



Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский  
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные  
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**Всероссийская научно-техническая конференция  
«Современные высокотемпературные волокнистые  
теплозвукоизоляционные материалы»**

материалы конференции

07 декабря 2017 г.

Электронное издание

**Москва**

**2017**

УДК 666.7

ББК 30.37 + 35.738

C56

*Редакционная коллегия:*

А.В. Истомин, к.т.н., старший научный сотрудник ФГУП «ВИАМ»;  
Н.В. Бучилин, к.т.н., начальник сектора ФГУП «ВИАМ»; Е.А. Шеин, к.т.н.,  
главный специалист ФГУП «ВИАМ»; М.С. Закржевская, инженер 2-й  
категории ФГУП «ВИАМ».

**Современные высокотемпературные волокнистые  
C56 теплозвукоизоляционные материалы:** материалы Всероссийской  
научно-технической конференции (г. Москва, 07 дек. 2017 г.),  
[Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2017. – 133 с. –  
ISBN 978-5-905217-19-7. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). –  
Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7;  
Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

В сборнике представлены доклады в области разработки  
теплозащитных, теплозвукоизоляционных, шумопоглощающих и  
уплотнительных материалов, а также их модифицированием для конкретного  
практического применения в авиационной и космической отрасли.

УДК 666.7

ББК 30.37 + 35.738

ISBN 978-5-905217-19-7

© ФГУП «ВИАМ», 2017

## **Организационный комитет**

### **Председатель:**

Д.В. Гращенков – к.т.н., заместитель генерального директора по неметаллическим материалам ФГУП «ВИАМ».

### **Заместители председателя:**

Ю.А. Ивахненко – к.т.н., начальник лаборатории «Волокна тугоплавких соединений, волокнистые высокотемпературные теплоизоляционные, теплозащитные и керамические композиционные материалы» ФГУП «ВИАМ».

### **Члены организационного комитета:**

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления ФГУП «ВИАМ»;

Д.Ю. Буколов – начальник управления ФГУП «ВИАМ»;

А.А. Каньгин – начальник управления ФГУП «ВИАМ»;

В.Г. Дворяшин – заместитель начальника управления ФГУП «ВИАМ»;

В.П. Аржевитов – начальник отдела ФГУП «ВИАМ»;

А.В. Королев – зам. Начальника лаборатории ФГУП «ВИАМ»;

А.С. Беспалов – инженер 2-й категории ФГУП «ВИАМ»;

М.Н. Москвитин – начальник сектора ФГУП «ВИАМ»;

Д.А. Браилко – начальник сектора ФГУП «ВИАМ»;

А.В. Бабин – ведущий инженер ФГУП «ВИАМ»;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории ФГУП «ВИАМ»;

И.Ю. Ширяева – инженер по маркетингу 1-й категории ФГУП «ВИАМ»;

И.В. Тарасов – ведущий инженер ФГУП «ВИАМ».

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Прочность теплозащитного материала на основе кварцевых волокон при высоких температурах .....</b>	<b>6</b>
Бабашов В.Г.; Басаргин О.В.; Колышев С.Г.	
<b>Волокна диоксида циркония: получение, свойства и перспектива применения.....</b>	<b>15</b>
Балинова Ю.А.; Люлюкина Г.Ю.	
<b>Получение нитридокремниевой керамики методом горячего прессования .....</b>	<b>31</b>
Беляченков И.О.; Щеголева Н.Е.; Чайникова А.С.; Голубев Н.В.	
<b>Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологий сверхкритических флюидов.....</b>	<b>41</b>
Беспалов А.С.; Лермонтов С.А.; Сипягина Н.А.; Гращенков Д.В.; Бузник В.М.	
<b>Снижение теплоизолирующей способности волокнистых материалов при воздействии климата и микромицетов.....</b>	<b>59</b>
Лаптев А.Б.; Бобырева Т.В.; Баринов Д.Я.	
<b>Микроволновое спекание – перспективная технология для получения алюмосиликатных теплоизоляционных керамических материалов.....</b>	<b>71</b>
Женжурист И.А.	
<b>Влияние спекающей добавки на синтез, структуру и свойства оксинитрида алюминия .....</b>	<b>83</b>
Забелин Д.А.; Чайникова А.С.; Щеголева Н.Е.; Игнатьева Е.С.; Голубев Н.В.; Качаев А.А.	
<b>Электростатический метод формования ультратонких волокон тугоплавких оксидов .....</b>	<b>93</b>
Истомин А.В.	
<b>Неорганические волокна для высокотемпературных волокнистых материалов.....</b>	<b>99</b>

Косолапов Д.В.; Сидоров Д.В.

**Получение высокоплотной керамики на основе карбида кремния с использованием методов механохимической активации и искрового плазменного спекания..... 106**

Модин С.Ю.; Попова Н.А.; Лебедева Ю.Е.; Чайникова А.С.; Лемешев Д.О.

**Высокотемпературные теплоизоляционные, теплозащитные и уплотнительные материалы..... 118**

Шавнев А.А.

**Теплозвукоизоляционный материал, звукоизолирующие свойства, частотный диапазон, температура эксплуатации ..... 126**

Шульдешов Е.М.; Краев И.Д.

## **Прочность теплозащитного материала на основе кварцевых волокон при высоких температурах**

Бабашов В.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.; Басаргин О.В.<sup>1</sup>; Колышев С.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Работа посвящена исследованию изменения предела прочности при сжатии волокнистого жесткого теплозащитного материала на основе кварцевых волокон и предваряет собой серию работ по исследованию высокотемпературной прочности волокнистых материалов разного состава.*

### ***Ключевые слова:***

*теплоизоляционный материал, прочность, высокая температура.*

### **Основная часть**

Жесткие плиточные теплозащитные и теплоизоляционные материалы на основе волокон тугоплавких оксидов находят широкое применение в современной технике. И в настоящее время все большой интерес вызывают не только функциональные (теплоизоляционные) свойства материалов, но и их конструкционные свойства. Мой доклад посвящен первым прикладным работам по изучению изменений прочностных свойств материалов при высоких температурах.

Интерес к данной проблеме вызван так же недостатком сведений по данному вопросу, в том числе по наиболее часто используемым материалам на основе кварцевых и муллитокорундовых волокон.

Объектом исследований являются волокнистые теплозащитные материалы: материал марки ТЗМК-25 на основе волокон кварца, материал ВТИ-17 на основе муллитокорундовых волокон и теплозащитные композиционные материалы ВМК-5 и ВМК-6 на основе муллитокорундовых волокон.

Целью исследования была предварительная оценка поведения материала при испытаниях на сжатие при высоких температурах (вплоть до температуры 1500°C).

Исследования проведены на разрывной машине «INSTRON 5882» оборудованной высокотемпературной печью и оснасткой, изготовленной из карбида кремния; электронная микроскопия выполнена на сканирующем микроскопе «Hitachi S 405A», рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3М».

Материал ТЗМК-25, изготовленный из волокон оксида кремния, имеет рабочую температуру 1200°C при плотности 250–300 кг/м<sup>3</sup>, температура спекания материала составляет 1100–1150°C. Определение прочности при 10% и 20% деформации сжатия материала типа ТЗМК-25 проводили при 24, 900, 1050, 1125, 1200°C. Нагрев проводили со скоростью 10°C/мин, перед началом нагрева образец устанавливали внутри печи согласно схеме, приведенной в руководстве к установке. Нагружение производили со скоростью 2 мм/мин. Образцы, испытанные на высокотемпературной оснастке при комнатной температуре, показали среднее значение предела прочности при сжатии 1,46 МПа. Кривые нагрузка-деформация можно разбить на 3 участка с приблизительно одинаковым наклоном, последний из которых близок к насыщению (Рис 1).

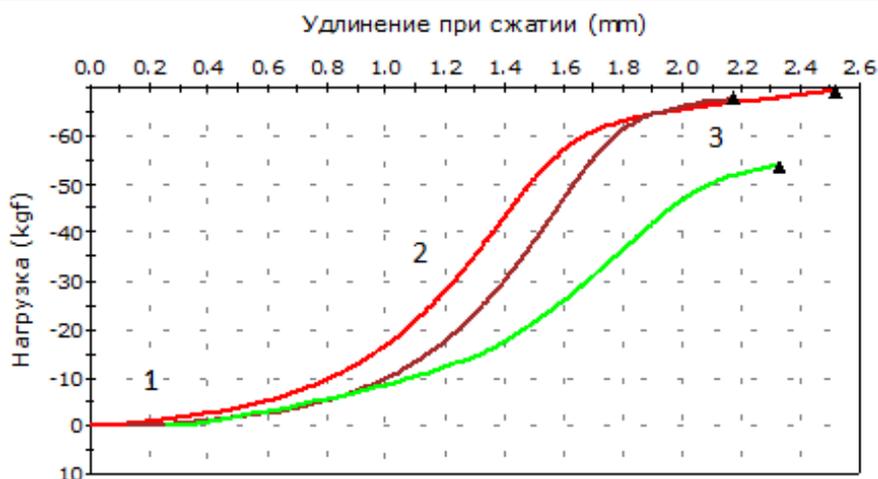


Рис. 1 – Поведение материала под нагрузкой при комнатной температуре: 1 – выборка неровностей, 2 – упругая область, 3 – смятие волокон (область пластической деформации)

В экспериментах, проведенных при температуре 900°C (10% деформация), получены приблизительно такие же значения прочности, как и при комнатной температуре (таблица 1).

Таблица 1

Результаты испытаний образцов материала ТЗМК-25 на предел прочности при сжатии

T°C	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{10\%}$ , МПа	$\sigma_{20\%}$ , МПа	$\Delta h/h$ , %
24	-	1,46	-	-
900	0,26	1,86	-	1,5 (10%)
1050	0,256	0,59	-	4,8(10%)
	0,254	-	0,84	16,6(20%)
1125	0,256	0,24	-	19,9(20%)
	0,261	-	0,345	18,4(20%)
1200	0,255	0,042	-	14,65 (10%)
	0,257	-	0,06	23 (20%)

Однако характер кривой нагрузка-деформация существенно отличается от зависимости, полученной при комнатной температуре: кривая имеет, только два участка, отличающихся между собой наклоном, при этом кривизна их совершенно иная, чем при комнатной температуре (Рис. 2).

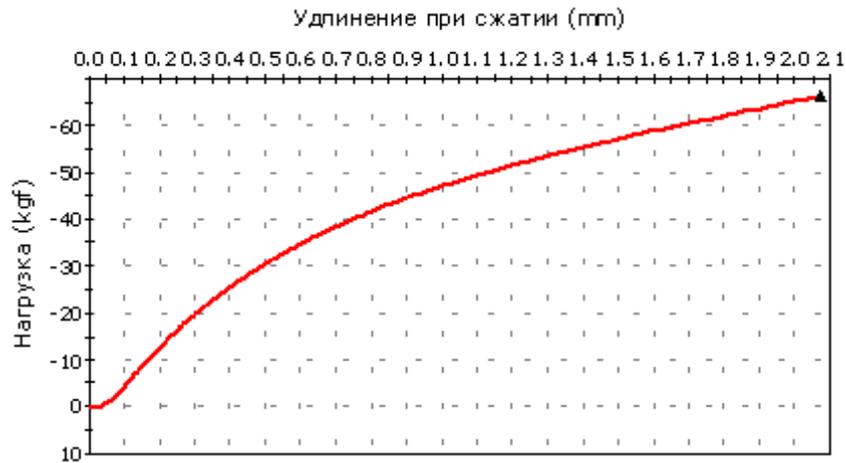
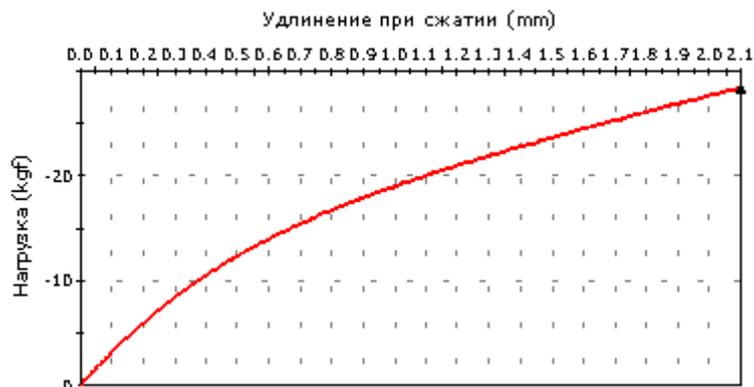


Рис. 2 – Кривая деформации под нагрузкой при температуре 900°C

Для одного из образцов после испытаний при 900°C была определена остаточная деформация, составившая 1.5%, то есть в процессе нагружения имели место и упругая и пластическая составляющие.

Испытания, проведенные при 1050°C, показали средний уровень предела прочности 0,59 МПа при 10% деформации и 0,84 МПа при 20%, при этом выхода на насыщение нет ни в одном случае. Остаточная деформация после 10% деформации составила 4.8%, после 20% – 16.6%, то есть по сравнению с испытаниями при 900°C доля упругой составляющей снизилась, при этом доля пластической увеличивается при возрастании степени деформации (Рис. 3).

а)



б)

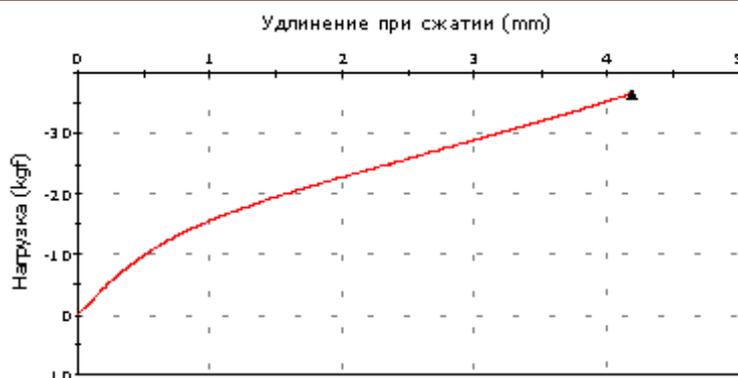


Рис. 3 – Кривая нагрузка –удлинение образцов ТЗМК-25 при температуре 1125°C  
а) при 10% деформации б) при 20% деформации

При 1125°C предел прочности образца материала составил в среднем 0,24 МПа в испытаниях при 10% деформации и 0,345 МПа – при 20%. Как и при 900 и 1050°C, кривая имеет два участка с разным наклоном, однако, перегиб между ними более четкий. Уровень остаточной деформации при 20% – 19,3 %, то есть, во-первых, остаточная деформация увеличивается с температурой, что естественно, и, во-вторых, даже при 1125°C имеется, хоть и незначительная, упругая составляющая (Рис. 4).

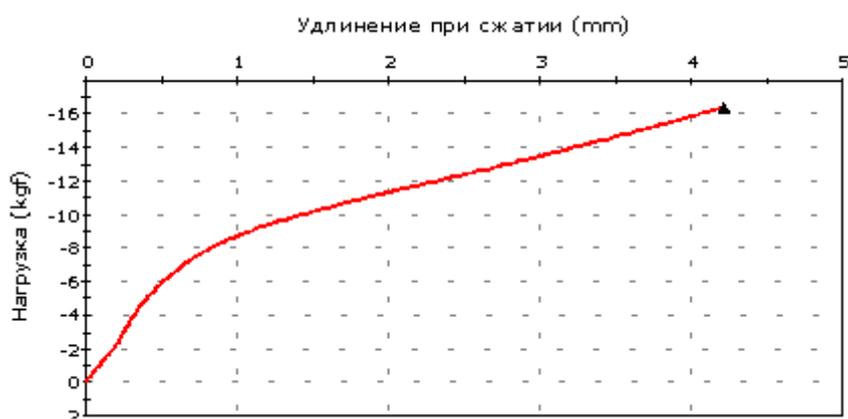


Рис. 4 – Кривая нагрузка –удлинение образцов ТЗМК-25 при температуре 1125°C  
при 20% деформации

Прочность, полученная в ходе испытаний материала при 1200°C, составила 0,04–0,05 МПа, остаточная деформация – 13 и 16% при 10% заданной деформации. В одном эксперименте к концу испытания проявилась тенденция к увеличению наклона кривой нагрузка-деформация (выход на третий участок), поэтому был проведен дополнительный эксперимент с 20%

деформацией, в котором явно видно 3 участка на этой зависимости. В отличие от кривой, полученной при комнатной температуре, на третьем участке наблюдается, не замедление, а, наоборот, ускорение возрастания нагрузки. Это, по-видимому, связано с существенным снижением доли пор и переходом к деформации квазисплошного вязкого материала. В этом эксперименте прочность образца составила 0.06 МПа, при 23% остаточной деформации (Рис.5).

Вероятно также, что превышение значений остаточной деформации над заданным в ходе нагружения уровнем, связано с усадкой материала под действием сил поверхностного натяжения в размягченном материале.

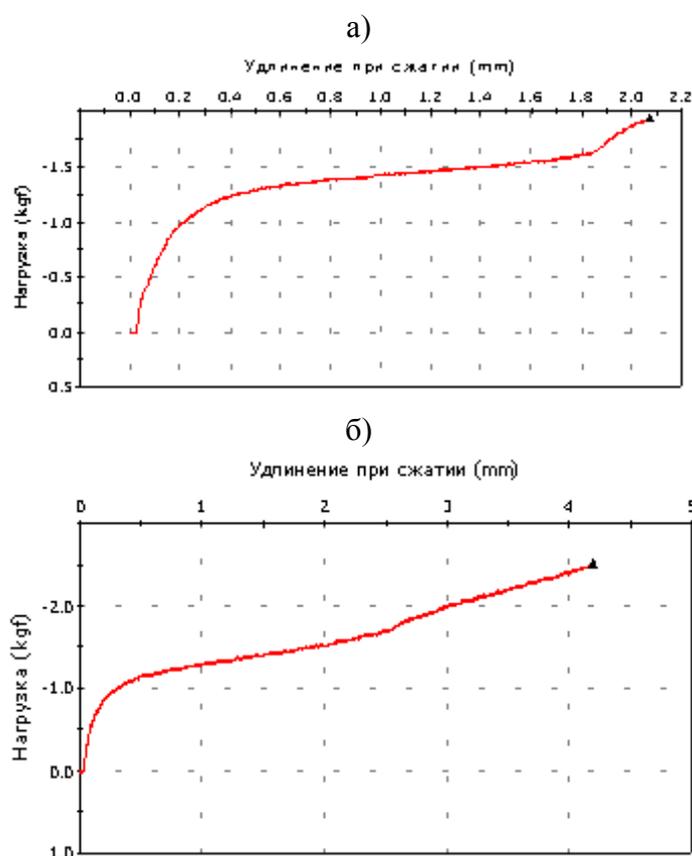


Рис. 5 – Деформация под нагрузкой образцов ТЗМК-25 а) при 10% деформации, б) при 20% деформации

По результатам испытаний была построена зависимость прочности материала типа ТЗМК 25 (кварцевые волокна) от температуры испытаний, (Рис. 6).

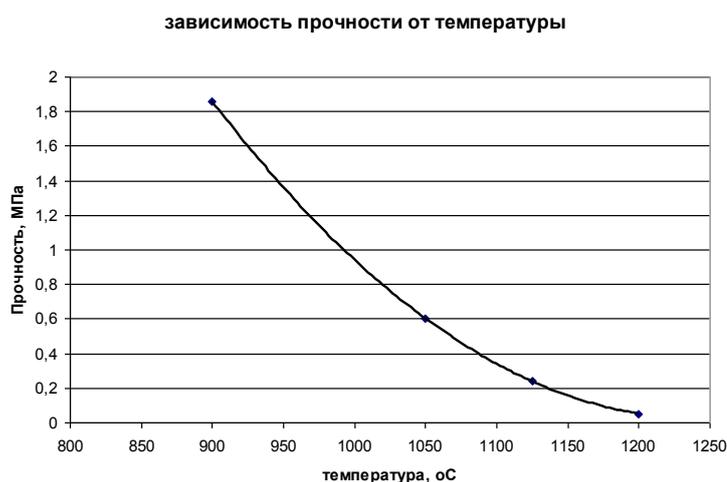


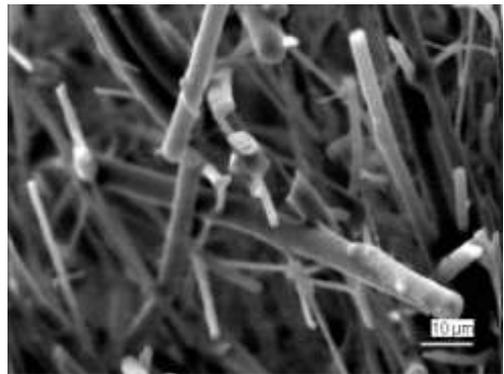
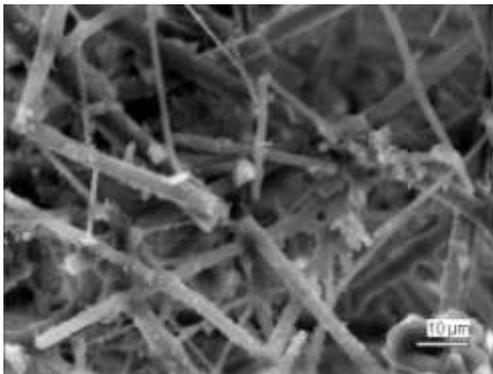
Рис. 6 – Зависимость прочности при сжатии от температуры

Микроструктура материала после испытаний представлена на рисунке 7.

