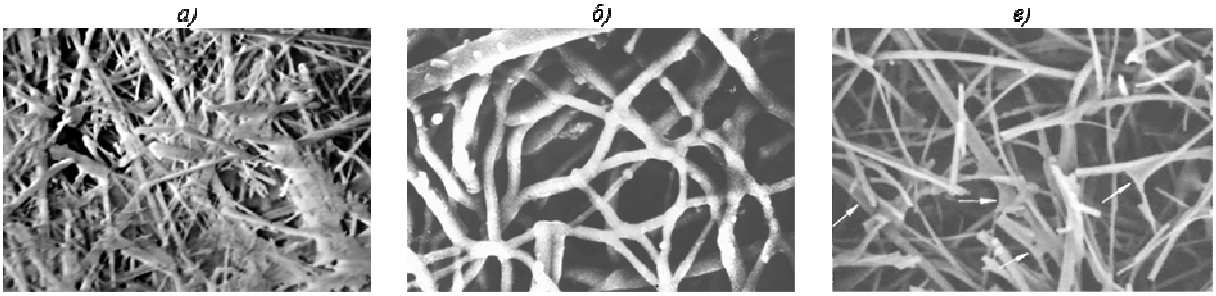


Рис. 4. Микроструктура (×1200) волокнистых теплозащитных материалов (стрелками на «*в*» показаны места контакта волокон, соединенных между собой связующим):
*а* – ВТНК; *б* – ТЗМК-10; *в* – ТЗМК-1700 (СЭМ)

*Таблица 2*

**Объем, занимаемый муллитом и α-$Al_2O_3$, в зависимости от содержания $SiO_2$**

| Фаза | Объем соответствующей фазы, % (объемн.), при содержании $SiO_2$ в волокне в составе муллита, % (по массе) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 28 |
| Муллит | 20 | 38 | 56 | 74 | 100 |
| α-$Al_2O_3$ | 80 | 63 | 44 | 26 | 0 |

*Таблица 3*

**Линейная усадка и диспергационная прочность в зависимости от содержания $SiO_2$**

| Содержание в волокне $SiO_2$, % (по массе) | (*l*/*d*)* | Линейная усадка после 1700°С, 8 ч | Фазовый состав |
|---|---|---|---|
| 5 | 80 | 8,2 | α+муллит |
| 10 | 100 | 8,2 | α+муллит |
| 20 | 100 | 3,6 | α+муллит |
| 28 | 150 | 20,0 | муллит |

* *l*/*d* – диспергационная прочность (замер после обжига и диспергирования волокон; *l* – длина, *d* – диаметр волокна).

мер зерен δ-$A1_2O_3$ составляет 5–15 нм, муллитовых: 20–50 нм. Проверка термостойкости волокон при 1700°С показала наибольшую линейную усадку (20%) у волокон муллитового состава. Усадка, по мнению автора, объясняет разрушение каркаса, состоящего из зерен муллита и межзеренных пор (как уже отмечалось, ~26% объемн.), за счет рекристаллизации зерен муллита. В волокнах других составов пространство между шаровидными зернами муллита заполнено стабилизирующей фазой δ(α)-$A1_2O_3$, поэтому зерна муллита ограничены в росте и усадка имеет меньшие значения. При отсутствии пространственного каркаса муллита (содержание $SiO_2$ менее 20%) рост зерен $A1_2O_3$ при перекристаллизации ограничен тем меньше, чем ниже содержание $SiO_2$ в волокне. Это приводит к большей перестройке структуры, большей усадке и, как следствие, меньшей прочности волокон, чем у волокон состава 80/20 (% по массе).

Основной результат состоит в том, что предложен механизм создания стабилизированной структуры волокон системы $A1_2O_3$–$SiO_2$, заключающийся в формировании пространственного муллитового каркаса, стабилизированного зернами $A1_2O_3$, которые, в свою очередь, стабилизированы вышеупомянутой муллитовой фазой. Основные свойства волокон приведены в табл. 1. К недостаткам волокон следует отнести наличие в них неволокнистых включений и высокий температурный коэффициент линейного расширения.

Однако главным направлением исследований был выбран вариант с использованием кварцевых волокон, который по совокупности теплофизических и механических свойств материала на их основе представлялся наиболее перспективным.

