

Е.В. Тинякова¹, Д.В. Гращенко¹

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТО-КОРУНДОВЫХ И КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН

Предложено использование в качестве связующих в термостойких теплоизоляционных материалах на основе муллит-корундовых волокон более легкоплавкого волокна SiO_2 , одновременно участвующего в образовании однородного волокнистого каркаса и выступающего в роли связующего.

Ключевые слова: теплоизоляция, волокна, муллит-корунд, кварц.

E.V. Tinyakova¹, D.V. Graschenkov¹

HEAT INSULATING MATERIAL BASED ON MULLITE-CORUNDUM AND QUARTZ FIBERS

The proposal is to use a better melting SiO_2 fiber as a binder for mullite-corundum fiber-based heat resistant thermal insulating substance. The SiO_2 fiber contributes to formation of homogeneous fiber frame and acts as a binder.

Keywords: heat insulation, fibers, mullite-corundum, quartz.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Для достижения прогнозных показателей технологического развития российской экономики в сфере создания новых поколений изделий перспективной техники необходима разработка материалов с широким диапазоном свойств, отвечающих требованиям конкретного потребителя. Для развития новых поколений гиперзвуковой авиации, авиационно-космической и ракетной техники требуется создание теплозащитных материалов, обладающих высокими температурой эксплуатации, механической прочностью, низкой диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями, эрозионной стойкостью при полетах на гиперзвуковых скоростях.

Особое место среди теплоизоляционных материалов занимают различные оксидные керамические композиты, которые могут работать не только при повышенных температурах, но и в агрессивных газовых и жидких средах; кроме того, эти материалы радиопрозрачны. Все это делает их незаменимыми при использовании в авиакосмической технике (космические аппараты многоцелевого использования «Буран» и «Спейс Шаттл»). Волокнистая теплозащита, имея особую структуру порового пространства, отличается более высокими свойствами, чем порошковые структуры.

Легковесные жесткие теплоизоляционные волокнистые материалы представляют собой пространственный каркас из высокотермостойких волокон, в котором поры занимают до 90% объема. Это обстоятельство обеспечивает их преимущественное использование в областях, где критичным параметром является масса теплоизоляции.

Разработкой волокнистых керамических материалов, используемых в качестве теплозащитных, теплоизоляционных и упрочняющих наполнителей композиционных материалов, занимаются многие фирмы ведущих стран мира, в первую очередь специа-

лизирующиеся в области автомобилестроения и авиационной техники, такие как ICI PLC (Imperial Chemical Industries, Великобритания), 3M (Minnesota Mining and Manufacturing Company, США), The Boeing Company (США), Zircar Ceramics Inc. (США), The Carborundum Company (Unifrax) (США), Aerospatiale Societe Nationale Industrielle (Франция), Mitsubishi Corporation (Япония) и др.

Основной проблемой создания жесткого волокнистого пространственного каркаса из волокон является достижение прочного механического соединения этих волокон. Для этого используются различные связующие, назначение которых – наследование волокнистым каркасом целого комплекса характеристик: заданной прочности, низкой величины усадки в области рабочих температур. Исходя из этих требований, связующее должно обладать как минимум прочной адгезионной связью с волокном или образовывать с волокном химическое соединение, близкое к волокну по значениям ТКЛР и теплопроводности.

Основные способы формирования жесткого волокнистого пространственного каркаса основаны на использовании золь-гель метода [1, 2]. При этом в качестве исходных компонентов связующего используются:

– Коллоидные системы: в качестве связующего используются в основном силиказоль и алюмосоль [3–8].

– Металлорганические соединения: в качестве связующего используются металлорганические соединения алюминия [9], кремния [4], а также кремния, алюминия, титана и циркония [10]. Возможно помимо связующего вводить спекающую добавку – порошок бора.

– Смесь коллоидных систем и твердых компонентов: силиказоль, алюмосоль и порошок оксида хрома [11], а также силиказоль и порошок алюминия, магния или кремния [12]. Оксид хрома вводится для снижения линейной усадки получаемого материала.

– Твердые компоненты: в качестве связующего для тугоплавких волокон оксидов алюминия и кремния используется стекловолокно, порошки алюминия, магния или кремния [13].

– Неорганические соли: в качестве связующего для волокон оксида алюминия используется оксихлорид алюминия [14].