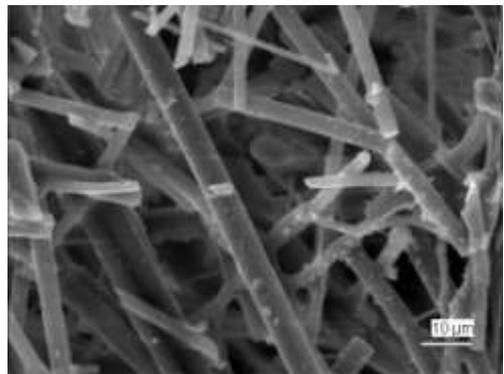
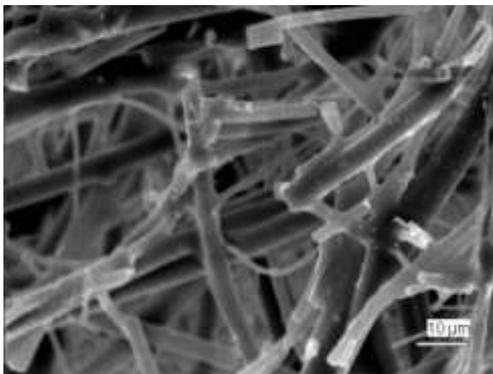
На фотографиях образцов, испытанных при 1200°С, видны признаки оплавления, размягчения и деформации вследствие дилатометрического размягчения кварцевых волокон и их деформации под нагрузкой при разных температурах.

На остальных фотографиях волокна при температурах 1050–1125°С в основном, более прямые и ровные, хотя везде хорошо заметно спекание, прошедшее на этапе изготовления материала.

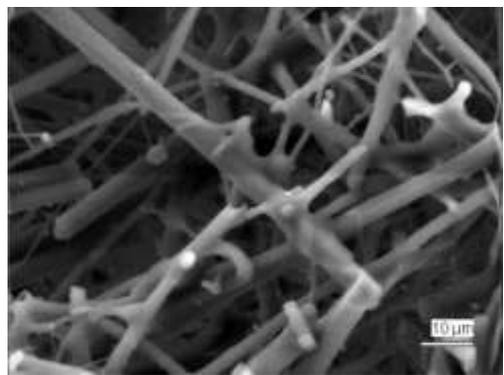
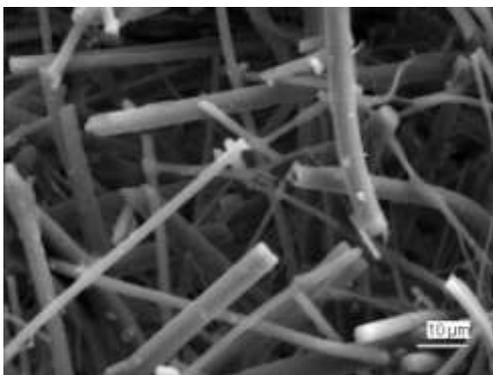
(а) 10% сжатие при 20°C



(б) 10% сжатие 900°C



(в) 10% сжатие, 1050°C



(д) 10% сжатие 1200°C

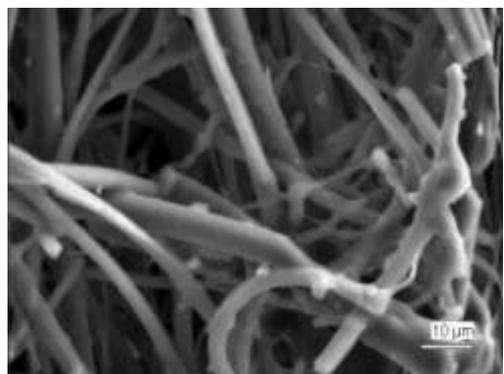
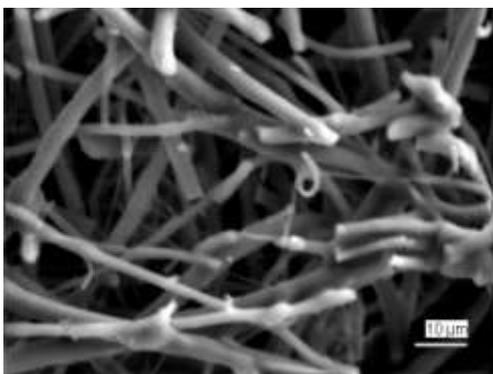


Рис. 7 – Структура поверхности образца после проведения испытаний на прочность

### **Заключение**

Исследовалось поведение материала марки ТЗМК-25 на основе кварцевых волокон с плотностью 250–260 кг/м<sup>3</sup> при испытании на сжатие в температурном интервале от 24 до 1200°С. В ходе испытаний был определен характер кривой деформации при разных температурах и установлено наличие упругой составляющей до температуры 1125°С. Упругая деформация видимо, вызвана упругой деформацией извитых керамических волокон до момента их разрушения. Построен график зависимости предела прочности при сжатии от температуры. Установлено, что при температуре 1200°С прочность падает более чем в 10 раз, асимптотически приближаясь к нулю, что, видимо, связано с процессами размягчения и плавления кварца.

Авторы доклада выражают благодарность Щегловой Т.М. за неоценимую помощь в проведении работы и подготовке доклада.

## **Волокна диоксида циркония: получение, свойства и перспектива применения**

Балинова Ю.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Люлюкина Г.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

### **Аннотация:**

*Разработка новых конструкций высокоэнергетических агрегатов машиностроения актуализирует вопросы производства теплозащитных и теплоизоляционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами, особенно при работе в условиях высоких температур. На современном этапе технологического развития широкое распространение получили теплозащитные материалы на основе оксидов алюминия и кремния, работоспособные до 1700°C [1–6]. Волокна оксида циркония, обладающие более высокой тугоплавкостью, пока не получили широкого производственного освоения и являются перспективным материалом. Настоящая работа посвящена способу получению волокон оксида циркония, позволяющего освоить опытное производство. Представлены свойства волокон: средний диаметр, фазовый состав, морфология поверхности. Рассмотрен вопрос эволюции тонкой структуры при термическом воздействии. Представлены материалы, получаемые на основе волокон оксида циркония, и их применение.*

### **Ключевые слова:**

*волокна, оксид циркония, теплоизоляционный материал, температура, золь-гель метод.*

## 1. Введение

Теплозащитные и теплоизоляционные материалы на основе оксидных волокон используют для обеспечения работоспособности теплонагруженных агрегатов в авиационной, космической, металлургической, энергетической и прочих отраслях промышленности [1–4]. Способность теплоизоляционного материала работать при высоких температурах определяется, в первую очередь, термостойкостью волокна, из которого он выполнен. Среди тугоплавких оксидов особое место занимает оксид циркония благодаря значительно более высокой температуре плавления и низкому значению коэффициента теплопроводности (Таблица 1).

Таблица 1

Свойства тугоплавких оксидов [8, 9]

Наименование волокон	Температура плавления, °С	Плотность вещества, кг/м <sup>3</sup>	Теплопроводность оксидов при 1500 °С, Вт/м*К
кварцевое волокно SiO <sub>2</sub>	~ 1700°С	2500	7,0
муллит-корундовые волокна Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	~ 1850°С	3400	-
волокно оксида алюминия Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 2050°С	3900	5,6
волокно оксида циркония ZrO <sub>2</sub>	~ 2700°С	6000	1,8

Существуют два принципиально разных метода получения волокна оксида циркония. Первый метод, разработанный и запатентованный компанией Zircar Zirconia, Inc, называемый «Zircar Process» [9, 10], заключается в пропитке органической полимерной ткани смесью соединений циркония и одного из металлов-стабилизаторов, с последующим обжигом в кислородной среде для удаления органической составляющей и превращения соединений металлов в оксиды. Используя этот метод компания выпускает волокна частично стабилизированного оксида циркония, высокотемпературный текстиль, нетканые материалы, керамические

материалы, композиционные материалы конструкционного и функционального (теплозащитного) назначения. Диаметр волокон Zircar составляет  $6 \div 10$  мкм, при этом волокна могут быть различной длины. Характерной особенностью волокон является их высокая пористость и неровная ребристая поверхность. Такой способ позволяет недорого получать изделия из оксида циркония в той же текстильной форме, в которой был взят исходный органический материал. Существенным недостатком такой продукции является её хрупкость, вследствие пористости и неоднородности поверхности.

Вторым методом получения волокон оксида циркония является золь-гель метод [11 –16]. Он заключается в формовании волокна из раствора органического полимера, содержащего прекурсоры оксида циркония и оксидов-стабилизаторов в виде солей либо золь, с последующим обжигом для превращения прекурсоров в оксиды. Метод позволяет получать дискретные волокна с диаметром менее 2 мкм способом аэродинамического распыления и непрерывные волокна с диаметром  $6 \div 15$  мкм методом экструзии. Новым перспективным ответвлением золь-гель технологии изготовления оксидных волокон, в том числе оксида циркония, является метод формования под действием электрического поля [17–23]. Метод позволяет получать нановолокна и полые волокна с диаметром до 100 нм.

Не смотря на то, что золь-гель метод позволяет получать волокна  $ZrO_2$  значительно более высокого качества, метод до сих пор не получил серьезного промышленного освоения по причине специфики химических свойств соединений циркония. Пригодные для получения волокон соединения циркония, нестабильны во времени и склонны к быстрой потере волокнообразующих свойств.

Научным коллективом ФГУП ВИАМ была решена проблема высокой реакционной способности волокнообразующих растворов, и сегодня мы имеем возможность производить волокна оксида циркония золь-гель методом.

## **2. Методы исследования**

Распределение волокон по диаметру и морфологию поверхности материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi S-405A с программным обеспечением для точного измерения расстояний. Программное обеспечение позволяет определять диаметр волокон с точностью до 0,1 мкм.

Тонкую структуру волокон исследовали порошковым методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi H-800 при ускоряющем напряжении до 200 кВ, измерение размера зерен проводили при помощи специализированного программного обеспечения.

Идентификацию фазового состава волокон осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с излучением медного катода  $K\alpha$ , в интервале углов  $2\theta$  от 20 до 70 градусов с шагом сканирования 0,05 градусов.

Линейную усадку образцов материалов определяли в условиях всестороннего нагрева при температуре  $\geq 1700^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Максимальная температура эксперимента определялась предельно допустимым температурным интервалом взаимодействия керамической оснастки, на которую помещали образец, и непосредственно образца.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.3 «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» [1].

## **3. Результаты и их обсуждение**

### **Получение волокон оксида циркония и их свойства**

Формование волокон осуществляют из вязких растворов прекурсоров оксида циркония и иттрия методом аэродинамического распыления по отработанным скоростным режимам подачи раствора и воздуха. В зависимости от режимов формования можно получать волокна со средним диаметром от 0,6 до 1,8 мкм. В условиях правильно подобранных соотношений скоростей подачи раствора и воздуха удастся добиться

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы

мономодального распределения волокон по диаметру, при этом гистограмма распределения близка к кривой распределения Гаусса. (Рис. 1а) Количество неволокнистых включений в волокнах составляет  $3 \div 5$  %мас. На рисунке 1 б представлен внешний вид волокон оксида циркония.



Рис. 1 – Волокна оксида циркония: (а) – гистограмма распределения волокон по диаметру; (б) – внешний вид волокон

Исследование структурных особенностей волокон методами электронной микроскопии показывает, что поверхность волокон гладкая. Как правило, волокна имеют круглую форму сечения, однако могут встречаться волокна овальной формы сечения или в виде «боба» (Рисунок 2а). Искажение формы волокон связано с релаксацией напряжений в растворах при формовании. Тонкая структура волокон является поликристаллической и представлена мелкими кристаллитами, диаметром значительно менее 100 нм (Рисунок 2б), хаотично ориентированными друг относительно друга и дающими чёткие непрерывные концентрические окружности в результате дифракции электронов (Рис. 2в). Такая дифракционная картина доказывает наноразмерную зернистую структуру получаемых волокон [24]. Ориентировочный размер кристаллитов по данным ПЭМ составляет  $15 \div 37$  нм. При исследовании тонкой структуры методом ПЭМ в поле объекта наблюдается появление целых, не разрушенных волокон (Рис. 2б), что говорит об их высокой прочности. Изучение морфологии боковой и торцевой поверхности показывает, что структура волокон плотная и однородная по сравнению с образцами волокон Zircar (Рис.2 в,г).

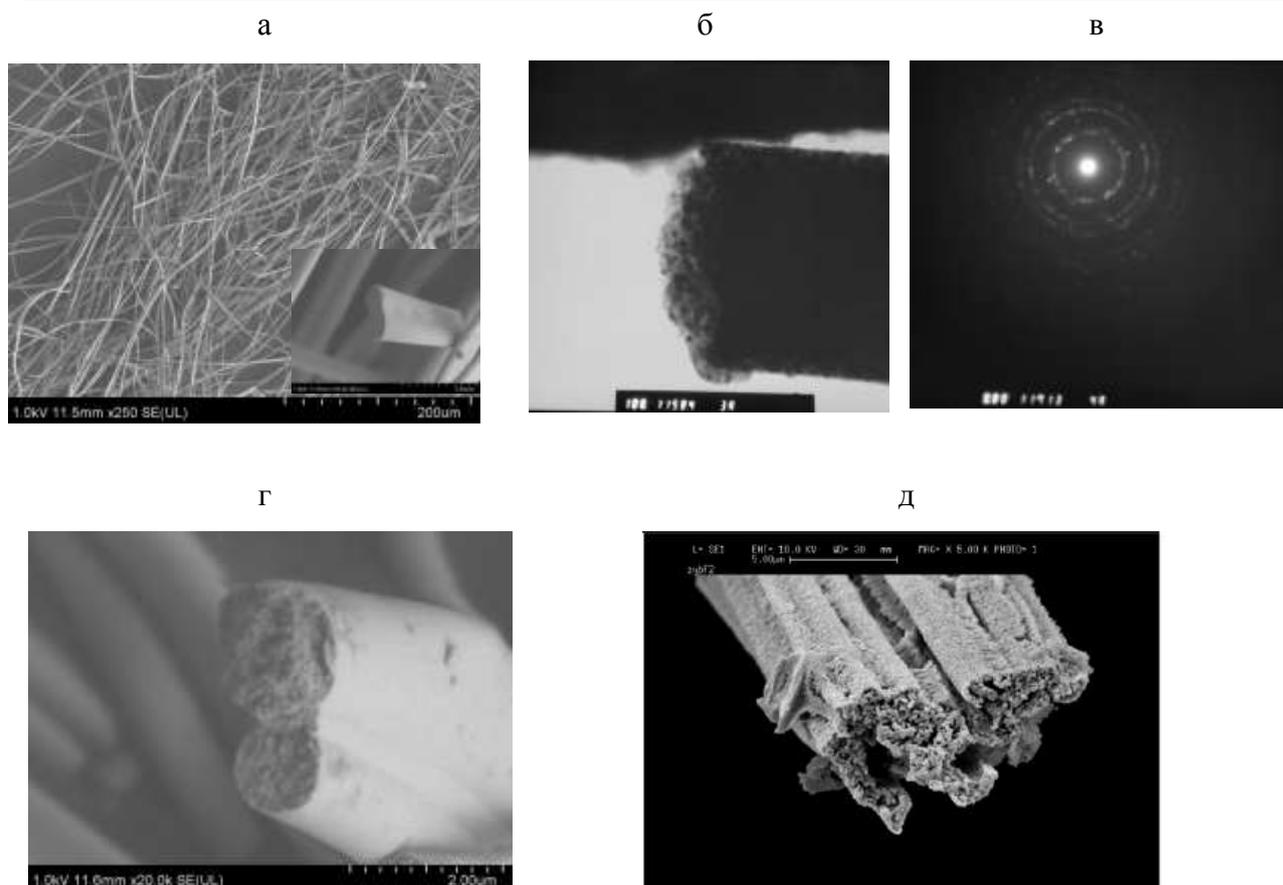


Рис. 2 – Морфология и тонкая структура волокон оксида циркония: а – внешний вид (СЭМ); б – тонкая структура (ПЭМ); в – электронограмма (ПЭМ); г – морфология волокон ВИАМ; г – морфология волокон Zircar

Рентгенофазовый анализ показал, что единственной фазой волокон в количестве, превышающем предел чувствительности метода, является оксид циркония в тетрагональной модификации ( $t\text{-ZrO}_2$ ). Расчёт размера кристаллита по данным рентгено-фазового анализа показал, что средний размер зёрен фазы  $t\text{-ZrO}_2$  составляет 20 нм, что удовлетворительно совпадает с данными ПЭМ (в пределах точности метода).

В процессе нагрева происходят процессы роста зерен и спекания. Для консолидации структуры материалов и оценки применения волокон при температурах выше температуры обжига, важно владеть информацией, как протекают процессы роста зерен и спекания в волокнах.

Для определения динамики роста зерен волокна обжигали при температурах от 900 до 1750°C, соблюдая одинаковую кинетику нагрева и остывания. Время выдержки составляло 1 час при каждой температуре

обжига. После термообработки исследовали тонкую структуру волокон с оценкой размера зерен по электронным микрофотографиям. Среднюю величину размера зерен усредняли по результатам исследования 3-х партий волокон. В результате установлено, что кинетика роста зерен в интервале температур от 900°C до 1550°C подчиняется линейному закону. При более высоких температурах зерна не визуализируются.

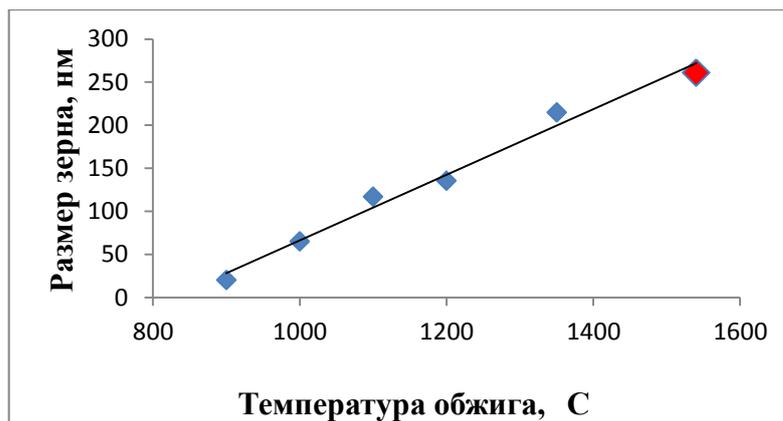


Рис. 3 – Зависимость размера зерен от температуры термообработки

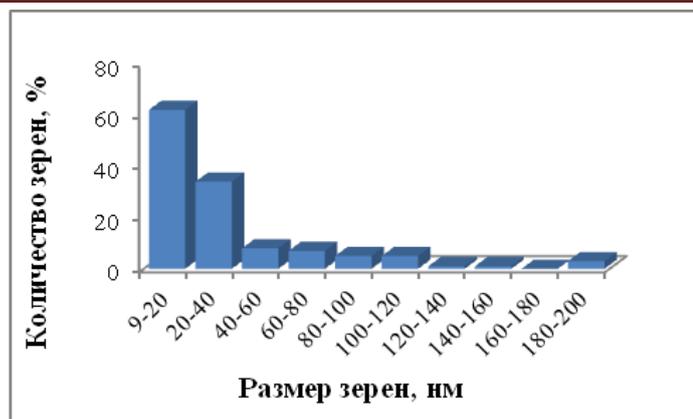
Не смотря на то, что после обжига при температуре 1550°C не удалось получить достаточного количества измерений для достоверной оценки размера зерен, результат измерений удовлетворительно укладывается в линейную зависимость. Причиной малого количества измерений (менее 50) явилась неудовлетворительная визуализация межзеренных границ из-за спекания (Рисунок 4а). Электронограмма волокон, обожженных при температуре 1550°C, представляет собой совокупность отдельных точечных неупорядоченных рефлексов и свидетельствует о наличие разориентированных друг относительно друга кристаллитов субмикронного размера. Упорядоченные рефлексy от крупных кристаллов встречаются крайне редко (Рисунок 4б). При температуре 1750 °C межзеренные границы не визуализируются. На электронограммах появляются упорядоченные рефлексy, свидетельствующие о наличие крупных кристаллитов в поле электронного пучка.



Рис. 4 – Тонкая структура волокон после обжига при 1550°C,  
а – изображение тонкой структуры, б – электронограмма

Из приведенных исследований тонкой структуры показано, что волокна оксида циркония спекаются при сравнительно низких температурах с умеренной кинетикой роста зерен. Полученные результаты имеют важное значение для получения материалов на основе этого типа волокон.