В отечественном варианте в качестве основы плитки было использовано специально созданное во ВНИИСПВ с участием автора супертонкое кварцевое волокно из расплава природного «жильного» кварца, обладающее существенно более высокой термостойкостью [15] (рис. 2, *г*). Так, изготовленные из этого волокна материалы – аналоги Li-900 (без стеклообразующей присадки) – имели за 36 ч при 1250°С линейную усадку не более 2–3%, а высокопрочные варианты (с 1,5% $B_2O_3$), как правило, не более 6–8% за 36 ч. Таким образом, на стадии оснащения «Бурана» вопрос был решен использованием чисто кварцевого материала без введения в него более тугоплавких волокон, что усложнило бы технологию, ухудшило экономические показатели и т. д.

На рис. 4, *б* приведена типичная микроструктура разработанного совместно с НПО «Технология» кварцевого материала [15]. Здесь же приведены структуры ТЗМ на основе НК $Si_3H_4$ (рис. 4, *а*) и на основе волокон $A1_2O_3$ (рис. 4, *в*), характерные для высокой степени спекания в жесткий каркас (реализация такой структуры зависит от состава и способа введения спекающих реагентов). Особое внимание следует обратить на структуру материала на основе кварцевых волокон.

ТЗМ на основе волокон $Al_2O_3$, SiC, $Si_3N_4$ были разработаны в ВИАМ, но практического применения в качестве материала для плитки не получили. Однако они были использованы в качестве функциональных материалов другого назначения на ОК «Буран» [1]. Основные свойства ТЗМ на основе кварцевых волокон, волокон $A1_2O_3$, нитевидных кристаллов $Si_3N_4$ и SiC приведены в табл. 4 и на рис. 5 и 6. На рис. 5 представлены данные по теплопроводности (при $P$=133,3·$10^{-3}$ Па) в сравнении с американским аналогом. Как видно на рис. 5, в вакууме при высоких температурах значения для российских ТЗМ несколько хуже. Это связано главным образом с несколько бóльшим диаметром волокна в конечном отечественном материале. При атмосферном давлении и давлении 133,3 Па значения теплопроводности отечественных материалов и зарубежных аналогов практически идентичны. Как отмечалось выше, и карбид, и нитрид кремния имеют склонность к окислению. Есте-

*Таблица 4*

**Основные свойства теплозащитных материалов на основе нитевидных кристаллов нитрида кремния, кварцевых волокон и волокон оксида алюминия**

| Характеристика | Значения свойств материалов | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ВТНК | ТЗМК-10/2,5 | ТЗМК-25 | ТЗМК-1700 |
| Плотность, г/см$^3$ | 0,15 | 0,15 | 0,25 | 0,25 |
| Рабочая температура, °С | 1600 | 1250 | 1250 | 1700 |
| Прочность при растяжении, МПа | 0,20 | 0,25 | 0,40 | 0,30 |
| Температурный коэффициент линейного расширения: α·$10^6$, $K^{-1}$ | 2,5–3,0 | 0,55 | 0,55 | 6,0–9,0 |
| Теплопроводность l, Вт/(м·К), при $P$=$10^5$ Па при температуре, °С: | | | | |
| 20 | 0,06 | £0,05 | £0,05 | 0,07 |
| 800 | 0,16 | – | – | 0,13 |
| 1700 | – | – | – | 0,42 |
| Линейная усадка, %, после нагрева по режиму: | | | | |
| 1250°С, 36 ч | 0 | 14 | 14 | 0 |
| 1600°С, 24 ч | 3 | – | – | 2 |

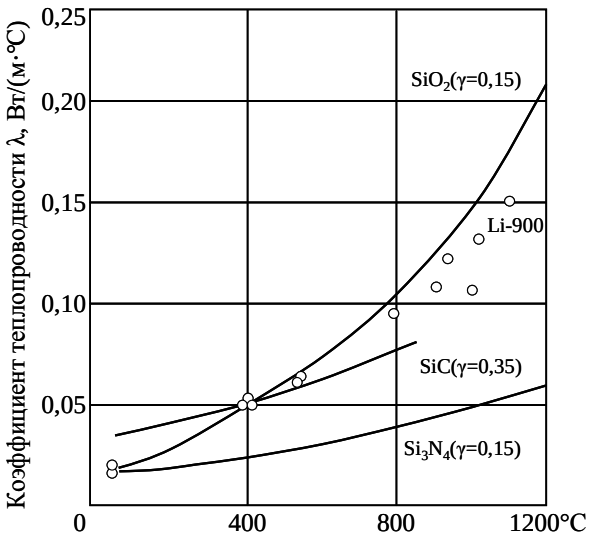


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности кварцевого материала для ОК «Буран», американского аналога Li-900 (○) и материалов на основе нитевидных кристаллов SiC и $Si_3N_4$ (γ – плотность, г/см$^3$)