На основе вышеперечисленного можно сделать вывод о том, что в качестве основных связующих используются золи, дающие в результате термообработки тугоплавкие оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 и др.). Основным методом формирования жесткого волокнистого каркаса является связывание волокон между собой за счет осуществления «золь-гель» перехода (это относится как к золевым системам, так и к металлорганическим соединениям). Твердофазное связующее используется либо для образования новых соединений с волокнами, либо для образования легкоплавких соединений, склеивающих волокна, а затем при более высокой термообработке за счет диффузионного процесса изменяющих свой состав до отверждения.

Основным недостатком жидкофазных связующих является неизбежный эффект «высаливания» при сушке волокнистых каркасов, т. е. выхода водных растворов на поверхность образца. Для подавления этого явления в материал с жидким связующим вводятся желирующие добавки (аммиак, кремнезоль и т. д.), а также подбираются специальные режимы сушки и термообработки образца. Это значительно усложняет изготовление материала.

В работе предложен механизм получения однородной волокнистой структуры материала из муллито-корундовых волокон – связующее используется в виде волокон. Так как материал, где в качестве связующего используется только кварцевое волокно, имеет недостаточную прочность [15], то для образования прочных связей вводится стеклообразующий компонент – порошок бора аморфного.

На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы SiO_2 – B_2O_3 .

После удаления воды и сушки частицы бора задерживаются на волокнах SiO_2 , в процессе термообработки начиная с 300°C бор окисляется до B_2O_3 , при 438°C между SiO_2 и B_2O_3 (линия эвтектики – см. рис. 1) начинает образовываться жидкая фаза, которая, растекаясь по поверхности муллито-корундовых волокон, собирается в местах их контакта и связывает их.

Связующее в виде волокон в комплексе со стеклообразующим компонентом образует в материале прочные механические связи (рис. 2), при этом после высокотемпературной термообработки фазовый состав материала – муллит ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) + следы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

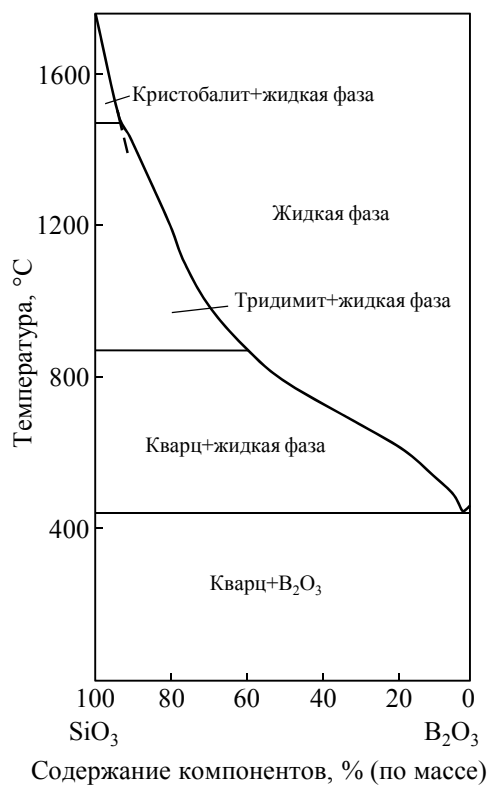


Рис. 1. Диаграмма состояния системы SiO_2 - B_2O_3 [16]

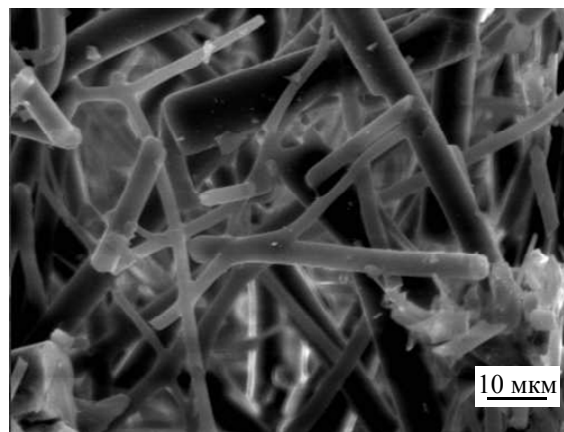


Рис. 2. Микроструктура (СЭМ) теплоизоляционного материала

Получен теплоизоляционный материал с рабочей температурой 1550°C , прочностью 2 МПа при плотности $0,5 \text{ г/см}^3$. Подобрано оптимальное содержание связующего (волокна SiO_2) и стеклообразующего компонента (бора). Введение большего количества связующего вызывает образование кристобалита ($\alpha\text{-SiO}_2$), что приводит к растрескиванию материала и снижает рабочую температуру, материал с меньшим количеством связующего имеет недостаточную прочность.