Для понимания влияния условий нагрева и охлаждения на изменение тонкой структуры, волокна помещали в предварительно нагретую до 1350°C печь, выдерживали при указанной температуре в течение 1 часа, после чего извлекали из печи и исследовали тонкую структуру. Установлено, что в условиях резкого изменения температур, структура не успевает столь значительно трансформироваться, как в условиях постепенного нагрева и охлаждения. Полученный размер кристаллитов сопоставим с размером кристаллитов в волокнах до термического воздействия (Рис. 5) и имеют на порядок более низкое значение по сравнению с кристаллитами волокон в условиях постепенного нагрева. В процессе термоудара не происходит ни изменения морфологии поверхности ни охрупчивания волокон.

Рис. 5 – Гистограмма распределения зерен  $ZrO_2$  по размерам

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что эксплуатация в условиях резкой смены температур для волокон оксида циркония является более предпочтительной. Тем не менее, нельзя однозначно экстраполировать это свойство на волокнистые материалы, в особенности, которые имеют жесткую структуру.

#### **Применение волокон оксида циркония и свойства материалов**

Дискретные волокна оксида циркония могут применяться для изготовления жесткой теплозащиты и гибких материалов. Все материалы в настоящее время находятся в стадии разработки.

Среди гибких материалов можно выделить значимые две группы: гибкие волокнистые маты и бумаги, а также уплотнительные шнуры. Линейная плотность полученных к настоящему моменту уплотнительных шнуров составляет от 26 до 165 г/м при диаметрах от 10 до 30 мм, линейная температурная усадка составляет  $4\div 5\%$  (при температуре  $1700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч), что обуславливает необходимость запаса изделия по длине при монтаже по месту эксплуатации.

Жесткие и полужесткие волокнистые блоки могут иметь объёмную плотность от 130 до  $1100\text{ кг/м}^3$  в зависимости от технологии получения. Коэффициент теплопроводности данного материала при  $20^\circ\text{C}$  варьируется в пределах от 0,035 до 0,075 Вт/(м·К). Линейная температурная усадка составляет от 3 до 6% в зависимости от плотности материала. На рисунке 5

представлена морфология излома волокнистого блока до и после выдержки при температуре 1750 °С в течение 2 часов.

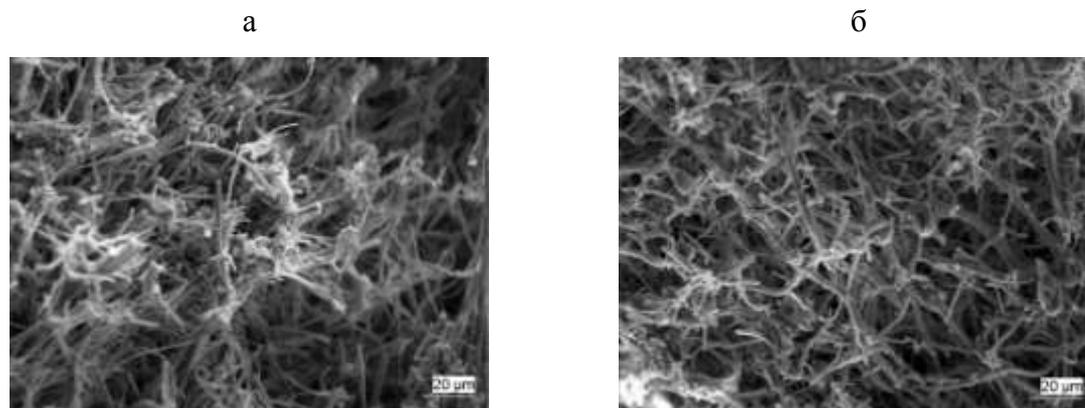


Рис. 6 – морфология поверхности излома образца материала на основе волокон оксида циркония: а – до термообработки, б – после термообработки в течение 1 ч при температуре 1750°С

Из представленных на рисунке 6 а, б фотографий видно, что после обжига в столь жестких условиях волокнистая структура полностью сохраняется, не смотря на рост зерен, а процессы спекания приводят к дополнительной консолидации структуры.

Еще один тип жестких материалов представлен керамическими пористыми композиционными материалами системы «волокна  $ZrO_2-SiO_2$ ». Материалы имеют плотность 1100÷1900 кг/м<sup>3</sup>, пористость 45÷60%, прочность при изгибе (комнатная температура испытаний) композитов лежит в интервале 15÷60 МПа. При увеличении температуры испытаний до 1200°С композиционный материал упрочняется, прочность при изгибе может увеличиваться от 100% до 300% относительно прочности при комнатной температуре. Термостойкость композита составляет не менее 1650°С.

Композиционная система «волокна  $ZrO_2-SiO_2$ » проявляет пластичность при температурах выше 1000°С. При температуре 1200°С наблюдается переход реологии материала от твердого тела к жидкости без изменения агрегатного состояния веществ. Деформация материала развивается мгновенно и достигает нескольких миллиметров. Пластичность позволяет быстро и с высокой точностью формовать из материала изделия сложной геометрии.

Сочетание свойств позволяет применять данную композиционную систему для изготовления функциональных теплозащитных материалов, работающих в высокоскоростном потоке и конструкционных материалов для малонагруженных узлов.

На рисунке 7 представлен спектр материалов теплоизоляционного назначения, которые можно получать из дискретных волокон оксида циркония.

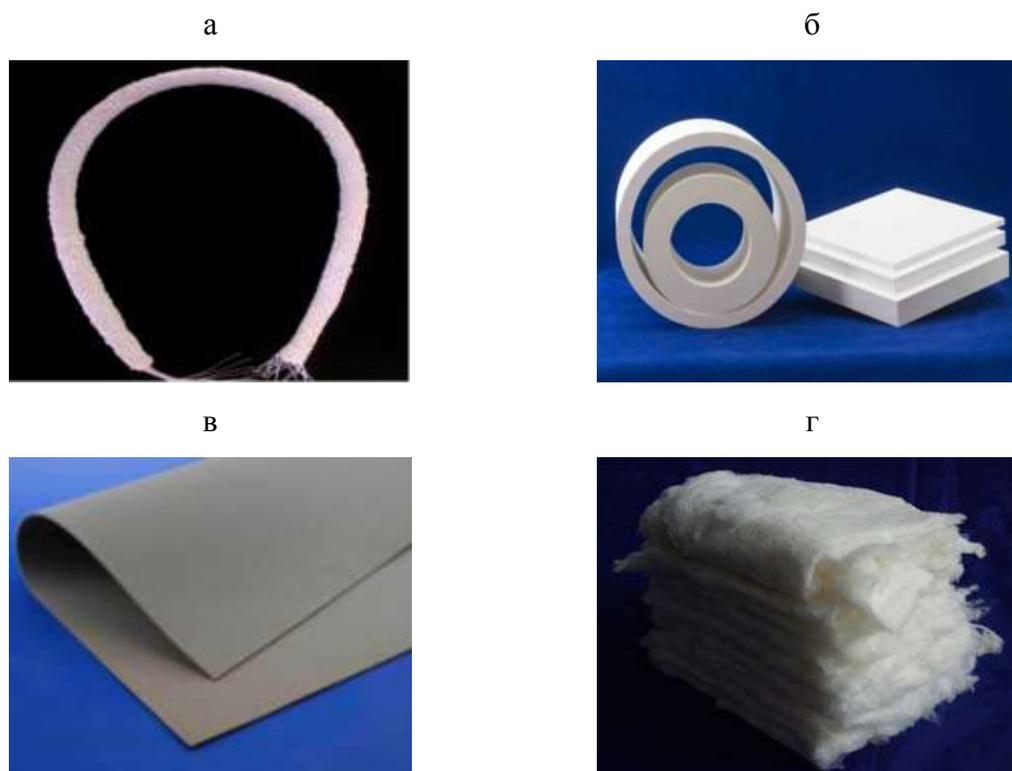


Рис. 7 – Теплоизоляционные материалы из волокон оксида циркония: а – уплотнительные шнуры, б – жесткая пористая теплозащита, в том числе композит «волокна  $ZrO_2 - SiO_2$ »; в – тонкослойная теплоизоляция, г – волокнистый теплоизоляционный мат

#### 4. Заключение

Разработка материалов на основе волокон оксида циркония является залогом успешного научно-технического развития для России. Основными потребителями материалов из волокон оксида циркония являются предприятия, производящие высокоскоростные транспортные средства, двигатели, энергетические установки и нагревательное оборудование. Благодаря высокой термо- и хемостойкости волокна материалы из волокон на основе оксида циркония могут применяться в контакте со многими конструкционными материалами без деградации свойств [25, 26, 27].

Разработка перспективных высокотемпературных теплозащитных материалов требует развития испытательной базы материалов, создания высокотемпературных печей и нагревательных испытательных стендов, способных работать в кислородной среде при температурах выше 1800°C. Разработка материалов на основе оксида циркония позволит создавать новое испытательное оборудование для высокотемпературных материалов.

Волокна оксида циркония, благодаря развитой поверхности и ее химическим свойствам (проявляет выраженные свойства кислоты Льюиса), могут применяться в качестве катализатора для различных химических процессов синтеза и переработки [28, 29], а также селективных сорбентов [30,31].

ФГУП «ВИАМ» имеет опыт разработки и производства высокотермостойких волокон муллита и оксида алюминия, а также теплоизоляционных материалов с их использованием. К настоящему времени разработаны волокна марки ВВД-ЦИ1 из более тугоплавкого оксида циркония, освоено опытное производство волокон, которое позволяет вести разработку нового поколения теплозащиты и теплоизоляции, а также материалов иного применения. Получаемые волокна имеют более высокое качество по сравнению с импортным аналогом - волокнами фирмы Zirgar Zirconia, Inc.

В данной работе были представлены результаты разработки волокон оксида циркония, показаны некоторые свойства волокон и материалов на их основе.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2017).
3. 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 // Сб. матер. 24-й междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта, 2004. С. 324–326.
4. 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;
5. Бабашов В.Г. Варрик Н.М. Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №1. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.04.2017). DOI 10.18577/2307-6046-2015-0-1-3-3.
6. Бабашов В.Г. Варрик Н.М. Теплоизоляционные материалы для современных летательных аппаратов // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №3 (21). Ст. 01. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 21.04.2017).
7. Зимичев А.М., Варрик Н.М., Сумин А.В. К вопросу получения керамических нитей на основе тугоплавких оксидов // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №3 (21). Ст.09. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 21.04.2017).
8. Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. М.: Металлургия 1981. 232 с.
9. ZircarZirconia Inc: [офиц. сайт]. URL: <http://www.zircarzirconia.com> (дата обращения: 21.04.2017).

10. Stabilized Tetragonal Zirconia Fibers and Textiles: pat. 3860529 USA. №249057; field 01.05.72; publ. 14.06.75. 6 p.
11. Process for the Preparation of Zircon Coated Zirconia Fibers: pat. 3861947 USA. №293768; field 02.10.72; publ. 21.01.75. 6 p.
12. Production of zirconia filament: pat. H0491227 Japan. № 19900199017; field 30.07.90; publ. 24.03.92. 2 p.
13. Fine coagulated particles of ultrafine monoclinic zirconia crystals oriented in a fiber bundle-like form and method of manufacturing them: pat. 4722833 USA. №939961; field 10.12.86; publ. 02.02.88. 5 p.
14. Inorganic oxide fibres and their production: pat. 4792478 USA. № 874999; field 16.06.86; publ. 20.12.88. 14 p.
15. Method for preparing fully-stabilized tetragonal-phase zirconia crystal fibers: pat. 102775143 China. № 20121299746; field 22.08.12; publ. 14.11.12. 6 p.
16. Zirconium Oxide Fibers and Process for Their Preparation: pat. 4937212 USA. №286654; field 19.12.88; publ. 26.06.90. 10 p.
17. Bussarin K., Manop P. Fabrication of Ceramic Nanofibers Using Atrane Precursor "Nanofibers" / ed. A. Kumar. Chapter 19. ISBN 978-953-7619-86-2.
18. Dake Qin, Aijuan Gu, Guozheng Liang, Li Yuan. A facile method to prepare zirconia electrospun fibers with different morphologies and their novel composites based on cyanate ester resin // RSC Advances. 2012. №2. P. 1364–1372. DOI: 10.1039/C1RA00974E.
19. Abdul-Majeed Azad Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning // Materials Letters. 2006. Vol. 60. No. 1, 2006. P. 67–72. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.07.085.
20. Guo-Xun Sun, Fu-Tian Liu, Jian-Qiang Bi, Chang-An Wang Electrospun zirconia nanofibers and corresponding formation mechanism study // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 649. No. 15. P. 788–792, doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.068.

21. Yiyang Zhao, Yufeng Tang, Yingchen Guo, Xiaoyu Bao. Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers // *Fibers and Polymers*. 2010. Vol. 11. No. 8. P. 1119–1122.

22. Fang Gao, Kai Liu, Hai Jian Li, Jian Mei Qi Zirconia Fiber Membranes Prepared by Electrospinning // *Key Engineering Materials*. 2012. Vol. 512–515. Chapter 2. P. 443–446. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.443.

23. Li J.Y., Tan Y., Xu F.M., Sun Y., Cao X.Q., Zhang Y.F. Hollow fibers of yttria-stabilized zirconia (8YSZ) prepared by calcination of electrospun composite fibers // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. P. 2396–2399.

24. Синдо Д. Аналитическая просвечивающая микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. 250 с.

25. 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 // Сб. матер. 25-й междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности». Ялта, 2005. С. 320–323;

26. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 380–385.

27. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы - основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.

28. Meghshyam K. Zirconia-Based Solid Acids: Green and Heterogeneous Catalysts for Organic Synthesis // *Current Organic Chemistry*. 2011. 15. P. 3961–3985.

29. Davies L. E. Characterization and catalytic activity of zirconium dioxide prepared by sol-gel // *Latin American Applied Research*. 2005. p.23-28.

30. Головин Ю.И., Кузнецов Д.Г., Васюков В.М., Шуклинов А.В., Коренков В.В., Григорьев И.П., Столяров А.А. Композиты на основе оксида

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
циркония и их применение для иммобилизации радиоактивных отходов //  
Вестник ТГУ. Т.18. Вып.6. 2013. С.31-50.

31. Shalliker R.A., Douglas G.K., Rintoul L., Comino P.R., Kavanagh P.E.  
The measurement of pore size distribution, surface areas and pore volumes of  
zirconia, and zirconia-silica mixed oxide stationary phases using size exclusion  
chromatography // Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies.  
V. 20. N10. 1997. P. 1471–1488.

УДК 666.3/.7

## **Получение нитридокремниевой керамики методом горячего прессования**

Беляченков И.О. <sup>1</sup>; Щеголева Н.Е. <sup>1</sup>, к.т.н.; Чайникова А.С., к.т.н. <sup>1</sup>;

Голубев Н.В. <sup>2</sup>, к.х.н.

whitevb@yandex.ru;

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

### ***Аннотация:***

*Методом горячего прессования изготовлены образцы нитридокремниевой керамики с применением спекающих и модифицирующих добавок. Выявлено влияние добавок на фазовый состав и физико-механические свойства полученной керамики.*

### ***Ключевые слова:***

*нитридокремниевая керамика, горячее прессование, спекающие и модифицирующие добавки.*

Необходимость повышения свойств материалов для ответственных узлов конструкций, работающих в условиях высоких термических и механических нагрузок, а зачастую и агрессивных сред (нефте- и газоперекачивающие системы, наземные двигательные установки, газотурбинные двигатели т. п.) обуславливает рост производства изделий из

---

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы керамических и композиционных материалов, которые все чаще заменяют металлы во многих отраслях промышленности.

Особое внимание уделяется материалам узлов трения, изготовление которых из конструкционной керамики – один из путей улучшения характеристик подшипников, поскольку керамика характеризуется более высокими значениями твердости и коэффициента теплопередачи, меньшим удельным весом и значительно более низким коэффициентом трения по сравнению с металлами [1–4].

Анализ тенденций развития подшипниковой промышленности показывает, что одним из основных материалов, перспективных для создания керамических подшипников, является нитрид кремния, который отличается высокими показателями прочности, твердости, трещиностойкости и низким коэффициентом трения. На сегодняшний день в промышленности применяются подшипники из нитрида кремния зарубежного производства. В связи с этим актуальной задачей является создание отечественных нитридокремниевых керамических материалов для изготовления узлов трения ответственных конструкций и механизмов.

Применяя методы горячего и горячего изостатического прессования получить хорошо спечённые материалы из нитрида кремния затруднительно, поскольку для него характерны преимущественно ковалентный характер связей и низкая диффузионная подвижность. Вследствие этого для обеспечения процесса спекания в состав материала вводят спекающие добавки, из которых наиболее часто используют  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ . Однако при введении добавок в виде отдельных оксидов трудно достичь относительной плотности более 90%. Поэтому более эффективным является использование сложных оксидных добавок, например,  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ , приводящих при нагревании к образованию жидкой фазы, интенсифицирующей процесс спекания. Привлекают внимание активирующие добавки оксидов РЗЭ, которые согласно данным литературы оказывают активное влияние на формирование так называемых

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
самоармированных волокнистых структур, что в свою очередь ведет к повышению параметров механической прочности и трещиностойкости. За счет добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  наибольшее уплотнение может достигаться благодаря образованию с их участием низковязкой стеклофазы. С другой стороны эти добавки отрицательно влияют на эксплуатационные характеристики нитридокремниевой керамики (сильно снижают высокотемпературную прочность вследствие снижения температуры плавления и вязкости межзеренной стеклофазы). Поэтому для повышения высокотемпературной прочности целесообразнее использовать добавку  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Хорошо могут быть уплотнены материалы системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , они обладают высоким уровнем эксплуатационных характеристик (процесс кристаллизации протекает с образованием высокотемпературных силикатов иттрия и алюмоиттриевого граната  $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Таким образом, на основании анализа данных литературы для проведения исследований выбраны системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  [5–10].

При выборе количества вводимых оксидов опирались на данные уже проводимых в этой области работ с учетом того, что добавки должно быть достаточно для протекания полного процесса спекания, но в то же время минимально возможное количество, поскольку имеющиеся в исходном порошке нитрида кремния примеси усложняют состав стеклофазы, понижая ее температуру плавления. Дополнительно в два состава системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  вводились добавки углеродных нанотрубок (МУНТ) и нитрида бора  $\text{BN}$ , которые при эксплуатации полученного материала могут играть роль твердой смазки, тем самым снижая коэффициент трения. Составы исходных смесей исследуемых материалов представлены в таблице 1.

Расчетные составы исследуемых образцов керамики на основе нитрида кремния

Состав	Компонент						
	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CeO}_2$	$\text{BN}$	МУНТ
	Массовая доля компонента, %						
1	88	6	6	-	-	-	-
3	94	2,4	3,6	-	-	-	-
4	83	6	6	-	-	-	5
6	90	2	5	3	-	-	-
7	83	6	6	-	-	5	-
10	94	1	-	-	5	-	-

Для синтеза керамики использовали промышленные порошки нитрида кремния и нитрида бора, оксидов алюминия, иттрия и магния, диоксида церия, а также МУНТ. Средний размер частиц порошков, используемых при составлении исходных смесей, составил 4–7 мкм. Рентгенофазовый анализ порошка нитрида кремния показал, что основной фазой является  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , фаза  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  присутствует в незначительном количестве (рисунок 1).

Перед приготовлением исходных смесей порошков проводили предварительный помол оксидов иттрия и алюминия в течение 2 часов на планетарной мельнице в карбидвольфрамовых барабанах с карбидвольфрамовыми шарами в среде изопропилового спирта. Смешение компонентов также осуществляли на планетарной мельнице.

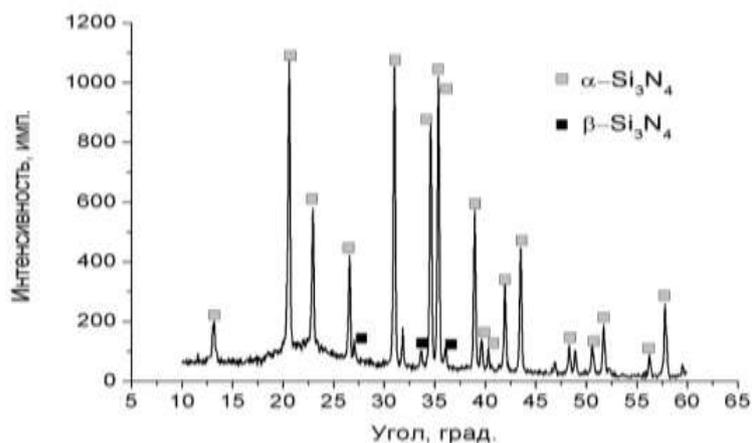


Рис. 1 – Рентгенограмма исходного порошка нитрида кремния

Для оценки температурного интервала спекания исходных смесей исследован процесс усадки предварительного изготовленного методом холодного прессования образца состава №4 (рисунок 2).