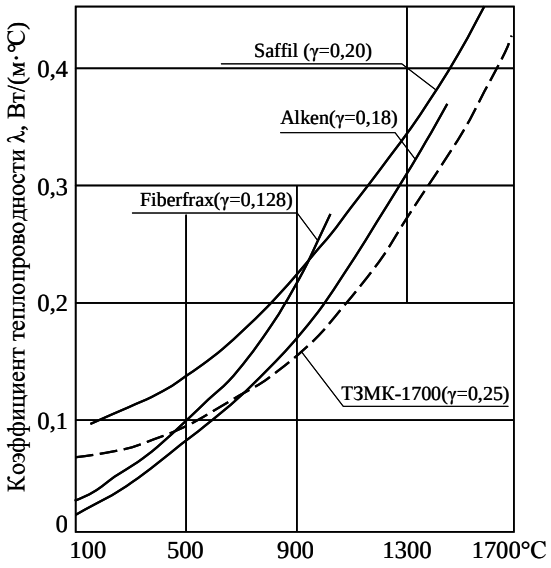


Рис. 6. Температурная зависимость теплопроводности теплоизоляционных материалов (γ – плотность, г/см$^3$) ТЗМК-1700 и зарубежных аналогов на основе волокон Saffil (фирма «JCJ», Великобритания), Denka Alken и Fiberfrax (фирма «Carborundum», США)

ственно, что материал на основе волокон оксида алюминия свободен от этого недостатка (рис. 6), но имеет ограничения по применению из-за большого значения температурного коэффициента линейного расширения и соответственно более низкой термостойкости, особенно по сравнению со свойством материала на основе кварца. Предварительные расчеты ЦАГИ показывают, однако, что при характеристиках, представленных в табл. 4, такой материал мог бы выдержать тепловые нагрузки, характерные для кромок крыла и носового обтекателя аппаратов типа «Буран».

Следует отметить, что разработанный в ВИАМ материал на основе волокон оксида алюминия ТЗМК-1700 обладает заметно меньшей теплопроводностью по сравнению с известными аналогами. Об этом свидетельствуют данные, представленные на рис. 6. Причиной пониженной теплопроводности, как полагает автор, является меньший диаметр волокна, составляющий около 1 мкм.

Советский вариант многоразового космического корабля во многом повторял американский, однако теплозащита существенно отличалась. Самое главное отличие было в типе волокон, из которых изготовлялась плитка.

Американский аналог – это дискретные кремнеземные волокна (химический состав: 96% $SiO_2$ аморфного с примесями, в том числе щелочных и щелочноземельных элементов). Значительная часть примесей подвергалась выщелачиванию, в результате чего волокна обладали заметной пористостью (при остаточном содержании примесей). Основным преимуществом кремнеземных волокон является их низкая стоимость. Основные недостатки – большая усадка при рабочих температурах (1200–1250°С), связанная с вышеупомянутой пористостью, склонность к кристаллизации с образованием – обусловленным наличием следов щелочных и щелочноземельных элементов – крайне нежелательной при термоциклировании фазы α-кристобалита.

В Советском Союзе было принято решение избежать эти проблемы путем использования существенно более дорогого сырья – кварцевых волокон, по химическому составу представлявших собой химически чистый аморфный $SiO_2$, которые, помимо указанных достоинств, были тоньше кремнеземных, что улучшало теплоизолирующие свойства материала.

Проблема заключалась в отсутствии на тот момент отечественных кварцевых волокон, поэтому первые теплозащитные плитки создавались из закупленных во Франции волокон. Параллельно в Зеленограде шло создание отечественного производства дискретных кварцевых волокон на базе «жильного» кварца Кыштымского месторождения на Урале.