Таким образом, впервые предложено использование в качестве связующих в термостойких теплоизоляционных материалах на основе муллито-корундовых волокон более легкоплавкого волокна SiO_2 , одновременно участвующего в образовании однородного волокнистого каркаса и выступающего в роли связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rawal Suraj. Metal-matrix Composites for Space //The Minerals, Metals & Materials Society. 2001. №4. P. 14–17.
2. Ульянова Т.М., Титова Л. В., Крутько Н. П. Композиционная керамика из оксида алюминия с волокнистыми компонентами //Стекло и керамика. 2002. №8. С 23–25.

3. High strength light-weight ceramic insulator. Agency for Defense Development: pat. 6444600 US; publ. 03.09.2002.
4. Refractory heat insulating materials. Foseco International Limited, Birmingham: pat. 3976728 US; publ. 24.04.1976.
5. Ceramic fiber insulation material: pat. 6043172 US; publ. 28.03.2000.
6. Process for preparing compressed shape of ceramic fiber: pat. 5858289 US; publ. 12.06.1999.
7. Tandem ceramic compos: pat. 5198282 US; publ. 30.03.1993.
8. Ceramic fiber refractory moldable compositions: pat. 5053362 US; publ 01.10.1991.
9. Metod for preparing a perform for a composite material: pat. 5620511 US; publ. 15.04.1997.
10. Prous ceramic bodies: pat. 4828774 US; publ. 09.05.1989.
11. Process for producing improved ceramic fiber moldings: pat. 4735757 US; publ. 05.04.1988.
12. Refractory heat-insulating materials: pat. 4041199 US; publ. 09.08.1977.
13. Slurry for making ceramic insulation: pat. 5849650 US; publ. 15.12.1998.
14. Смесь для изготовления огнеупорного теплоизоляционного материала: пат. 1564958 Рос. Федерация; опубл. 20.12.1996.
15. Гращенко 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.
- 16.Торопов Н.А., Барзаковский В.С., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Л.: Наука. 1969. С. 61.

REFERENCES LIST

1. Rawal Suraj. Metal-matrix Composites for Space //The Minerals, Metals & Materials Society. 2001. №4. P. 14–17.
2. Ul'janova T.M., Titova L. V., Krut'ko N. P. Kompozicionnaja keramika iz oksida aljuminija s voloknistymi komponentami [Composite ceramics of alumina fiber components] //Steklo i keramika. 2002. №8. S 23–25.
3. High strength light-weight ceramic insulator. Agency for Defense Development: pat. 6444600 US; publ. 03.09.2002.
4. Refractory heat insulating materials. Foseco International Limited, Birmingham: pat. 3976728 US; publ. 24.04.1976.
5. Ceramic fiber insulation material: pat. 6043172 US; publ. 28.03.2000.
6. Process for preparing compressed shape of ceramic fiber: pat. 5858289 US; publ. 12.06.1999.
7. Tandem ceramic compos: pat. 5198282 US; publ. 30.03.1993.
8. Ceramic fiber refractory moldable compositions: pat. 5053362 US; publ 01.10.1991.
9. Metod for preparing a perform for a composite material: pat. 5620511 US; publ. 15.04.1997.
10. Prous ceramic bodies: pat. 4828774 US; publ. 09.05.1989.
11. Process for producing improved ceramic fiber moldings: pat. 4735757 US; publ. 05.04.1988.
12. Refractory heat-insulating materials: pat. 4041199 US; publ. 09.08.1977.
13. Slurry for making ceramic insulation: pat. 5849650 US; publ. 15.12.1998.
14. Smes' dlja izgotovlenija ogneupornogo teploizoljacionnogo materiala [Mixture for the manufacture of refractory heat-insulating material]: pat. 1564958 Ros. Federacija; opubl. 20.12.1996.
15. Grashhenkov D.V., Shhetanov B.V., Tinjakova E.V., Shheglova T.M. O vozmozhnosti ispol'zovanija kvarcevogo volokna v kachestve svjazujushhego pri poluchenii legkovesnogo teplozashhitnogo materiala na osnove volokon Al_2O_3 [The possibility of using a silica fiber as a binder in the preparation of a lightweight heat-fiber-based material Al_2O_3] //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 8–14.
- 16.Торопов Н.А., Барзаковский В.С., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состоjаниj силикатных систем [State diagrams of silicate systems]: Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Л.: Наука. 1969. С. 61.