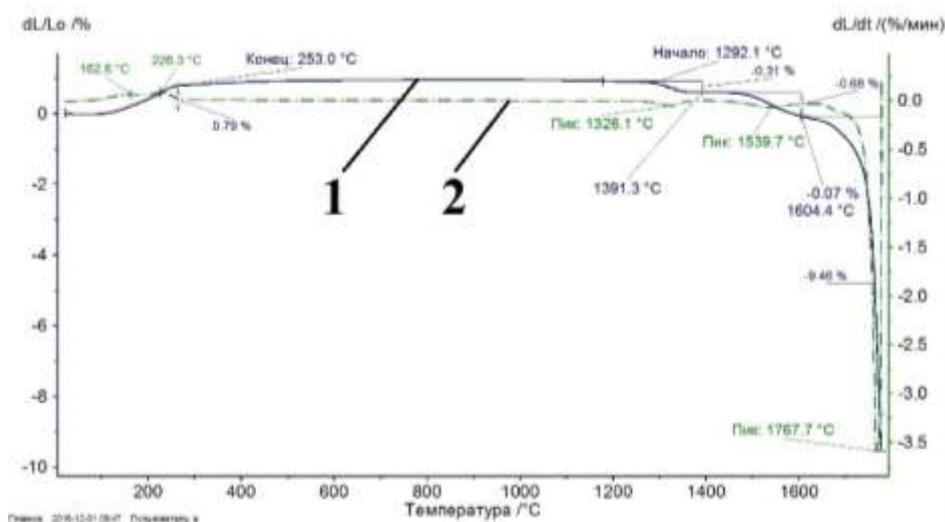


Рис. 2 – Кривая усадки (1) и скорость усадки (2) образца состава №4

Процесс усадки начинается при температуре  $1326^{\circ}\text{C}$  и значительно интенсифицируется при температурах выше  $1600^{\circ}\text{C}$  (усадка при этом составляет порядка 10,5%). Пики при температурах  $1326^{\circ}\text{C}$  и  $1540^{\circ}\text{C}$  свидетельствуют, вероятно, о начале протекания процессов образования жидкой фазы и кристаллизации.

Обычно нитридокремниевую керамику методом горячего прессования получают при температурах  $1700\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ , в связи с чем образцы получали

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы при 1800°C и 1900°C. Прессование образцов в виде дисков размером  $\varnothing 50 \times 5$  мм проводили на прессе HPW 400/500-2200-2500 PS/ВК (FCT, Германия) в графитовых пресс-формах в среде азота. Давление прессования составило 23 МПа, скорость нагрева – 10°C/мин, время выдержки – 2 часа.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, основной фазой во всех образцах является  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Однако в образце состава № 6, полученного при температуре 1800°C, присутствует  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . На рентгенограммах образцов с модифицирующими добавками присутствуют пики С (состав № 4) и ВN (состав № 7). Наличие пиков WC на рентгенограммах некоторых образцов объясняется намолотом карбида вольфрама при проведении помола в планетарной мельнице.

Для получения нитридокремниевой керамики с повышенным уровнем механических характеристик необходимым условием является полный переход  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . О полноте этого процесса можно судить по отсутствию пиков  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  на рентгенограммах полученных образцов.

Исходя из анализа данных РФА видно, что в образцах всех составов кроме образцов состава, содержащего оксид магния (состав № 6), полученных при 1800°C, переход нитрида кремния в  $\beta$ -фазу завершен полностью. Неполный фазовый переход в образце состава № 6, должно быть, связан с недостаточным количеством образующейся жидкой фазы. Однако при увеличении температуры горячего прессования до 1900°C для него также наблюдается полный  $\alpha \rightarrow \beta$  переход.

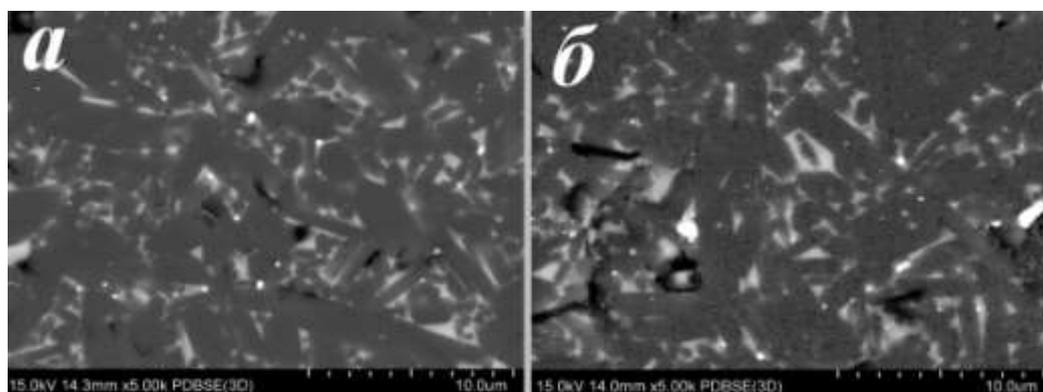


Рис. 3 – Микрофотографии образцов состава № 7:  
*a* – температура прессования 1800°C; *б* – температура прессования 1900°C

На рисунке 3 приведены микрофотографии образцов состава № 7. Микроструктура представлена преимущественно вытянутыми кристаллами  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (темно-серые области) и межзеренной фазой (светло-серые области).

Кристаллы  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и межзеренная фаза распределены равномерно. Средний размер кристаллов не превышает 10 и 15 мкм для образцов, полученных при температуре 1800 и 1900°C соответственно.

В таблице 2 представлены результаты измерений физико-механических свойств полученных образцов нитридокремниевой керамики.

Полученные образцы керамики обладают высокими значениями относительной плотности – 93% и более. Эта величина максимальна у образцов составов № 1, 3 (температура прессования 1800°C) и № 1, 3, 6 (температура прессования 1900°C). Введение в состав керамики МУНТ и ВН в небольшой степени замедляет процесс спекания. Отмечено, что повышение температуры прессования от 1800°C до 1900°C наибольшее влияние оказывает на интенсивность процесса спекания составов № 6 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ ) и № 10 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ ).

Таблица 2

Физико-механические свойства синтезированной керамики

Свойство	Состав					
	1	3	4	6	7	10
1	2	3	4	5	6	7
1800°C						
Плотность теор., г/см <sup>3</sup>	3,2882	3,2355	3,1456	3,2605	3,2216	3,2680
Плотность изм., г/см <sup>3</sup>	3,2520	3,1948	3,0746	3,0776	3,1132	2,9960
Отн. плотность	99	99	98	94	97	92
Прочность при 4-х точечном изгибе, МПа	330	330	320	420	350	380
Микротвердость по Виккерсу Н <sub>V</sub> , ГПа	16±0,1	16±0,1	18±0,1	12±0,6	12±0,2	12±0,1
Трещиностойкость K <sub>1C</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	8,9±0,2	8,2±0,4	8,6±0,1	6,6±0,4	6,7±0,1	7,5±0,2
Шероховатость R <sub>a</sub> , мкм	0,19	0,12	0,71	0,14	0,55	0,17
Козф. трения	0,71	0,58	0,34	0,64	0,80	0,13

1	2	3	4	5	6	7
1900°C						
Плотность теор., г/см <sup>3</sup>	3,2882	3,2355	3,1456	3,2605	3,2216	3,2680
Плотность изм., г/см <sup>3</sup>	3,2682	3,2186	2,9289	3,2517	3,1218	3,1688
Отн. плотность	99	99	93	100	97	97
Прочность при 4-х точечном изгибе, МПа	310	250	250	250	330	410
Микротвердость по Виккерсу Н <sub>V</sub> , ГПа	16±0,1	16±0,03	17±0,4	16±0,1	12±0,01	16±0,02
Трещиностойкость K <sub>1C</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	7,7±0,2	8,5±0,3	7,0±0,2	7,0±0,1	6,3±0,4	8,3±0,3
Шероховатость R <sub>a</sub> , мкм	0,08	0,61	0,11	0,05	0,13	0,06
Козф. трения	0,60	1,02	0,10	0,15	0,70	0,21

Согласно данным литературы [5] введение в исходный состав MgO наряду с Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует повышению механических свойств получаемого материала. Так, максимальное значение прочности характерно для образца состава №6 (1800°C) и составляет 420 МПа. Прочность образцов состава № 10 с ростом температуры горячего прессования увеличилась, при этом значения данной характеристики для образцов остальных составов уменьшились, что может быть связано с ростом зерен нитрида кремния.

Полученные образцы нитридокремниевой керамики характеризуются высокими значениями микротвердости и трещиностойкости K<sub>1C</sub> (до 18 ГПа и 8,9 МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно), которые сравнимы с данными литературы. Колебания значений этих свойств обусловлены, главным образом, различиями в микроструктуре образцов.

На рисунке 4 представлена зависимость значений шероховатости и коэффициента трения керамики от состава и температуры прессования.

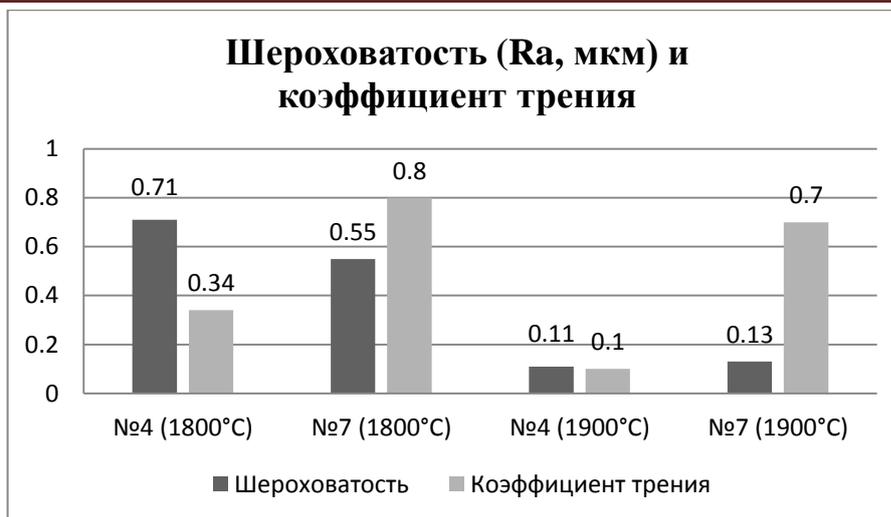


Рис. 4 – Зависимость шероховатости и коэффициента трения образцов керамики от состава и температуры прессования

Из данных диаграммы видно, что образцы состава № 4 (содержащие 5% МУНТ) обладают более низким коэффициентом трения, нежели образцы состава № 7 (содержащие 5% BN). Следовательно, можно заключить: МУНТ в качестве твердой смазки работают более эффективно, что может быть обусловлено формой углеродных нанотрубок.

Таким образом, в результате проведённой работы методом горячего прессования с применением оксидных спекающих и модифицирующих (МУНТ и BN) добавок получены образцы керамических материалов на основе нитрида кремния с относительной плотностью более 93%, которые демонстрируют высокие механические свойства. Для дальнейших исследований выбрана нитридокремниевая керамика с добавками ( $Al_2O_3+Y_2O_3+МУНТ$ ) и ( $Al_2O_3+CeO_2$ ) как наиболее перспективная по совокупности физико-механических характеристик.

#### Литература

1. Кульметьева В.Б, Порозова С.Е., Сметкин А.А. Перспективные композиционные и керамические материалы. Учеб. пособие – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 276 с.

2. Ю.С. Елисеев, С.А. Колесников и др. «Неметаллические КМ в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей», Москва, 2007 г., Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана.

3. В.В. Викулин Конструкционная и функциональная керамика. Уч. пособие, Обнинск, ИАТЭ, 1997 г.

4. Е.И. Зарецкий Керамические подшипники для газотурбинных двигателей // Современное машиностроение. – Сер. А. – 1989. – №1. – С. 149–159.

5. Boskovic S., Kosanovic D., Zec S. Densification and phase transformation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in the presence of mechanically activated  $\text{BaCO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  mixture //Powder technology. – 2001. – Т. 120. – №. 3. – С. 194–198.

6. Liu X. J. et al. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with  $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  as sintering additive //Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Т. 25. – №. 14. – С. 3353–3359.

7. Komeya K., Tatami J. Seeds innovation and bearing applications of silicon nitride ceramics //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications, 2007. – Т. 352. – С. 147–152.

8. Tatarko P. et al. Wear resistance of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  micro/nanocomposites sintered with rare-earth oxide additives //Wear. – 2010. – Т. 269. – №. 11. – С. 867–874.

9. Herrmann M. et al. Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding //Journal of Materials Research. – 2010. – Т. 25. – №. 12. – С. 2354–2361.

10. Bal B. S., Rahaman M. The rationale for silicon nitride bearings in orthopaedic applications. – INTECH Open Access Publisher, 2011.

## **Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологий сверхкритических флюидов**

Беспалов А.С.<sup>1</sup>; Лермонтов С.А.<sup>2</sup>; Сипягина Н.А.<sup>2</sup>;

Гращенко Д.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Бузник В.М.<sup>1</sup>, академик РАН

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

<sup>2</sup> «ИФАВ» РАН

### **Аннотация:**

*Применение высокопористых керамических материалов на основе оксидных волокон в качестве теплозащитных, теплозвукоизоляционных материалов в условиях повышенной влажности, большого числа переходов температуры воздуха через 0°, ветров и осадков, присущих арктическому и субарктическому климатам, сопряжено с такой проблемой данного типа материала, как его высокая гидрофильность. Необходима гидрофобизация материалов с применением технологий, способных обеспечить его эксплуатацию без изменения свойств на протяжении длительного времени.*

### **Ключевые слова:**

*волокнистый материал, гидрофобный, сверхкритические флюиды.*

## **1. Введение**

Теплозащитные и теплоизоляционные материалы на основе оксидных волокон [1–2] востребованы в различных отраслях промышленности (авиационная, космическая, машиностроение, металлургия и пр.). Разработки подобных материалов ведутся в рамках реализации комплексного научного направления 14.3 «Многофункциональные теплозащитные и

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы теплоизоляционные материалы» [3]. Потребность в этих материалах основывается на низких значениях коэффициента теплопроводности и объемной плотности, а также высоких температурах эксплуатации. Одним из главных недостатков большинства волокнистых керамических материалов является их высокая гидрофильность, обусловленная как структурой материалов (высокая пористость), так и химическим составом самих волокон (краевой угол смачивания водой поверхностей оксидов кремния, алюминия и др. близок к  $0^\circ$  [4]), что приводит к интенсивному впитыванию влаги образцами. Присутствие воды в межволоконном пространстве материалов уменьшает их высокие тепло-, звукоизоляционные и эксплуатационные свойства, а замерзание воды в образцах может приводить к их разрушению, поэтому актуальна задача гидрофобизации для предохранения изделий от проникновения воды.

Практический интерес представляют высокогидрофобные материалы с краевыми углами смачивания воды  $\theta > 120^\circ$ . Особое место среди таких материалов занимают супергидрофобные материалы и покрытия, характеризующиеся высоким краевым углом смачивания ( $\theta > 150^\circ$ ) [5].

В качестве гидрофобизирующих материалов перспективны фторполимеры [6–8], которые позволяют достичь высокогидрофобного состояния, минимизирующего воздействие влаги.

Проведенные ранее исследования показали возможность нанесения тонких равномерных покрытий низкомолекулярных фторпарафинов, растворенных в сверхкритическом диоксиде углерода, на высокопористые волокнистые материалы. Предложенная технология позволила придать материалу супергидрофобное состояние, характеризующееся высоким краевым углом смачивания водой (порядка  $150^\circ$ ) и длительной плавучестью материала в воде [9]. Особенностью покрытия, получаемого по данной технологии, является то, что полимер связан с поверхностью оксидных волокон вандерваальсовыми силами, но актуален также поиск новых

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы технологий, обеспечивающих более прочную (химическую) связь полимера с оксидной поверхностью.

Гидрофобность материала определяется свойствами и структурой поверхностного слоя толщиной в несколько нанометров, поэтому для создания гидрофобных материалов и покрытий в первую очередь требуется анализ процессов, происходящих в наноразмерных системах. Хорошо известно, что необходимыми условиями, обеспечивающими супергидрофобное состояние материала, являются гидрофобность самой поверхности и создание на ней полимодального рельефа (полиразмерной шероховатости) [10-11]. В простейшем случае – это бимодальная текстура, полученная с использованием частиц двух видов, существенно различающихся размерами, – микроразмерные частицы на поверхности покрыты наноразмерными частицами.

На шероховатых поверхностях реализуется один из двух типов смачивания: гомогенное, при котором жидкость контактирует со всей поверхностью твердого тела, полностью заполняя в ней впадины (рис. 1а), и гетерогенное, при котором воздух захватывается внутрь впадины (рис. 1б).



Рис. 1 – Гомогенный (а) и гетерогенный (б) режимы смачивания на шероховатой подложке

Условия того или иного режима смачивания зависят от геометрических особенностей рельефа твердой поверхности. Гетерогенный режим смачивания поверхности оказывается термодинамически устойчивым при значительном увеличении коэффициента шероховатости. При плотных

упаковках в такой текстуре, с одной стороны, становится невыгодной реализация гомогенного режима смачивания уже на слабогидрофобных частицах, а с другой – уменьшается доля смоченной площади, что, в свою очередь, приводит к увеличению краевого угла в гетерогенном режиме. Необходимо подчеркнуть, что практически для всех супергидрофобных поверхностей на основе как неупорядоченных текстур, получаемых искусственно, так и текстур природных материалов (рис. 2), характерна полимодальная шероховатость.

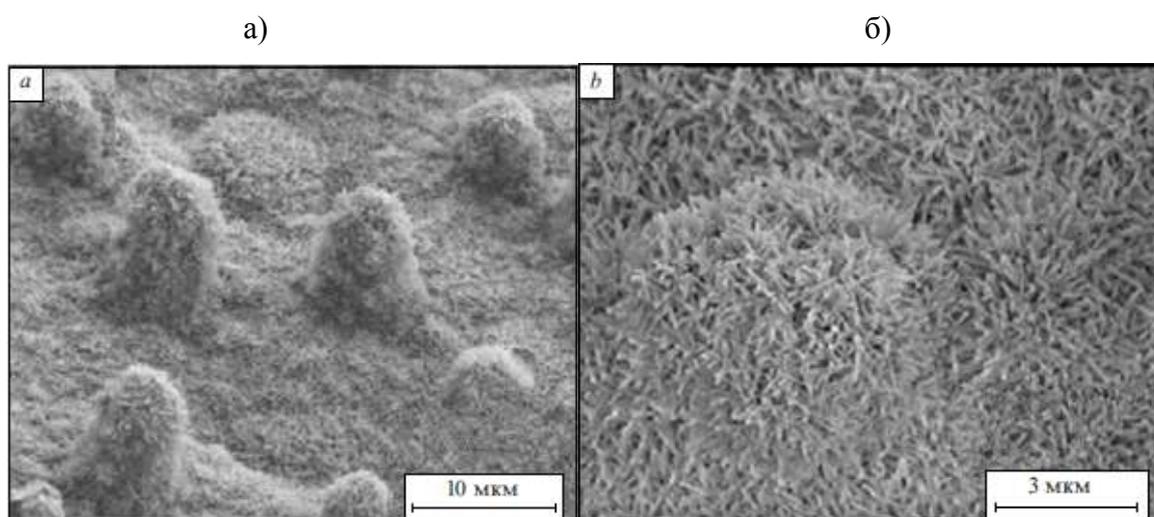


Рис. 2 – Текстуры поверхности листа лотоса при различных увеличениях

Стоит отметить, что рассмотренные выше варианты модификации керамических поверхностей кремний- и фторполимерами направлены лишь на нанесение гидрофобного покрытия и никак не связаны с модификацией рельефа поверхности, что де-факто не обеспечит получение стабильно супергидрофобного состояния модифицированного материала.

В настоящей работе мы решили повысить гидрофобность керамического пористого материала на основе кварцевых волокон путем заполнения микронных пор гидрофобным аэрогелем на основе метилтриметоксисилана (МТМС,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) [12–16].

Аэрогели – это твердые мезопористые материалы с типичным размером частиц в диапазоне 2–15 нм, обладающие очень низкой плотностью, высокими удельной площадью поверхности и пористостью.

Аэрогели характеризуются рядом уникальных свойств: крайне низкой теплопроводностью, высокой звукопоглощающей способностью, нередко – прозрачностью. Аэрогели и материалы на их основе находят или могут найти применение в качестве сверхлегких конструкционных материалов или добавок для модификации существующих конструкционных материалов, эффективных осушителей и сорбентов, гетерогенных катализаторов и носителей катализаторов, в качестве тепло- и звукоизолирующих материалов, биоматериалов и др. [17–20].

В данной статье разработан способ получения гидрофобного композиционного материала на основе высокопористого керамического материала типа ТЗМК с микроразмерными порами и гидрофобного аэрогеля с наноразмерными порами, представляющего из себя систему с бимодальной шероховатостью рельефа. Таким образом, исследования направлены на достижение обоих условий достижения супергидрофобного состояния материала: создание необходимого рельефа и нанесение гидрофобного покрытия.

## **2. Материалы и методы исследования**

Высокотемпературные волокнистые керамические теплозащитные и теплоизоляционные материалы, применяемые в окислительной атмосфере при температурах свыше 1000°C, изготавливаются в большинстве на основе тугоплавких оксидных волокон. Волокнистый теплозащитный материал типа ТЗМК изготавливается из кварцевых волокон, полученных раздувом расплава природного кварца чистотой 99,9% [21].