Одной из основных технологических проблем, связанных с получением волокнистой плитки из водной пульпы, является флокуляция – неравноплотность волокон в микромасштабе, приводящая к существенному снижению прочности изделия. В ходе исследований, проведенных в лаборатории «Волокна тугоплавких соединений, …», были установлены технологические параметры процесса, позволяющие в значительной мере избежать этого явления.

Следующей задачей, решение которой не терпело отлагательств, было создание связующего,

обеспечивающего спекание волокон в местах их взаимного контакта и равномерно распределенное по всему объему плитки. В решении этого вопроса ведущую роль сыграли специалисты ГНИИХТЭОС, синтезировавшие органическую смолу, которая «транспортировала» спекающую добавку – бор – по телу плитки и осаждалась на пересечении волокон, обеспечивая тем самым равнопрочность по объему плитки. При проведении последующей термообработки изделия смола разлагалась с образованием летучих соединений, а бор способствовал спеканию волокон. Такой способ введения спекающей добавки гарантировал равномерность распределения бора по плитке и позволял избежать его избыточного количества, которое приводило бы к значительной и/или неравномерной усадке материала.

Контроль качества проводился по нескольким параметрам для каждой плитки. Рамки допусков были очень жесткими. Проводили контроль плотности, прочности при сжатии и растяжении, наличия α-кристобалита, величины линейной усадки при 1250°С.

В результате огромного напряжения сил всего коллектива лаборатории «Волокна тугоплавких соединений, …» поставленная перед ней задача – выпуск партии из 100 волокнистых кварцевых плиток за 9 мес – была выполнена.

Дальнейшие работы велись в не менее жестких временных рамках и были направлены на повышение качества материала и внедрение технологии производства волокнистой кварцевой плитки на предприятии НПО «Технология» в Обнинске. Для организации технологического цикла в Обнинске был организован вахтенный метод: специалисты лаборатории, включая женщин, неделями находились вдали от дома. Было много трудностей, но царивший в коллективе энтузиазм помогал справляться с ними.

Кульминацией всех работ был, конечно, запуск «Бурана». Сотрудники ВИАМ с нетерпением ждали результатов послеполетной экспертизы материалов. Результаты превзошли все ожидания. Что касается теплозащиты, из 38800 плиток серьезно повреждены (оплавлены) были только 3, и 4 плитки утеряны [1]. По общему мнению, по качеству плитки советская теплозащита превосходила американскую.

Разработанные волокна тугоплавких соединений, волокнистые высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы нашли в дальнейшем новые применения [16–21].

Получаемый легкий и прочный материал хорошо обрабатывается на обычных станках, что позволяет изготовлять из него детали любой сложной формы. Высокая пористость и жесткий каркас в сочетании с низкой теплопроводностью обеспечили широкое применение его в качестве теплоизоляционных материалов для футеровки высокотемпературных нагревательных печей. Это позволило не только существенно снизить массу и габаритные размеры печей, но и сократить время термообработки изделий.

Эти материалы были использованы в качестве фильтров как для тонкой очистки питьевой воды (мембрану из нитевидных нанокристаллов SiC наносили на микропористую керамическую подложку), так и для очистки агрессивных жидкостей, в частности оксихлорида алюминия – прекурсора оксида алюминия, от механических примесей при производстве волокон.

Большой успех был достигнут при использовании этого материала на линии непрерывной разливки алюминия. Вот уже более двадцати лет на Заволжском моторном заводе в цехе лент и вкладышей на линии «Federal Mogul» используются сменные детали (расходный материал) из «космической плитки». Это – щелевые кристаллизаторы, ванночки (контейнеры) для хранения и транспортирования жидкого сплава на основе алюминия, упругие «затравки», заглушки. Щелевой крупногабаритный кристаллизатор (сборный) был с успехом опробован и на отечественном оборудовании (Ленинградском фольгопрокатном заводе) – процесс разливки металла продолжался непрерывно более суток, пока не закончился весь имеющийся в наличии металл.

Пропитка волокнистых заготовок металлом позволила получить уникальный композиционный материал. Использование его в поршнях автомобильных двигателей за счет снижения теплопроводности их днища (~ на 25%) позволило поднять температуру в камере сгорания примерно на 100°С по сравнению с обычными двигателями, то есть с некомпозиционными поршнями. И, как следствие, повысить мощность и КПД, снизить количество вредных выбросов, уменьшить расход топлива. Дизельные двигатели с композиционным поршнем были разработаны ВИАМ совместно с НИИАТМ (НПО «Автопром-материалы») и применены на КАМАЗе и Заволжском моторном заводе (ЗМЗ).