Материал типа ТЗМК с пористостью до 95% обладает высокой гидрофильностью, при попадании капли воды на поверхность такого материала она впитывается менее чем за 1 секунду, что не позволяет измерить краевой угол смачивания исходного образца.

В настоящей работе изучались образцы из материала типа ТЗМК размером 10×10×10 мм. Образцы гидрофобного композиционного материала получали следующим образом:

1. пропитка образцов ТЗМК коллоидным раствором на основе метилтриметоксисилана;
2. гелирование золя в микропорах образцов ТЗМК;
3. сверхкритическая сушка композиционного материала.

Золям на основе метилтриметоксисилана заливали образцы ТЗМК, помещенные в полипропиленовые контейнеры. Гелирование происходило в течение 30–40 мин. Далее полученные гели выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего производили его промывку. Сверхкритическую сушку производили в автоклаве следующим образом: помещали стеклянную пробирку с гелем под слоем изопропанола, автоклав устанавливали в печь и нагревали со скоростью  $\sim 100^\circ\text{C}/\text{час}$  до температуры, превышающей критическую температуру растворителя на 15–25 $^\circ\text{C}$ , до определенного давления, затем постепенно снижали давление в нагретом автоклаве до атмосферного, вакуумировали автоклав в течение 30 мин, охлаждали и вскрывали. Лишний аэрогель счищали с поверхности композитного материала мягкой щеткой.

Анализ структуры образца проводился с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi SU 8010 при ускоряющем напряжении 1 кВ. Перед проведением анализа на поверхность образца при остаточном давлении 13,3 Па напылялся электропроводящий слой (Au) в течение 45 секунд при напряжении 220 В и силе тока 5 мА. Также анализ структуры образца проводился с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Величины удельной площади поверхности образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ\_06 (КАТАКОН, Россия) с использованием модели Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по шести точкам. Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия при 200 $^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Определение краевого угла смачивания образцов проводили на автоматизированном оптическом анализаторе ОСА 15 Pro фирмы

DataPhysics. Изучались четыре стороны массивного образца в различных точках, и по ним вычислялся средний краевой угол. Для каждого положения водной капли средний угол определялся по трем последовательным изображениям.

Определение прочности при сжатии до достижения 10% деформации образцов (выборка по 8 образцов) проводили на установке «Instron 5965» со скоростью перемещения траверсы 2 мм/мин по «слабому» направлению – перпендикулярно преимущественному направлению укладки волокон в процессе высаживания блока из водной пульпы.

Определение водопоглощения образцов проводили в эксикаторах. Образцы под действием груза были погружены в воду и выдерживались в течение 24 часов при температуре  $22\pm 5^\circ\text{C}$ . После извлечения из воды, определялась их масса на аналитических весах с точностью до 4 знака.

ДСК анализ исследуемых материалов проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter фирмы «Netzsch». Измерения проводили в атмосфере воздуха в режиме постоянного нагрева со скоростью 10 К/мин до температуры  $300\div 800^\circ\text{C}$ . В качестве эталона использовался пустой тигель. Полученные кривые ДСК и ТГ проанализированы и оценены характерные температуры с точностью  $\pm 1$  К.

### **3. Результаты исследования и их обсуждение**

Из микрофотографий (рис. 3) видно, что исследуемые образцы ТЗМК состоят из волокон длиной 50 – 500 мкм и диаметром от 1 до 7 мкм. Стержни закреплены в местах соприкосновения, что обеспечивает жесткость и макроскопическую форму образца. Размер пор образца варьируется от 10 до 200 мкм.

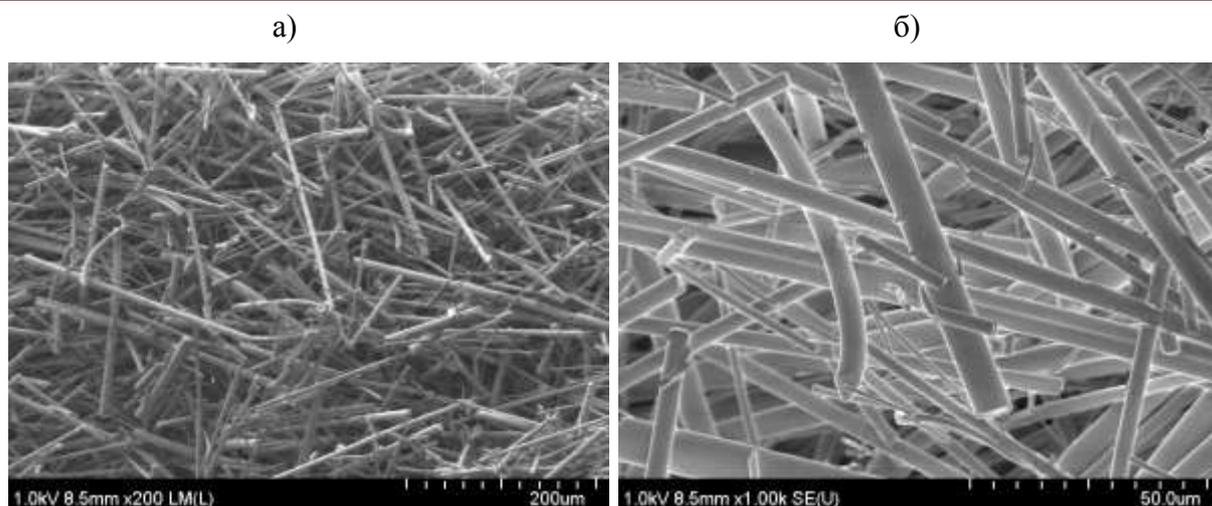


Рис. 3 – Микрофотографии СЭМ образца ТЗМК

На микрофотографии (рис. 4) представлено изображение гидрофобного композиционного материала на основе волокнистого пористого керамического материала типа ТЗМК и аэрогеля метилтриметоксисилана. Как видно, микроразмерные поры керамического материала полностью заполнены шарообразными частицами размером от 0,5 до 5 мкм на основе аэрогеля МТМС, при этом в соответствии с литературными данными каждая частица представляет из себя трехмерную структуру из наноразмерных частиц размером порядка 10-20 нм [22–23].

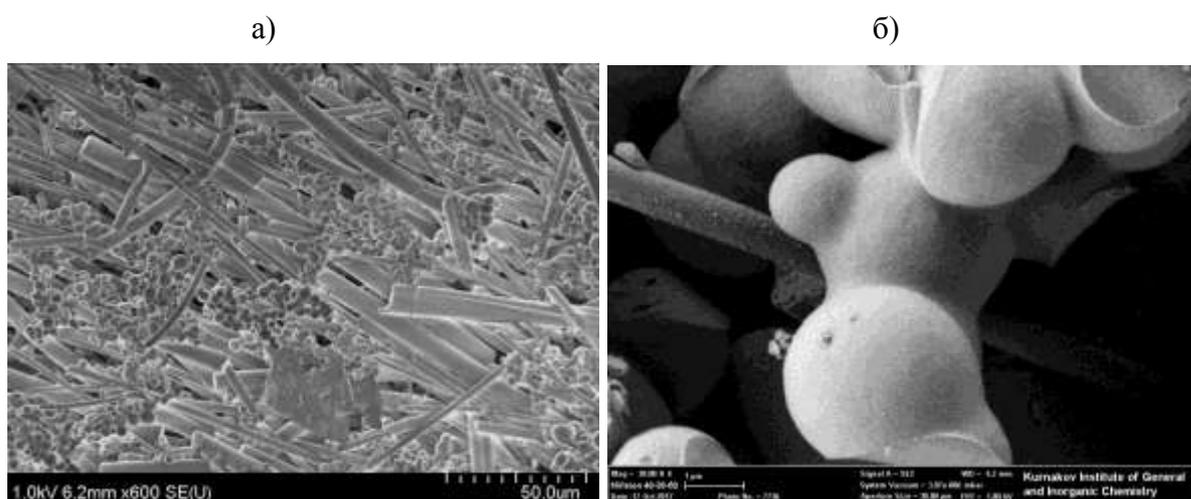


Рис. 4 – Микрофотографии СЭМ образца гидрофобного композиционного материала



воздействии. Вероятно, в нашем случае параллельно идут три процесса (схема 2):

1. образование геля МТМС, состоящего из наноразмерных частиц и заполняющего поры ТЗМК,
2. связывание частиц геля с поверхностью ТЗМК ковалентными Si-O-Si связями,
3. образование сплошного тонкослойного гидрофобного покрытия на поверхности волокон.

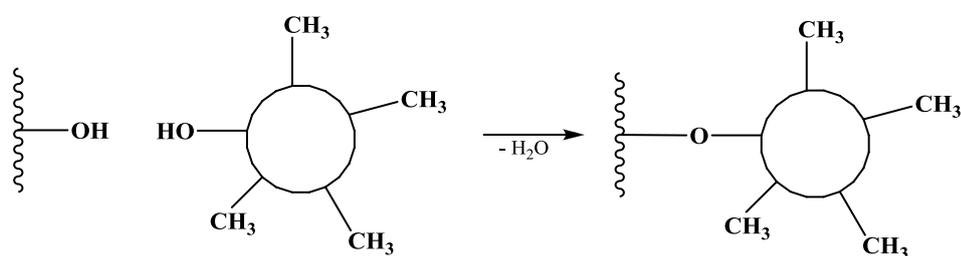


Схема 2 – Схематическое изображение процесса модификации волокнистого материала

Указанные процессы и придают высокогидрофобные свойства такому композиционному материалу на основе ТЗМК как за счет замены полярных силанольных групп на неполярные группы Si-O-Si-CH<sub>3</sub>, так и за счет образования бимодальной шероховатости на его поверхности.

Анализ проведенных исследований по определению удельной поверхности исходного волокнистого материала типа ТЗМК и гидрофобного композиционного материала показывает, что значения удельной поверхности отличаются более чем на 3 порядка – 0,12 м<sup>2</sup>/г и 208 м<sup>2</sup>/г соответственно. Данные по адсорбции, при определении полной изотермы, показали распределение пор по размерам от 3 до 80 нм (рисунок 6), а объем микропор составил порядка 0,041 мл/г.

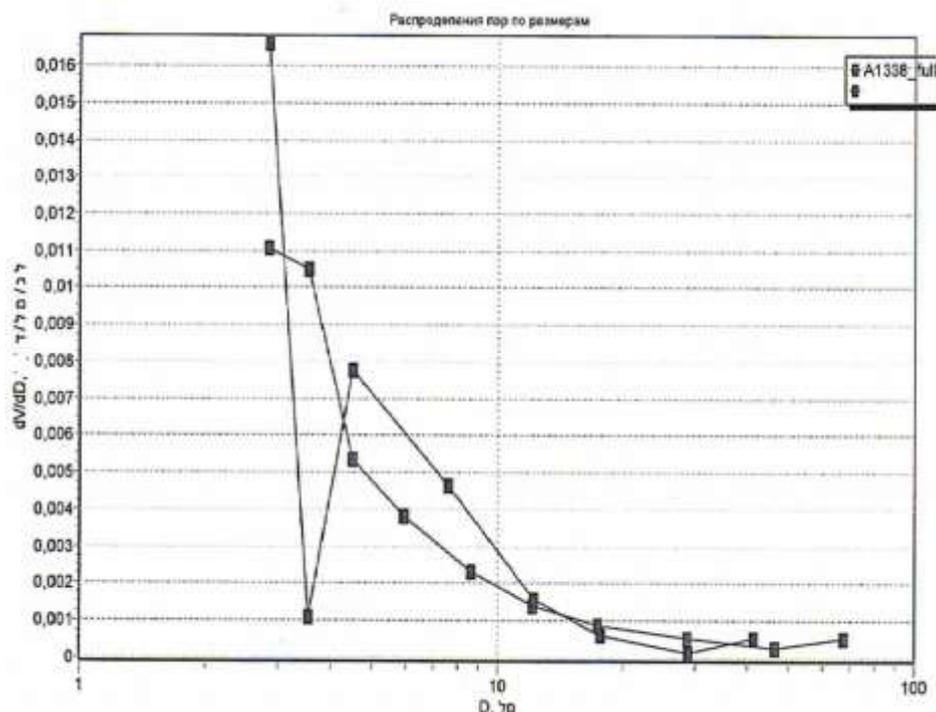


Рис. 6 – Распределение пор гидрофобного композиционного материала по размерам

Как говорилось ранее, материал типа ТЗМК обладает высокой гидрофильностью. Результаты проведенных исследований по определению краевого угла смачивания поверхности полученного композиционного материала показали, что материал находится в стабильно высокогидрофобном состоянии, что проявляется в высоком значении краевого угла смачивания, составляющего в среднем  $146^\circ$  (рис. 7).



Рис. 7 – Изображение капли воды на поверхности гидрофобного композиционного материала

Стоит отметить, что после экспозиции образцов гидрофобного композиционного материала в условиях 100% относительной влажности при температуре  $20^\circ\text{C}$  в течение 14 дней, наблюдается лишь незначительная

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
деградация краевого угла смачивания поверхности образцов, его среднее значение достигает  $142^\circ$ , что позволяет утверждать о возможности эксплуатации данного материала в условиях повышенной влажности в течение длительного времени. При помещении гидрофобного композиционного материала в воду он в течение длительного времени (более одного года) способен находится на поверхности (рис. 8).



Рис. 8 – Изображение образцов гидрофобного композиционного материала в кювете с водой

Проведенные исследования по изменению гидрофобных характеристик при циклических воздействиях выдерживания материала под водой при  $25^\circ\text{C}$  и в криокамере при  $-18^\circ\text{C}$  показали, что образцы композиционного материала, полученные сверхкритической сушкой аэрогеля в изопропиловом спирте, проявляют значительно большую устойчивость к воздействию воды по сравнению с образцами композиционного материала, полученными сушкой аэрогеля в СК- $\text{CO}_2$ . Результаты по насыщению образцов водой представлены в таблице 1.

Значения водопоглощения образцов при циклическом воздействии погружения в воду и в криокамеру

Образец №	Масса образца, мг						Водопоглощение, %				
	0 ч	24 ч	72 ч	168 ч	240 ч	480 ч	24 ч	72 ч	168 ч	240 ч	480 ч
ТЗМК+МТМС (СК-ИПС)	70,8	71,1	74,3	74,4	75,9	75,0	0,4	4,9	5,1	7,2	5,9
ТЗМК+МТМС (СК-CO <sub>2</sub> )	64,8	69,2	92,7	95,9	98,7	114,6	6,8	43,1	48,0	52,3	76,9

Образцы гидрофобных композиционных материалов, полученные СК-сушкой в спиртах проявили большую гидрофобность, что можно объяснить прививкой к гидроксильной поверхности оксидных волокон в том числе и гидрофобных метильных групп.

При исследовании механических свойств образцов нами были определены плотности и прочности при сжатии до достижения 10%-й деформации образцов исходного материала типа ТЗМК и гидрофобного композиционного материала. Результаты всех проведенных испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики исходного волокнистого материала типа ТЗМК и гидрофобного композиционного материала

Характеристика	Материал типа ТЗМК	Гидрофобный композиционный материал	Квоты превосходства, %
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,25	0,35	140
Прочность при сжатии, МПа	0,55	1,14	200
Краевой угол смачивания, °	1	146	14 600
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0,12	192,84	160 700

Обращает на себя внимание повышенная прочность гибридного материала по сравнению с исходным ТЗМК. Мы предполагаем, что причина подобного явления заключается в том, что часть усилий, прикладываемых к несущему компоненту, при сжатии берет на себя пластичная, высокодеформируемая и упругая матрица – аэрогель, обладающий высокой

прочностью контактного взаимодействия с поверхностью наполнителя – волокнистого материала.

Проведенный анализ дифференциальной сканирующей калориметрии и термической гравиметрии органического аэрогеля показал его высокую термостабильность (рисунок 9а). Процесс деструкции органического аэрогеля начинается при температуре порядка 180°C, увеличение скорости потери масс наблюдается при 370°C и 460°C и практически полностью заканчивается при 560°C, при этом общая сумма потерь составила 13,18%, что говорит о частичном разложении кремнийорганического соединения. Анализ ДСК и ТГ гидрофобного композиционного материала (рисунок 9б) показал, что аналогичное органическому аэрогелю увеличение скорости потери масс наблюдается при температурах 395°C и 500°C и практически полностью заканчивается при 700°C, при этом общая сумма потерь составила 4,66%, что говорит о большей степени термостойкости композиционного материала по сравнению с исходным органическим аэрогелем. Для сравнения, волокнистый материал типа ТЗМК, гидрофобизированный фторпарафинами ППУ-90 с применением технологии сверхкритического диоксида углерода, при температурах порядка 200°C практически полностью теряет гидрофобный слой ввиду низких температур перехода в газовую фазу низкомолекулярных фторолигомеров, на основе которых состоит [25].

Как было указано выше, гибридный материал обладает высокой удельной площадью поверхности – на три порядка больше, чем исходный ТЗМК (0,12 и 208 м<sup>2</sup>/г). Указанное свойство позволяет предположить, что подобные материалы могут служить основой для создания нового поколения сорбентов и основы для катализаторов – аэрогель обеспечит высокую площадь поверхности и сорбирующие свойства а ТЗМК придаст материалу механическую прочность.

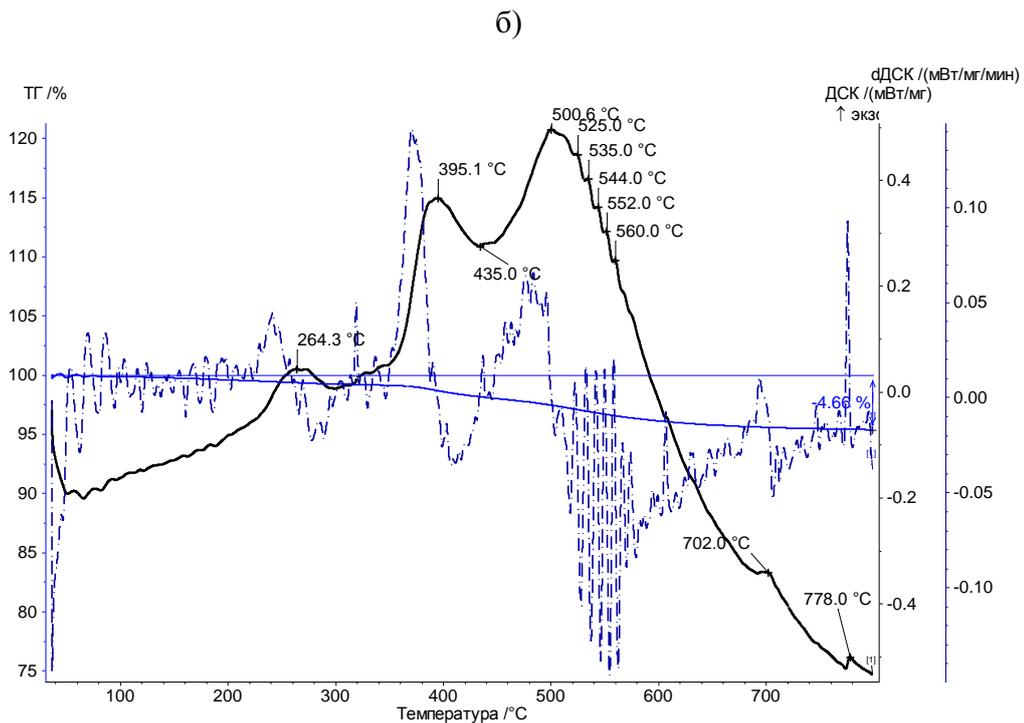
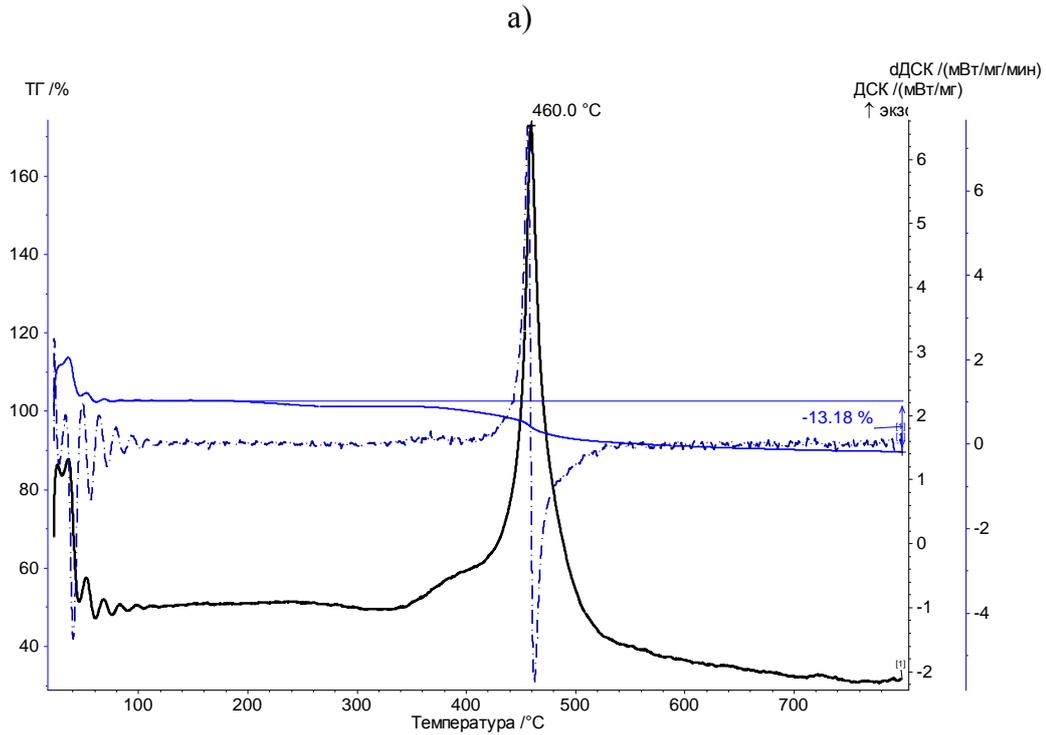


Рис. 9 – Результаты ДСК и ТГ органического аэрогеля на основе МТМС (а) и гидрофобного композиционного материала на основе ТЗМК и аэрогеля МТМС (б)

### Заключение

Впервые получен композиционный материал на основе керамического высокопористого материала и гидрофобного аэрогеля. Подобраны режимы

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
обработки, позволяющие обеспечить химическую пришивку гидрофобных групп на поверхности керамических волокон, обеспечивая высокую гидрофобность материалов на их основе. Выявлены особенности строения и основные физико-механические характеристики гидрофобного композиционного материала в сравнении с исходным волокнистым материалом типа ТЗМК. Разработанный материал существенно превосходит по эксплуатационным характеристикам исходный керамический материал, в частности, обладая повышенным значением плотности, превосходит по прочностным характеристикам вдвое. Помимо того, в отличие от исходного волокнистого материала находится в высокогидрофобном состоянии даже после длительного воздействия насыщенной водяными парами атмосферы, и не тонет в течение длительного времени нахождения материала в воде. Данные обстоятельства существенно расширяют возможности его практического применения.

#### Литература

1. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 380–385.
2. Ивахненко Ю.А., Кузьмин В.В., Беспалов А.С. Состояние и перспективы развития теплозвукоизоляционных пожаробезопасных материалов // Проблемы безопасности полётов. 2014. №7. С. 27–30.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. С. 154.

5. L B Voinovich, A M Emelyanenko, "Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications", *RUSS CHEM REV*, 2008, 77 (7), 583–600.
6. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 29–34.
7. Нефедов Н.И., Кондрашов Э.К., Пономаренко С.А., Горбенко О.М., Бузник В.М. Особенности строения фторпарафинов и покрытий на их основе // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. №2. 2017
8. Кузина С.И., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Михайлов А.И., Бузник В.М. Пострадиационная полимеризация тетрафторэтилена на минеральных подложках при низких температурах // *Химия высоких энергий*, 2008. Т. 42. № 6. С. 476–484.
9. Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенков Д.В., Никитин Л.Н., Иванов В.К., Лебедь В.О., Чащин И.С.. Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологии сверхкритического диоксида углерода // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. №4. С. 431–437.
10. A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, no. 0, p. 546, Jan. 1944.
11. R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936.
12. Rao A.V., Bhagat S.D., Hirashima H., Pajonk G.M. // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 300. P. 279.
13. Hayase G., Kanamori K., Nakanishi K. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 17077.
14. Yun S., Luo H., Gao Y. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 4535.
15. S. A. Lermontov, N. A. Sipyagina, A. N. Malkova, A. E. Baranchikov, V. K. Ivanov. Effect of synthetic conditions on the properties of methyltrimethoxysilane-based aerogels // *Russ. J. Inorganic Chemistry*, 2014, Vol. 59, No. 12, pp. 1392–1395.

16. S. A. Lermontov, N. A. Sipyagina, A. N. Malkova, A. E. Baranchikov, Kh. E. Erova, D. I. Petukhov, V. K. Ivanov. Methyltrimethoxysilane-based elastic aerogels: effects of the supercritical medium on structure-sensitive properties // Russ. J. Inorg. Chem., 2015, Vol. 60, No. 4, pp. 488–492.
17. N. Hüsing and U. Schubert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 22-45.
18. A. V. Rao, N. D. Hegde and H. Hirashima, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 305, 124-132.
19. L. W. Hrubesh, P. R. Coronado and J. H. Satcher Jr., *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, 285, 328–332.
20. W.-C. Li., M. Comotti, A.-H. Lu and F. Schüth, *Chem. Commun.*, 2006, 16, 1772–1774.
21. Щетанов Б.В. Материал плитки для внешнего высокотемпературного теплозащитного покрытия орбитального корабля «Буран» //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 41–50.
22. A.V. Rao, G.M. Pajonk, D.Y. Nadargi, M.M. Koebel, in: M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M.N.Y. Koebel (Eds.), *Aerogels Handbook, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*, Springer, New York, Dordrecht, Heidelberg, London, 2011, p. 84 ch. 4.
23. S. Yun, H. Luo, and Y. Gao, “Superhydrophobic silica aerogel microspheres from methyltrimethoxysilane: rapid synthesis via ambient pressure drying and excellent absorption properties,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 9, pp. 4535–4542, Dec. 2014.
24. Venkateswara Rao A., Pajonk G.M. / *J. Non-Cryst. Sol.* 2001, V.285, P.202.
25. Нефедов Н.И., Хасков М.А., Петрова А.П., Бузник В.М. Исследование термических свойств фторпарафинов и гидрофобных покрытий на их основе // Труды ВИАМ ([viam-works.ru](http://viam-works.ru)). 2017. № 2 (50). С. 96–106.

## **Снижение теплоизолирующей способности волокнистых материалов при воздействии климата и микромицетов**

Лаптев А.Б.<sup>1</sup>; Бобырева Т.В.<sup>1</sup>; Баринов Д.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Все материалы в той или иной степени подвержены негативному влиянию биологического повреждения. Процесс биодegradации материалов усугубляется тем, что микроорганизмы обладают высоким потенциалом адаптации к изменяющимся условиям, так они способны колонизировать новые материалы, могут начать утилизировать их как источник питания. Кроме того, организмы-деструкторы способны эффективно противостоять различным средствам защиты, особенно это касается микроскопических грибов и бактерий. Испытания теплоизолирующего волокнистого материала на основе базальтовой ваты выявило существенное увеличение теплопроводности под влиянием биологического фактора. Для обеспечения безопасной эксплуатации сложных технических систем необходимо предварительное тестирование материалов данного типа на грибостойкость.*

### ***Ключевые слова:***

*биозаражение, микроорганизмы, сложные технические системы, теплоизолирующие материалы, теплопроводность.*

Во всем мире уделяется особое внимание процессам квалификации материалов и мониторингу состояния конструкций и оборудования технологических процессов [1-4]. Экономические расчеты показывают, что

предупреждение разрушений, аварий и катастроф обходится значительно дешевле, чем их ликвидация. Надежность техники во многом определяется ее стойкостью к воздействию внешних абиотических и биотических факторов. В воздушной среде активно воздействуют на материалы бактерии, микроскопические грибы – микромицеты и, при длительном воздействии благоприятных для роста условий, растения и беспозвоночные животные. Организмы, воздействуя на объекты техники, не только вызывают их повреждения, но и изменяют рабочие характеристики, нарушая структуру и снижая их служебные свойства [5, 6].

В присутствии микроорганизмов речь уже идет о сохранности промышленных объектов и обеспечении пожарной и промышленной безопасности в масштабах страны [7-10].

Организмы-деструкторы обладают высоким потенциалом адаптации к изменяющимся условиям среды. Они способны колонизировать новые материалы, могут начать использовать их как источник питания, также биодеструкторы способны эффективно противостоять различным средствам защиты, особенно это касается микромицетов и бактерий. Поэтому, все материалы, так или иначе, подвержены негативному влиянию биологических факторов [11, 12].

Суммарно ущерб от биоповреждений оценивается в 2–3% объема всей промышленной продукции. При этом в процессах коррозии металлов, по разным оценкам, до 50% случаев связано именно с микробиологической коррозией. В абсолютных значениях это 2–3 млрд евро/год [13-15].

Потери от биологического повреждения в морских условиях – всем известного обрастания – до 50 млрд евро/год, и лишь 20% от этой суммы приходится на обрастание судов.

Влияние климата и эмиссии углекислого газа на мощность сезонно-талого слоя (СТС) является одним из основных параметров, характеризующим состояние многолетнемерзлых грунтов (ММГ). Изменения этой величины представляют интерес по следующим причинам. Прежде всего, СТС определяет режим надмерзлотных вод криолитозоны, условия подземного питания рек, формирования и исчезновения карстовых озер.

Вторая функция СТС – экологическая, поскольку он представляет собой среду корнеобитания растений [16]. Мощность СТС является одним из факторов, определяющих распространение биомов в Арктической зоне (рис. 1).

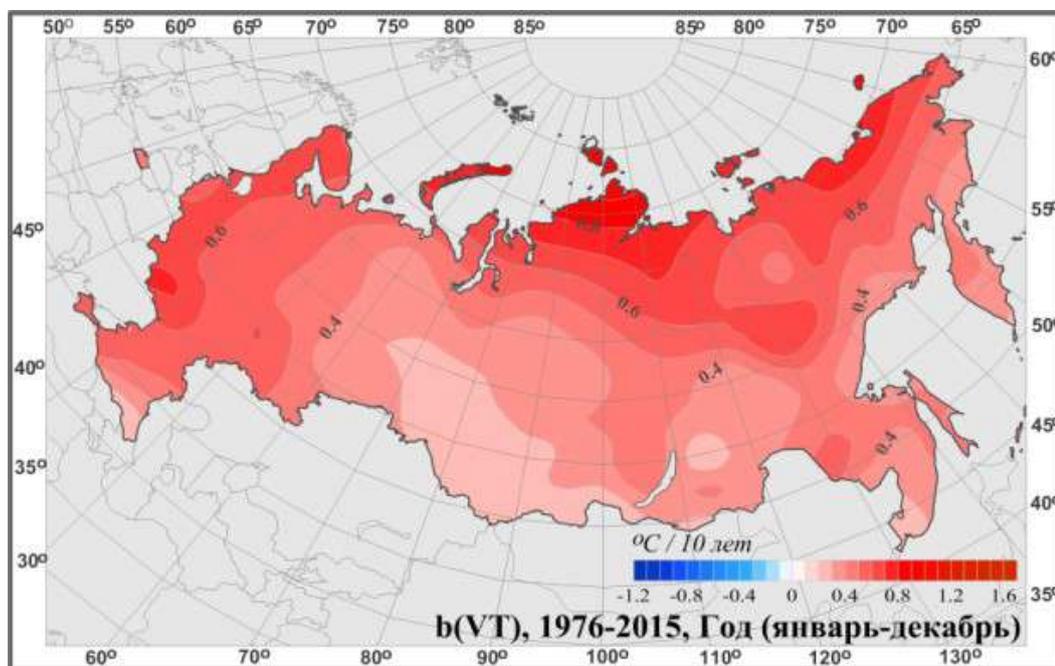


Рис. 1 – Коэффициент линейного тренда среднегодовой и средних сезонных значений температуры приземного воздуха на территории России за период 1976-2015 гг. (°C/10 лет)

Скорость ветра также является одним из главных климатических факторов. Число дней с сильным ветром, например в 2015 году, было близко к норме или меньше на всей территории страны: наибольшие по величине отрицательные аномалии получены на арктическом побережье Западной Сибири и в прибрежных районах Чукотки и Камчатки.

Повышение влажности атмосферы происходит в основном, в больших городах, именно там, где расположено большое количество сложных технических систем.

Из всего разнообразия материалов, одними из наиболее благоприятных для образования колоний и развития организма-биодеструктора являются волокнистые материалы. Именно волокнистые материалы и являются теплозащитой зданий, сооружений, железнодорожных вагонов и других сложных технических систем.

Для защиты материалов используются различные химические средства защиты (биоциды, фунгициды, пестициды и пр.). При разработке стараются максимально увеличить продолжительность их эффективного воздействия на микроорганизмы.

Среди всех микроорганизмов, поражающих теплоизоляционные материалы, именно микроскопические грибы, или микромицеты, приносят наибольший вред. Грибостойкость – один из важных параметров, характеризующих материал. Степень грибостойкости определяют как в лабораторных, так и в натуральных условиях. Сущность лабораторных испытаний состоит в том, что образец подвергается воздействию чистых культур грибов в оптимальных условиях для их роста. В ходе натуральных испытаний, которые длятся не менее 1 года, материал находится в условиях, приближенных к эксплуатационным, что способствует обнаружению всего спектра вредоносных организмов [17].

В процессе эксплуатации материала и при натуральных испытаниях в различных климатических зонах можно обнаружить не отмеченные ранее на авиационных материалах агрессивные виды грибов, которые появляются в результате процесса адаптации к новым субстратам [18]. При этом отмечено, что некоторые применяемые средства борьбы с агентами биоповреждений могут оказаться неэффективными по отношению к новым видам. Поэтому очень важно постоянное изучение микромицетов, повреждающих различные материалы, а также процессов их жизнедеятельности [19-21].

Основной источник микроскопических грибов – почва, откуда они распространяются по атмосфере с потоками воздуха и оседают на материалах различной химической природы.

Степень повреждения микроорганизмами теплоизоляционных материалов зависит от ряда факторов:

- 1) от внешних условий (влажности, температуры и др.);
- 2) от способов обработки материалов и взаимодействия компонентов во время обработки;

3) от состава материала и, следовательно, от возможности их использования микроорганизмами в качестве источников углерода, азота и других биогенных элементов

4) от внешних загрязнений [22]

Именно внешние органические загрязнения могут послужить основным триггером для роста микромицетов на теплоизоляционных материалах, так как прочие условия, такие как влажность и температура, как правило, выполняются при эксплуатации данных материалов.

Перечисленные изменяющиеся климатические факторы создают тенденцию к образованию более благоприятных условий для развития микроорганизмов. Нами была поставлена задача оценки их влияния на теплоизолирующую способность волокнистых материалов.

Для реализации экспериментов были отобраны пробы наиболее распространенной в настоящее время базальтовой ваты. Проведено её заражение грибами с применением минимального (не более 0,3 г/см<sup>2</sup> поверхности) количества жидкой среды Чапека-Докса.

В качестве биодеструктора был взят известный микромицет *Aspergillus niger*. Он выделяется из почвы, воздуха жилых и производственных помещений. Очень широко распространен на полимерных материалах. Встречается на смазках, ткани, коже, резине, лакокрасочных покрытиях. Исключительно активный продуцент различных физиологических веществ, способен расти как при низких, около нуля, температурах, так и при 45°C, однако оптимум роста при 30°C. Кроме того, *A. niger* встречается повсеместно в различных климатических зонах.

При нанесении споровой суспензии *A. niger* (рис. 2), содержащей 1,5 млн/см<sup>3</sup> спор на минеральную вату и выдерживании при оптимальных для развития гриба условиях (+28°C, влажность 90% ) первые признаки роста отмечаются уже на 6-е сутки.

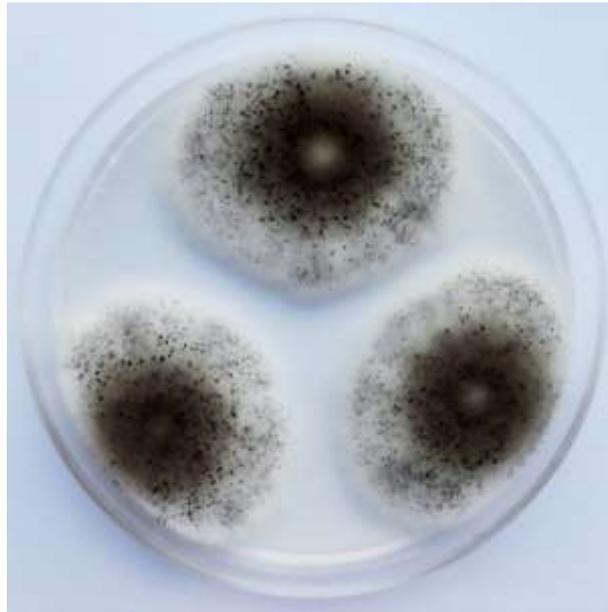


Рис. 2 – Внешний вид гриба *Aspergillus niger*

После культивирования в течении 12 суток при температуре 28°C на минеральной вате образовался плотный мицелиальный мат. Прорастание микромицетов вглубь материала составило не более 1 мм.

С применением установки для измерения теплопроводности стационарным методом НФМ-436 были проведены измерения теплопроводности неорганического теплоизолирующего материала (базальтовой ваты) в различном состоянии:

1. Выдерживание 12 суток при температуре +28°C, влажность 90%, но без заражения микромицетами (влажный);
2. Выдерживание 12 суток при температуре +28°C, влажность 90%, зараженный микромицетами (влажный зараженный образец) (Рис. 3);



Рис. 3 – Минеральная вата без микромицета (контроль)



Рис. 4 – Минеральная вата, зараженная *Aspergillus niger*, на 12-е сутки культивирования

Результаты измерения теплопроводности приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерения теплопроводности волокнистых материалов

Образец	Теплопроводность, Вт/м <sup>2</sup> К
Влажный	0,049
Зараженный влажный	0,1

Из таблицы видно, что образовавшийся мицелиальный мат значительно снижает теплоизоляционную способность волокнистого материала. Это

объясняется с одной стороны тем, что плотное сплетение существенно ухудшает вентиляцию и мешает удалению влаги из утеплителя. С другой стороны, грибок в ходе жизнедеятельности и в результате биохимических циклов сам является источником влаги в материале.

Известно, что основными требованиями к теплоизоляционным материалам являются низкая теплопроводность и пригодность для тепловой изоляции строительных конструкций жилищных, производственных и сельскохозяйственных зданий, поверхностей производственного оборудования и агрегатов. Эти материалы должны иметь небольшую среднюю плотность, что достигается с помощью повышения их пористости. Особенность микромицетов как агентов биоповреждения состоит в том, что они обладают мицелиальным ростом. Развиваясь на субстрате, гифы грибов заполняют поры теплоизоляционных материалов, ухудшая их эксплуатационные характеристики.

В процессе использования теплоизолирующих материалов нельзя исключить попадание на них различных загрязнений, что в сочетании с влажностью создает условия для развития микромицетов, источником которых является почва. В связи с этим в настоящее время испытания теплоизолирующих материалов на грибостойкость являются особенно актуальными.

Выводы:

На современном этапе развития техники и промышленного производства необходимо учитывать эколого-биологические аспекты их воздействия на сложные технические системы:

1. Изменение климатических условий, особенно Арктического побережья Российской Федерации приводит к повышению средней температуры, влажности, снижению скорости ветра, что создает благоприятные условия для роста и размножения микроорганизмов.

2. Активный рост микромицетов на материалах, в особенности волокнистых теплоизоляционных, приводит к увеличению их теплопроводности и ухудшению эксплуатационных характеристик

3. При определении возможности использования теплоизолирующих волокнистых материалов, в том числе для проектирования сложных технических систем в условиях Арктики, необходимо проводить тестирование материалов на грибостойкость.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 8. С. 7–17.

2. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1. //Вопросы материаловедения. № 1(85), 2016. С. 116-126.

3. Ахияров Р.Ж., Матвеев Ю.Г., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи //Нефтегазовое дело. 2011. №5. С. 232–242. <http://ogbus.ru/article/resursosberegayushhie-texnologii-predotvrashheniya-biozarazheniya-plastovyx-vod-predpriyatij-neftedobychi/> (Дата обращения 05.04.2016).

4. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М.. Опыт исследований биокоррозии металлов. Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 2(80), С. 36–57.

5. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А., Белова Н.А. Исследование аномально низкой коррозионной стойкости трубной стали теплообменной аппаратуры для нефтепереработки. //Нефтяное хозяйство. 2016. № 1. С. 118–121.

6. Ерасов В.С., Гриневич А.В., Сеник В.Я. Коновалов В.В. Трунин Ю.П., Нестеренко Г.И. Расчётные значения характеристик прочности авиационных материалов. //Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С.14–16.
7. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 8. С. 7–17.
8. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды //Нефтепромысловое дело. 2009. № 3. С. 44–46.
9. Ахияров Р.Ж., Матвеев Ю.Г., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи //Нефтегазовое дело. 2011. №5. С. 232–242. <http://ogbus.ru/article/resursosberegayushhie-texnologii-predotvrashheniya-biozarazheniya-plastovykh-vod-predpriyatij-neftedobychi/> (Дата обращения 05.04.2016).
10. Лаптев А.Б., Навалихин Г.П. Повышение безопасности эксплуатации промысловых нефтепроводов //Нефтепромысловое дело. 2006. № 1. С. 48–52.
11. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости материалов под воздействием климатических эксплуатационных факторов. Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 547–561.
12. Курс М.Г., Каримова С.А. Натурно-ускоренные испытания: особенности методики и способы оценки коррозионных характеристик алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 51–57.

13. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // Нефтепромысловое дело. 2008. № 9. С. 61–65.

14. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 76–87.

15. Лаптев А.Б., Перов Н.С., Бухарев Г.М., Кривушина А.А. Основные организмы биодеструкторы конструкционных материалов в водных средах. В сборнике: Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». Сборник докладов III Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП «ВИАМ». 2016. С. 19.

16. Буйволов Ю.А., Лазарева Г.А., Быкова И.В., Потютко О.М., Герасимова Т.А., Уваров А.Г. Ежегодник состояния экосистем поверхностных вод России (по гидробиологическим показателям). М.: ФГБУ «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук». 2015 год. Под научной редакцией проф., докт. биол. наук В.М. Хромова. 174 с.

17. Благник Р., Занова В. Микробиологическая коррозия. – М.Л.: Химия, 1965. – 222 с.

18. Бобкова Т.С., Злочевская И.В., Рудакова А.К., Чекунова Л.Н. Повреждение промышленных материалов и изделий под воздействием микроорганизмов. М.: Изд-во МГУ, 1971. – 147 с.

19. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Перов Н.С., Бухарев Г.М. Опыт ФГУП «ВИАМ» по исследованию биокоррозии в морской воде. Трубопроводный транспорт (теория и практика), № 4 (56) 2016. С. 28–31.

20. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков. // Пластические массы. № 3, 4, 2016. С. 58–62.

21. Гриневич А.В., Ерасов В.С., Луценко А.Н., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Скрипачёв С.Ю. Проблемные задачи определения расчетных прочностных характеристик авиационных конструкционных материалов / В сборнике: IX Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» посвящена 110-летию со дня рождения профессора, д.т.н. Николая Митрофановича Склярова : материалы конференции. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. 2017. С. 16.

22. Васильева А.А., Чекунова Л.Н, Биланенко Е.Н., Качалкин А.В., Полякова А.В. Особенности вида *Monascus floridanus* P.F.Cannon et E.L.Barnard, выделенного из авиационного топлива // Микробиология, 2012. Т.81. №2. С.266–272.

## **Микроволновое спекание – перспективная технология для получения алюмосиликатных теплоизоляционных керамических материалов**

Женжурист И.А.<sup>1</sup>, к.т.н.

ir.jenjgur@yandex.ru

<sup>1</sup>Казанский государственный архитектурно-строительный университет

### ***Аннотация:***

*Исследован процесс спекания композиций на основе асбеста и золы с жидко-стекольной связкой при спекании в электромагнитном поле СВЧ и традиционном нагреве в печи. Отмечена роль алюмооксидного модификатора - наноразмерного гидрозоля оксида алюминия.*

### ***Ключевые слова:***

*асбест, зола, жидкое стекло алюмооксидный модификатор, поле СВЧ, структура, свойства алюмосиликатов.*

### **Введение**

Алюмосиликатная керамика является основой большого количества огнеупорных, термостойких, в том числе теплоизоляционных материалов. Это обусловлено высокой химической и термической стабильностью образующих ее оксидов, прежде всего оксида алюминия. Многие теплоизоляционные термостойкие материалы изготавливают с использованием волокон на основе оксида алюминия  $Al_2O_3$ . Разработки в области нанотехнологии позволили создать на их основе материалы с уникальными свойствами.

Армирование термостойкими волокнами керамических, отличающихся

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
повышенной хрупкостью, материалов позволяет придать им требуемую прочность. Использование керамических и нано волокон позволяет создавать материалы нового поколения – легкие и прочные для применения при повышенных температурах и в агрессивных средах. Чаще всего используют волокна на основе  $Al_2O_3$ , муллита и стеклянные.

Теплоизоляционные материалы с волокнистой структурой обладают повышенными механическими характеристиками по сравнению с ячеистыми, порошковыми и другими материалами одинаковой объемной плотности. Механические свойства волокнистых материалов изменяются при спекании волокон, меняется пористость и плотность материала, с которой связана его теплопроводность. При понижении пористости структура волокнистых тел приближается к структуре порошковых, для которых влияние спекания проявляется в большей степени, поскольку прочность таких материалов зависит от контактов между частицами.

Волокнистая структура материала может формироваться в процессе синтеза. Поскольку часто волокна синтезируют из расплава, в процессе спекания при определенных условиях может формироваться волокнистая структура материала. В этом отношении перспективным методом может стать синтез термостойкого материала под действием электромагнитного поля высокой частоты [1, 2]. Этот метод имеет важное технологическое преимущество: меньшее число технологических операций, отсутствие высокотемпературной обработки, экологичность процесса.

Для материалов первой (основной) изоляции (плит и изделий сложной формы) важен состав композиции из связующего и армирующего наполнителя, которые в процессе термообработки формируют структуру материала. От физико-химических параметров контактной зоны зависит прочность материала.

**Цель работы** – сравнить прочностные характеристики алюмосиликатного материала, полученного в процессе традиционного термического нагрева и под действием микроволнового электромагнитного поля СВЧ. Проверить влияние алюмооксидной добавки на структуру и

конечные свойства материала.

### **Экспериментальная часть**

Для исследований были выбраны два многотоннажных отхода: природный гидросиликат магния – асбест (пористый волокнистый минерал) и многокомпонентный алюмосиликат – зола Ново-Иркутской ТЭЦ, состоящая из пустотных сфер размером от 1 до 100 мкм. В состав золы входят термостойкие минералы: кварц (около 30%), муллит (7%), силлиманит (2,7%), белит (около 3,5%), которые составляют основу большого количества обожженной керамики, и асбест ( $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) А-7 (фракция менее 2 мм), А-6 (фракция менее 5 мм) ОАО «Оренбургские минералы».

В качестве связующего – натриевое жидкое стекло плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$  (ГОСТ 13079-81). В качестве модификатора гидрозолей оксида алюминия (АЗ) с размером кристаллита типа бемита размером 3.5–4.0 нм. Гидрозоли были синтезированы и исследованы в ОАО «КазХим НИИ».

Ранее проведенные исследования поведения алюмосиликатных композиций под действием импульсного микроволнового излучения показали повышение дисперсности исходных минеральных образований. Это приводило к изменению структуры в тонкой фракции золей в процессе кристаллизации, а после обжига увеличивалась в обожженном материале доля фазовой структуры наноразмерного уровня. Прочность этого материала была наибольшей [3, 4]. Результаты ИК-спектроскопии показали изменения в валентных и деформационных колебаниях связей кремне- и алюмосиликатных каркасов, деформации силоксановых групп. Это может приводить к переориентации зарядов и повышению реакционной активности на границе раздела фаз, образованию ассоциатов и в присутствии модификатора – характерных структур [3]. Особенно отмечена повышенная активность кварца с алюмооксидным модификатором [3].

Основные фазы керамического материала (кристаллические и аморфные) по своему механизму поглощают излучение, обусловленное

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
электронной упругой поляризации. Поскольку технология микроволнового спекания реализуется проще в оксидных композициях и осложняется в полиминеральных массах из-за различной реакции каждого компонента сырьевой смеси на поле СВЧ, были выбраны для исследования два компонента (асбест и зола), химический и фазовый состав которых значительно отличается. Кроме этого, асбест имеет волокнистую структуру, а зола – зернистую.

Среди всех тугоплавких оксидов  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  выделяются широким распространением в сырьевых материалах из природного сырья. Наиболее значимые термостойкие волокна – это вискеры (наноразмерные волокна из  $Al_2O_3$  и муллита). Поскольку в природном алюмосиликатном сырье всегда присутствует кремнезем, то волокна оксида алюминия могут содержать различные метастабильные, с повышенной химической активностью модификации, а также добавки оксида кремния и образовываться в этой среде. В присутствии  $SiO_2$  получены наноразмерные вискеры (рис. 1) [5, 6, 7]. Считают, что рост вискерообразования связан с формированием жидкой фазы, которая образуется в системе при умеренных температурах за счет наличия примесей соединений натрия и оксидов (гидроксидов алюминия).

Считают, что рост вискерообразования связан с формированием жидкой фазы, которая образуется в системе при умеренных температурах за счет наличия примесей соединений натрия и оксидов (гидроксидов алюминия). Проведение процесса спекания при пониженных температурах и высоких скоростях прохождения процесса выполняется при спекании керамики в микроволновом (СВЧ) электрическом поле.

Традиционная технология получения теплоизоляционных материалов включает пропитку заготовки связующим и термообработку изделия. В качестве связующего часто используют жидкое стекло [2, 8]. Введение жидкого стекла позволяет регулировать прочность и пористость получаемых материалов. Ионы алюминия и щелочно-земельных металлов способствуют

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы быстрой коагуляции жидкого стекла за счет образования нерастворимых силикатов.

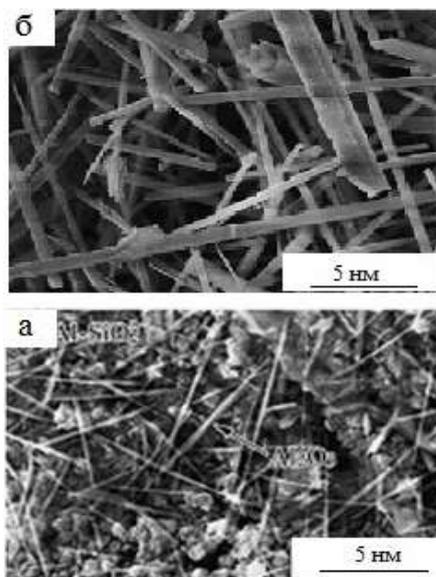


Рис. 1 – Вискеры из оксида алюминия (а) [5] и муллита (б) [7]

В работе образцы готовили увлажняя сырьевую массу жидким стеклом плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$  в количестве 10–16%. Формовочная влажность 16% поддерживалась добавлением в жидкое стекло воды. Формовали образцы – цилиндры диаметром 30мм, высотой 50 мм при давлении прессования 10-30 МПа для асбеста и 20-40 МПа для золы. Образцы, полученные с использованием разбавленного водой жидкого стекла и высокого давления, при быстром увеличении мощности облучения СВЧ трескались из-за большого давления паров воды.

Жидкое стекло в процессе нагрева до  $250^\circ\text{C}$  теряет адсорбционную и кристаллизационную воду и до  $400^\circ\text{C}$  проводят вспенивание материала. До  $700^\circ\text{C}$  удаляется гидратная вода и проходит отверждение материала. У асбеста до  $400^\circ\text{C}$  теряется адсорбционная, а до  $600^\circ\text{C}$  химически связанная вода. После этого у него пропадает эластичность и значительно падает прочность. Зола состоит из термостойких минералов и при нагреве удаляется адсорбционная вода

Образцы, полученные в одинаковых условиях, подвергали термообработки в муфельной печи до температур  $300^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  для образцов

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы из асбеста и 800°С для образцов из золы, с выдержкой 1 час. Термообработку образцов в микроволновой печи проводили при частоте поля 2450 МГц, плавном подъеме мощности до 600 и 800 Вт. В зависимости от состава общее время термообработки было 5–7 мин с выдержкой при максимальной мощности 1–2 мин. Составы на разбавленном водой жидком стекле выдерживались при низкой мощности на 1 мин. дольше. Образцы осматривали, замеряли и испытывали на прочность.

Результаты испытаний приведены на графиках (рис. 2, 3). Видно, что образцы, полученные при термообработке в поле СВЧ, имели превышение прочности в сравнение с прочностью образцов, обожженных в печи.

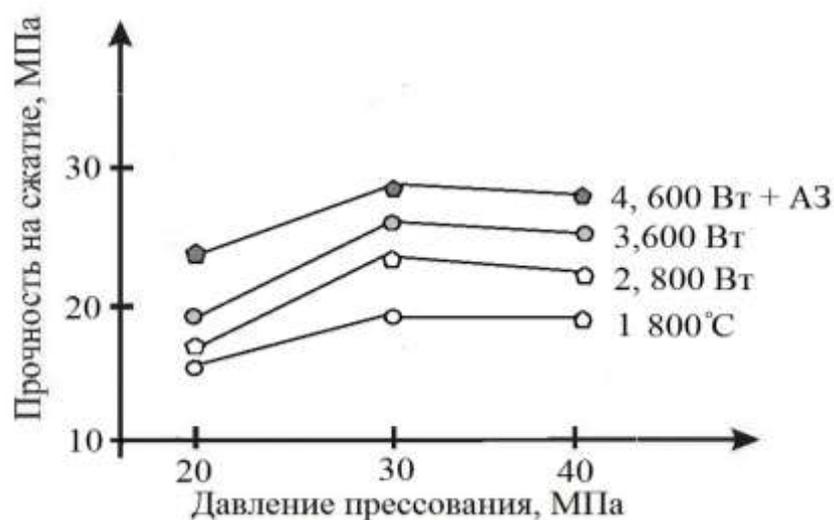


Рис. 2 – Зависимость прочности на сжатие от давления прессования образцов с 16% добавки жидкого стекла на основе золы Ново-Иркутской ТЭЦ

Образцы, которые прошли термообработку в поле СВЧ до напряжения в 600 Вт для асбеста и золы показывают более высокий уровень прочности, чем при 800 Вт.

Добавление гидрозоля оксида алюминия АЗ в жидкое стекло и выдержке при 600 Вт была получена наибольшая прочность образцов. Для составов с добавкой АЗ при быстром подъеме напряжения поля до 800 Вт образцы растрескивались. Образцы, полученные при высоком давлении, раскалывались на мелком асбесте и рассыпались на золе.

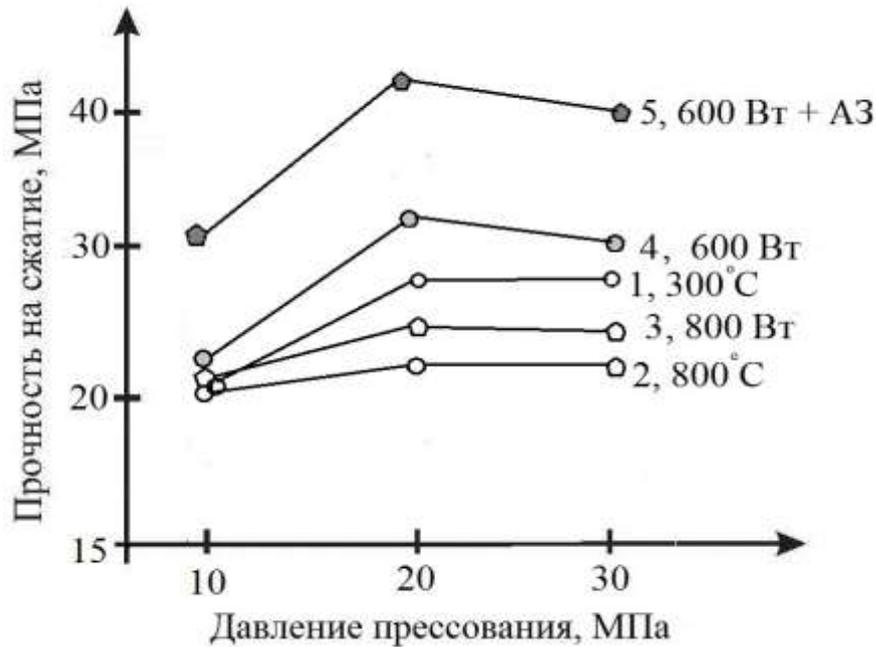


Рис. 3 – Зависимость прочности на сжатие от давления прессования образцов с 16% добавки жидкого стекла на основе асбеста А 7

Для длинноволокнистого асбеста А 6 были продублированы составы, которые показали наибольшую прочность для асбеста А 7. Результаты показаны на рис. 4.

Видно, что уровень прочности для образцов на длинноволокнистом асбесте значительно выше. При ускорении подъема напряжения не наблюдалось значительного растрескивания образцов.

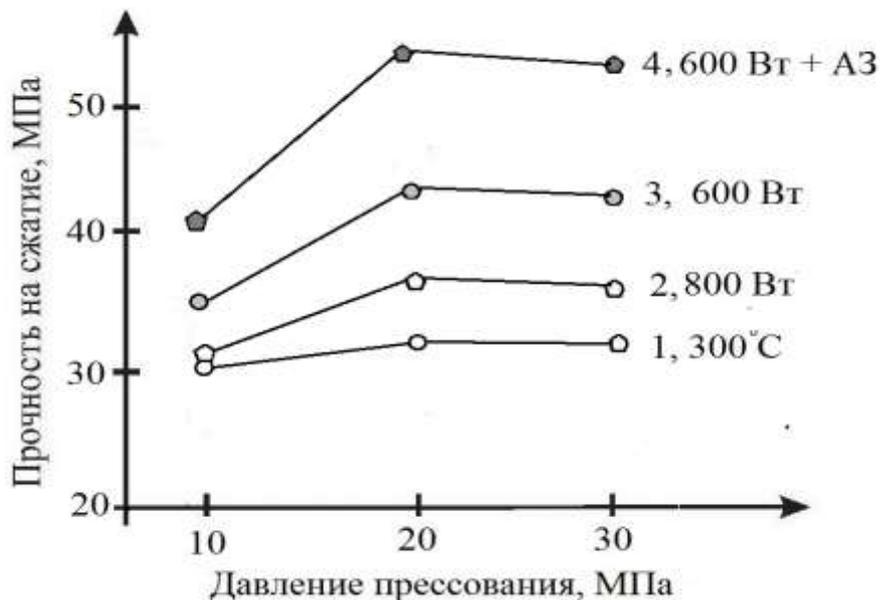


Рис. 4 – Зависимость прочности на сжатие от давления прессования образцов с 16% добавки жидкого стекла на основе асбеста А 6

В случае использования 8% жидкого стекла уровень прочности образцов был значительно ниже. При этом в процессе обработки образцов в поле СВЧ наблюдали отколы и трещины при быстром подъеме напряжения из-за выброса паров воды. При использовании длиноволокнистого асбеста этой проблемы не наблюдалось, однако уровень прочности оставался низким.

Изучение микроструктуры образцов показало, что при добавлении алюмозоля и спекании в поле СВЧ в межфазной области обнаружено появление волокнистых кристаллов. Это, вероятно, является причиной повышенной прочности образцов с добавкой в жидкое стекло алюмозоля АЗ.

На рис. 4 показана микроструктура образцов из асбеста (а, б, в) и золы (г, д, е), снятых на растровом микроскопе (Philips SEM 515).

Из рис.4 видно, что обработка композиции с жидким стеклом в поле СВЧ приводит к образованию на поверхности наполнителя гелеобразного осадка. При добавлении в жидкое стекло алюмозоля АЗ приводит к образованию столбчатых кристаллов у асбеста и игольчатых кристаллов у золы. Вероятно, это приводит в конечном итоге к значительному повышению прочности материала.

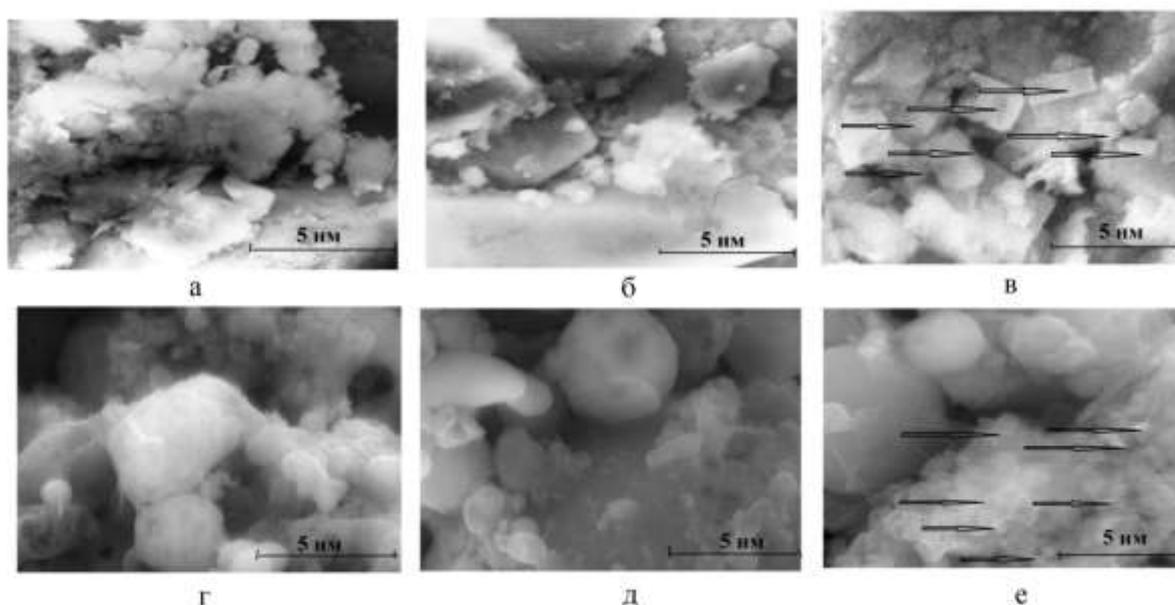


Рис. 4 – Микрофотографии среза образцов из асбеста (а-в) и золы (г-е) с жидким стеклом ЖС для составов: а, г – с ЖС и 800°С; б, д – с ЖС и СВЧ; в, е – с ЖС, АЗ и СВЧ

На рис. 5 показаны образцы из мелковолокнистого асбеста с жидким стеклом после испытаний на сжатие. Видно, что образцы, спеченные при традиционном нагреве в печи, хрупко разрушаются и волокнистая структура не наблюдается. Образцы, нагретые до 800°C, при испытаниях рассыпались в порошок. Образцы, спеченные в СВЧ, при испытаниях сохраняют структуру.