Разработанные процессы получения волокон и композиционных материалов явились основой создания нового поколения материалов для авиации и космоса: металломатричных композиционных материалов с регулируемыми коэффициентами теплопроводности и теплового расширения для теплоотводящих оснований IGBT-модулей в силовой электронике и преобразовательной технике [22], материалов для сепараторов никель-кадьмиевых щелочных аккумуляторов на основе частично стабилизированных волокон диоксида циркония [23].

ЛИТЕРАТУРА


1. Гофин М.Я. Жаростойкие и теплозащитные конструкции многоразовых аэрокосмических аппаратов. М.: ЗАО ТФ Мир. 2003. 671 с.
2. Silicarensable surface insub. pat. 3.952.083 US; filed 26.12.1973.
3. Leiser D.B., Smith M., Stewart D.A., Goldstein H.E. //Ceram. Eng. And Sci. Proco. 1983. №7–8. P. 551.
4. McCormick M.J. //Advam. Ceram. Mater. 1988. V. 3. №4. P. 317.
5. Sears G.W. //Acta. Met. 1953. V.1. P. 457.
6. Wagner R.S., Ellis W.C. //Appl. Phys. Letters. 1964. V. 4. P. 69.
7. Wagner R.S., Ellis W.C. //Trans. Met. Soc AIME. 1965. V. 233. P. 1053.
8. Грибков В.Н., Силаев В.А., Щетанов Б.В., Уманцев Э.Л., Исайкин А.С. Особенности механизма роста нитевидных кристаллов нитрида кремния //АН СССР Кристаллография. 1971. Т. 16. №5. С. 982–985.
9. Грибков В.Н., Исайкин А.С., Щетанов Б.В., Уманцев Э.Л., Мукасеев А.А. Особенности механизма пар–жидкость–твердая фаза при росте нитевидных кристаллов тугоплавких соединений //АН СССР Физика и химия обработки материалов. 1973. №3. С. 62–67.
10. Грибков В.Н., Щетанов Б.В., Кондратенко А.В. Непрерывные волокна окиси алюминия: методы получения, свойства и применение в композиционных материалах /В сб.: Композиционные материалы. 1984. С. 66–79.
11. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А. Получение, структура и прочность волокон $Al_2O_3$ /Труды Международной конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». М. 2003. С. 194–196.
12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия. 1974. С. 146–155.
13. Щетанов Б.В., Каблов Е.Н., Щеглова Т.М. Механизм формирования стабилизированной структуры в высокотермостойких поликристаллических волокнах системы $Al_2O_3$–$SiO_2$, получаемых по золь-гель технологии /В сб. материалов 24-й Международной конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2004. С. 324–326.
14. Wen-Cheng W., Halloran J.W. Transformation Kinetics of Diphase Alumina-Silicate Gels //J. American Ceram. Soc. 1988. V. 71 (7). P. 581–587.
15. Грибков В.Н., Мизюрина Г.Т., Щетанов Б.В., Ляпин В.В. Возможности волокнистой тепловой защиты /Труды первой Международной авиакосмич. конф. «Человек–Земля–Космос». Т. 5. Материалы и технология производства авиакосмических систем. М.: Военная акад. им. Ф.Э. Дзержинского. 1995. С. 223–231.
16. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Абузин Ю.А., Ивахненко Ю.А. Металлические и керамические композиционные материалы /В сб. материалов Международной науч.-практич. конф. «Современные технологии – ключевое звено в возрождении отечественного авиастроения». Т. 1. Казань. 2008. С. 181–188.
17. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
18. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
19. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Тинякова Е.В., Щеглова Т.М. О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон $Al_2O_3$ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 8–14.
20. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон $\alpha$-$Al_2O_3$ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–18.
21. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. (электронный журнал).
22. Каблов Е.Н., Чибиркин В.В., Вдовин С.М. Изготовление, свойства и применение теплоотводящих оснований из ММКМ Al–SiC в силовой электронике и преобразовательной технике //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 20–22.
23. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А., Семенова Е.В. Волокна диоксида циркония для нового поколения материалов авиации и космоса /В сб. материалов 25-й Международной конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2005. С. 320–323.