Рис. 5 – Образцы композиций с 16 % жидкого стекла из асбеста А 7 после испытаний на сжатие, полученных спеканием в печи: 1. Муфельной при 300°C; 2. СВЧ

Для составов на основе золы, состоящей из термостойких минералов, было важно проверить влияние поля СВЧ на эти компоненты. Для масс образцов из золы с жидким стеклом, прошедших термообработку в поле СВЧ и традиционный нагрев в печи, был сделан рентгенофазовый анализ на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2. 4. Результаты представлены в таблице 1.

Результаты рентгенофазового анализа образцов

Состав, технология	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, mass%	Размер ОКР, нм
Зола, жидкое стекло, СВЧ	SiO <sub>2</sub>	6.9 ± 1.7	48.3
	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.6 ± 2.4	12.8
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4 ± 0.1	-
	AlSiO_mullite	5.9 ± 1.5	43.1
	CaCO <sub>3</sub>	1.2 ± 0.3	43.7
	Аморфная фаза	76	
Зола, жидкое стекло, нагрев в печи	AlSiO_mullite	9.6 ± 0.4	36.4
	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> _kaolin	13.6 ± 0.5	167.8
	SiO <sub>2</sub>	3.5 ± 0.1	-
	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	12.8 ± 0.5	28.9
	CaCO <sub>3</sub>	11.5 ± 0.4	> 150
	Аморфная фаза, следы фазы Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49	

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что исходные термостойкие компоненты золы после спекания образца в поле СВЧ остались без изменения состава, причем кристаллиты основных фаз лежат в наноразмерном диапазоне. В массе увеличился процент аморфной фазы (стекла), учитывая присутствие Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, способствующего образованию стекла при пониженных температурах в керамических массах.

Для образца при традиционном нагреве в печи наблюдаются изменения в фазовом составе. Вместо силлимонита образовались каолин и щелочной алюмосиликат, которые в процессе эксплуатации при нагревании будут претерпевать фазовые преобразования. Это отразится на прочности и структурной целостности образца. Сформировались большие кристаллы кальцита. Размер кристаллитов превышает 100 нм. Количество аморфной стекло-фазы, которая отвечает за прочность образца, снизилось. Это совпадает с внешними изменениями цвета образца, как видно из рис. 6.



Рис. 6 – Образцы из композиции с 16 % жидкого стекла из золы Ново-Иркутской ТЭЦ после термообработки в печи: 1. СВЧ; 2. Муфельной.

*Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания № 7.1955.2014/К.*

### **Заключение**

Результаты исследований позволяют лучше понимать механизм формирования алюмосиликатов и показывают перспективное направление для разработки эффективной технологии получения керамических и теплоизоляционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

### **Литература**

1. Знаменский Л.Г., Варламов А.С. Низкотемпературный синтез муллита в керамике по золь-гель процессу при электроимпульсном воздействии на коллоиды // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2014. № 4-5. С. 2–5.
2. Суворов С.А., Туркин И.А., Дедовец М.А. Свойства корундоциркониевых материалов, полученных саморазогревом в электромагнитном поле СВЧ // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2003. № 6. С. 2–5.
3. Женжурист И.А. Микроволновая обработка силикатов полем СВЧ с модификаторами на основе оксида алюминия // *Стекло и керамика*. 2015. № 7. С. 39–43.

4. Жужков А.В., Паукштис У.А., Криворучко О.П., Молина И.Ю., Ларина Т.В., Пармон В.Н. Особенности формирования Льюисовских центров при воздействии СВЧ излучения на гиббсит // *Журнал физической химии*. 2013. №9. С.1496–1506.

5. Dickon HL, Yu P, Ma NG, Lo CK, Kwok WY, Yau MY, et al. Formation of micronsized and nanometer-sized single crystal alumina whiskers by displacement reactions. // *J Eur Cer Soc*. 2006. 26. P. 1561-1565.

6. Zhang P, Liu J, Du H, Li Z, Li S, Li S, et al. Molten salt synthesis of mullite whiskers from various alumina precursors. // *J Alloys and Compounds*. 2010. P. 491:447–451.

7. Park YM, Yang TY, Yoon SY, Stevens R, Park HC. Mullite whiskers derived from coal fly ash. // *Mat Sci Eng A*. 2207 .P. 454-455:518-522.

8. Страхов А.В., Иващенко Н.А., Тимохин Д.К. Влияние активных минеральных наполнителей на формирование структуры и свойств энергоэффективных строительных композитов // *Вестник СГТУ*. 2012. № 3 (67) . С. 228– 230.

9. Лотов В.А., Кутугин В.А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций. // *Стекло и керамика*. 2008. №1. С. 6–10.

10. Верещагин В.И., Борило Л.П., Козик А.В. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов // *Стекло и керамика*. 2002. №9. С. 26–28.

## **Влияние спекающей добавки на синтез, структуру и свойства оксинитрида алюминия**

Забелин Д.А.<sup>1,2</sup>; Чайникова А.С.<sup>1,2</sup>, к.т.н.;

Щеголева Н.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Игнатьева Е.С.<sup>2</sup>, к.х.н.;

Голубев Никита Владиславович<sup>2</sup>, к.х.н.; Качаев А.А.<sup>1</sup>

zabelin2@mail.ru

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

### ***Аннотация:***

*Синтезирована керамика на основе оксинитрида алюминия с применением метода искрового плазменного спекания. Изучено влияние спекающей добавки  $Y_2O_3$  и условий получения керамики на ее фазовый состав и физико-механические свойства.*

### ***Ключевые слова:***

*оксинитрид алюминия, искровое плазменное спекание, микротвердость, трещиностойкость.*

### **Введение**

Прозрачная керамика на основе поликристаллического оксинитрида алюминия характеризуется высокими значениями прочности, твердости, а также повышенной абразиво- и влагостойкостью. В таблице 1 представлены

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
 некоторые физико-механические свойства AlON в сравнении другими  
 оптически прозрачными материалами.

Таблица 1

Значения физико-механических свойств  
 некоторых оптически прозрачных материалов [1]

Материал Свойство	Оксинитрид алюминия (Al <sub>23</sub> O <sub>27</sub> N <sub>5</sub> )	Плавленый кварц (SiO <sub>2</sub> )	Сапфир (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Шпинель (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Оксид магния (MgO)	Сульфид цинка (ZnS)	Оксид иттрия (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,70	2,50	3,98	3,59	3,58	4,08	5,03
Модуль Юнга, ГПа	317	73	420	199	245	74	179
Коэффициент Пуассона	0,24	0,17	0,22	0,26	0,18	0,30	0,23
Предел прочности при изгибе, МПа	379	110	689	48	7	62	55
Микротвердость по Кнупу, ГПа	18,0	4,5	22,0	15,0	6,0	2,5	7,0

Из таблицы видно, что керамика на основе AlON сопоставима с другими поликристаллическими оптическими материалами по плотности, а по значениям механических свойств (модуль упругости, микротвердость, прочность при изгибе) превышает их. Кроме того, оптические свойства AlON близки к таковым для монокристаллического сапфира. Диапазон пропускания этой керамики составляет 0,2–6,0 мкм [2]. Уникальное сочетание механических и оптических свойств делает AlON перспективным для изготовления окон различного назначения, прозрачных в видимой и ИК-области, а также для производства прозрачной брони.

Несмотря на то, что за рубежом AlON выпускается в промышленных масштабах компанией Surmet (США), в России ведутся, главным образом, лишь разработки. Традиционные методы синтеза оксинитрида алюминия (спекание без приложения давления, горячее прессование, горячее изостатическое прессование и др.) требуют использования высоких температур (до 1950–1980°С) и продолжительных обработок (до 18 ч). В связи с этим проведение исследований в области разработки энергоэффективных методов получения прозрачной керамики на основе AlON остаются актуальными.

Одним из способов снижения температуры синтеза керамических материалов из оксинитрида алюминия является введение в них добавок, приводящих к образованию жидкой фазы в процессе их спекания (спекающих добавок). Согласно данным литературы в качестве таких добавок для AlON используются  $Y_2O_3$  или  $La_2O_3$ . Показано, что наибольшему уплотнению (относительная плотность 99,2%) способствует введение  $Y_2O_3$  в количестве 0,6 мас.% [3].

Другой способ повышения энергоэффективности синтеза AlON – применение метода искрового плазменного спекания (ИПС). Он заключается в создании между частицами порошкового материала искровой плазмы путем прохождения импульса постоянного тока непосредственно через заготовку, что позволяет достигать высоких скоростей нагрева и охлаждения (до 600°C/мин) и 100%-ного уплотнения заготовки при более низких температурах и временах обработки, чем традиционный обжиг или горячее прессование. Все это делает ИПС экономически выгодной технологией, которой в последние годы посвящено значительное количество работ. Однако большинство исследований проводится на образцах, диаметр которых не превышает 20 мм, тогда как бóльший интерес представляет получение крупногабаритных изделий.

Таким образом, целью данной работы являлся синтез образцов керамики на основе оксинитрида алюминия диаметром 60 мм методом ИПС и изучение влияния введения  $Y_2O_3$  и условий получения керамики на ее фазовый состав и физико-механические свойства.

#### **Методика исследования**

В качестве исходных компонентов для получения керамики использовали промышленные субмикронные порошки AlN и  $\alpha-Al_2O_3$ . Порошки смешивали в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу AlON согласно диаграмме состояния системы AlN- $Al_2O_3$  [4]. Исходя из литературных данных в качестве спекающей добавки в состав образцов вводили 0,6 мас.%  $Y_2O_3$  [3, 5]. Для сравнения была получена керамика на

основе оксинитрида алюминия без спекающей добавки. Изучение морфологии исходных порошков, а также микроструктуры образцов проводили с применением сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490LV (Jeol). Порошки перемешивали с применением ультразвука в течение 1 ч и подвергали ИПС на установке КСЕ FCT H-HP D 25-SD при температурах 1600 и 1700°C и давлении 50 МПа с продолжительностью выдержки 1 ч. Диаметр полученных образцов составил 60 мм.

Фазовый состав порошков исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) с использованием  $\text{CuK}\alpha$  – излучения и никелевого фильтра на образцах в виде пластин. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания. Определение трещиностойкости и микротвердости осуществляли методом индентирования на приборе Tester HV-1000B с использованием нагрузки на индентор 1000 г. Ударную вязкость измеряли с помощью маятникового копра фирмы Zwick, а предел прочности при четырехточечном изгибе – универсальной высокотемпературной испытательной машины Zwick.

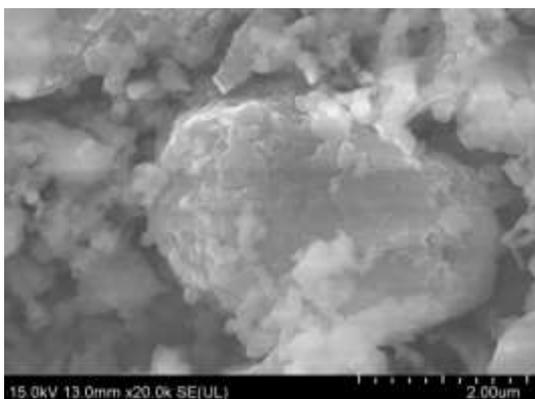
### **Результаты эксперимента**

Результаты электронной микроскопии исходных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 1) показали, что субмикронный порошок AlN представлен агрегатами размером порядка единиц микрометров, состоящих из частиц гексагональной формы с размерами на уровне десятых долей микрометра. Порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  представлены агрегатами, состоящими из сферических частиц с размерами на уровне десятых долей микрометра.

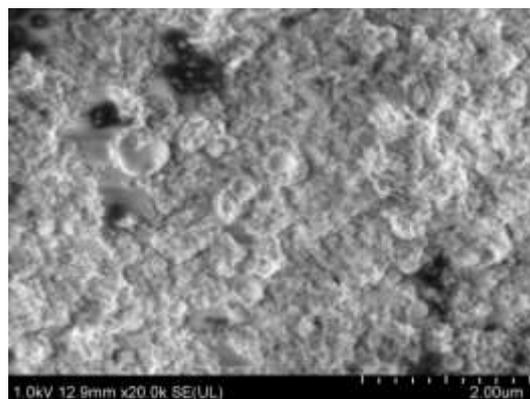
По результатам рентгенофазового анализа синтезированных образцов керамики (рис. 2) было установлено, что независимо от содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и температуры ИПС, основной фазой в них является оксинитрид алюминия ( $\text{Al}_{2,78}\text{O}_{3,65}\text{N}_{0,35}$ , ICDD PDF-2 №01-080-2173). В образце, полученном при температуре 1600°C без добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 1a), присутствуют остаточные фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и AlN. В остальных образцах присутствуют слабые брегговские

отражения неидентифицируемых фаз, близких по структуре к фазам  $Al_2O_3$  и  $AlN$ . Показано, что введение  $Y_2O_3$  приводит к увеличению содержания оксинитрида алюминия в керамике. Об этом свидетельствует более высокая интенсивность пиков, соответствующих фазе  $AlON$ , на рентгенограммах образцов, содержащих спекающую добавку (рис. 2(б, г)). Полученные результаты согласуются с данными работы [3], в которой показано, что  $Y_2O_3$  способствует кристаллизации оксинитрида алюминия.

а)



б)



в)

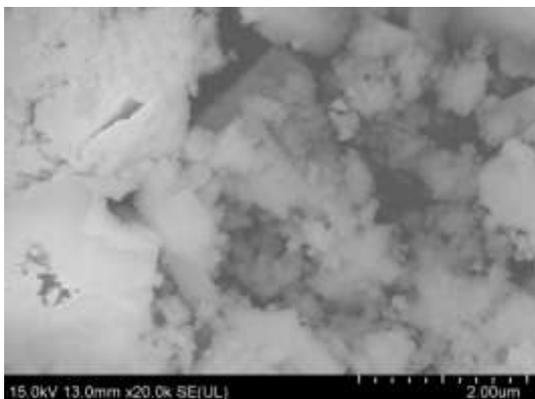


Рис. 1 – Морфология исходных субмикронных порошков нитрида алюминия (а), оксида алюминия (б) и оксида иттрия (в)

На рисунке 3 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии образца, содержащего спекающую добавку  $Y_2O_3$ , синтезированного при температуре  $1600^{\circ}C$ . Сканирующая электронная микроскопия показала, что в объеме полученных образцов присутствуют внутрикристаллические и межкристаллические поры размером порядка 1,5 мкм. Это свидетельствует о незавершенности процесса спекания материалов

до начала их рекристаллизации, которая приводит к захвату пор внутри кристаллов. Данная проблема может быть решена в дальнейшем путем оптимизации условий искрового плазменного спекания образцов: увеличения давления, или длительности термообработки.

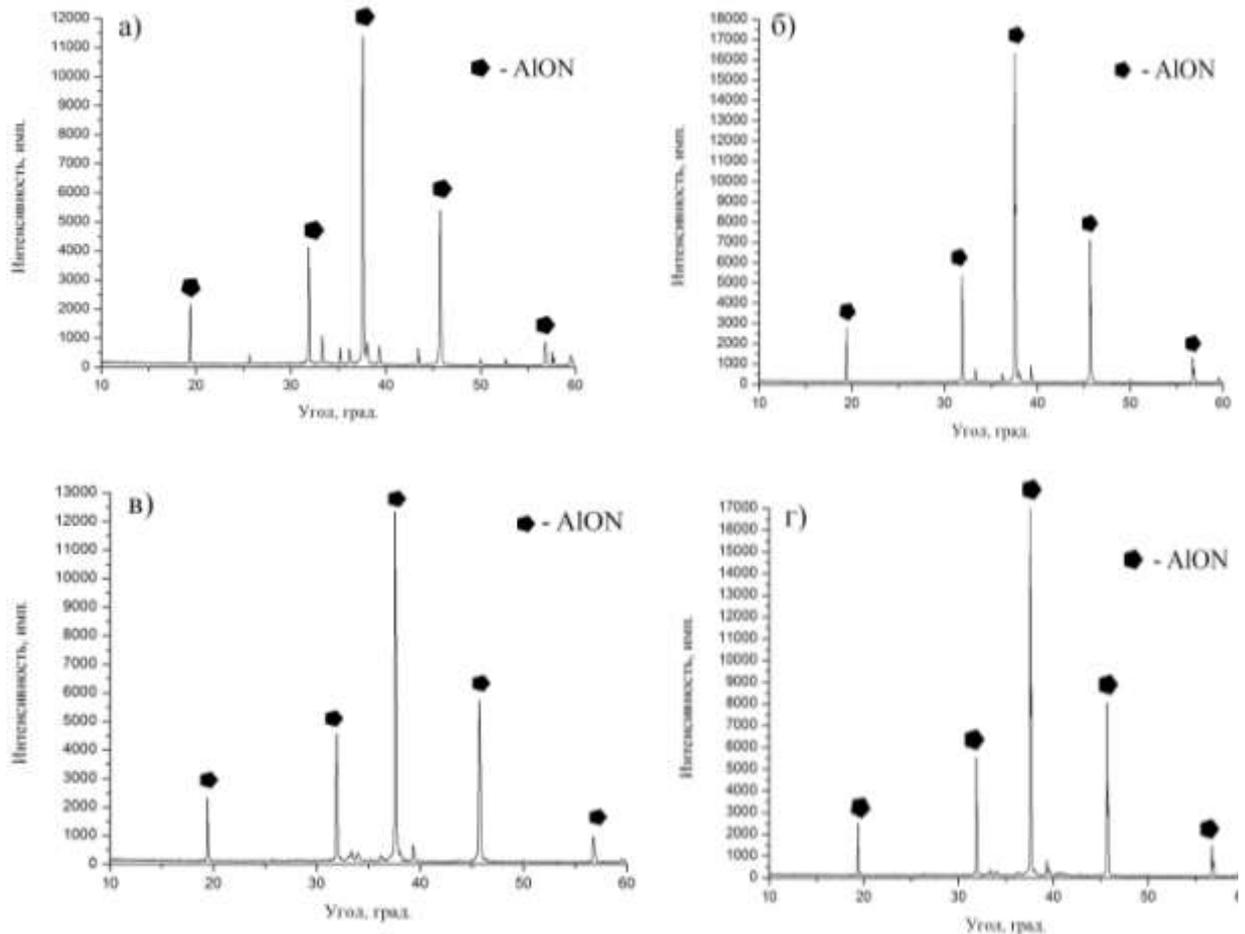


Рис. 2 – Рентгенограммы образцов, полученных методом ИПС:  
а – при 1600°C без  $Y_2O_3$ ; б – при 1600°C с добавкой  $Y_2O_3$ ; в – при 1700°C без  $Y_2O_3$ ;  
г – при 1700°C с добавкой  $Y_2O_3$

На рисунке 4 представлены результаты энергодисперсионного анализа образца, содержащего спекающую добавку  $Y_2O_3$ , синтезированного при температуре 1600°C. Согласно полученным данным, в образце имеются области, содержащие соединения оксидов алюминия и иттрия переменного состава (спектр 39, спектр 40).

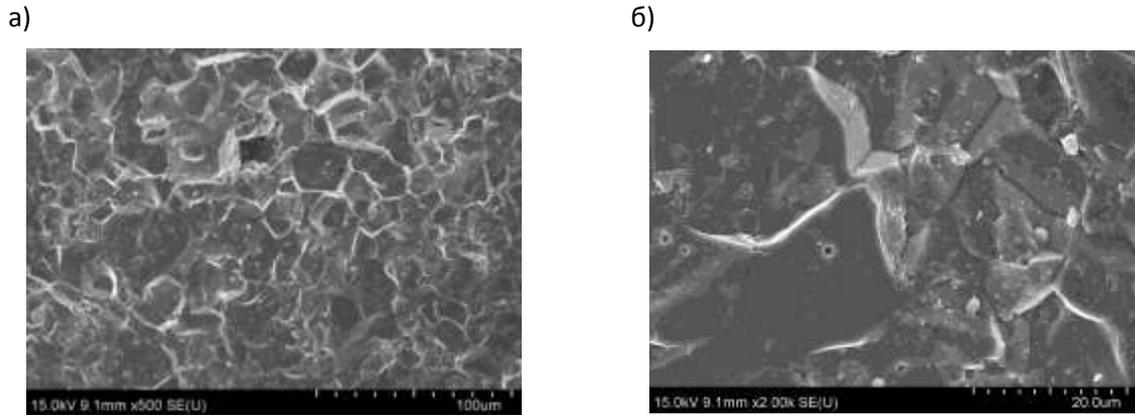


Рис. 3 – Результаты СЭМ образца, содержащего  $Y_2O_3$ , полученного методом ИПС при  $1600^\circ C$ : а – увеличение  $\times 500$ ; б – увеличение  $\times 2000$

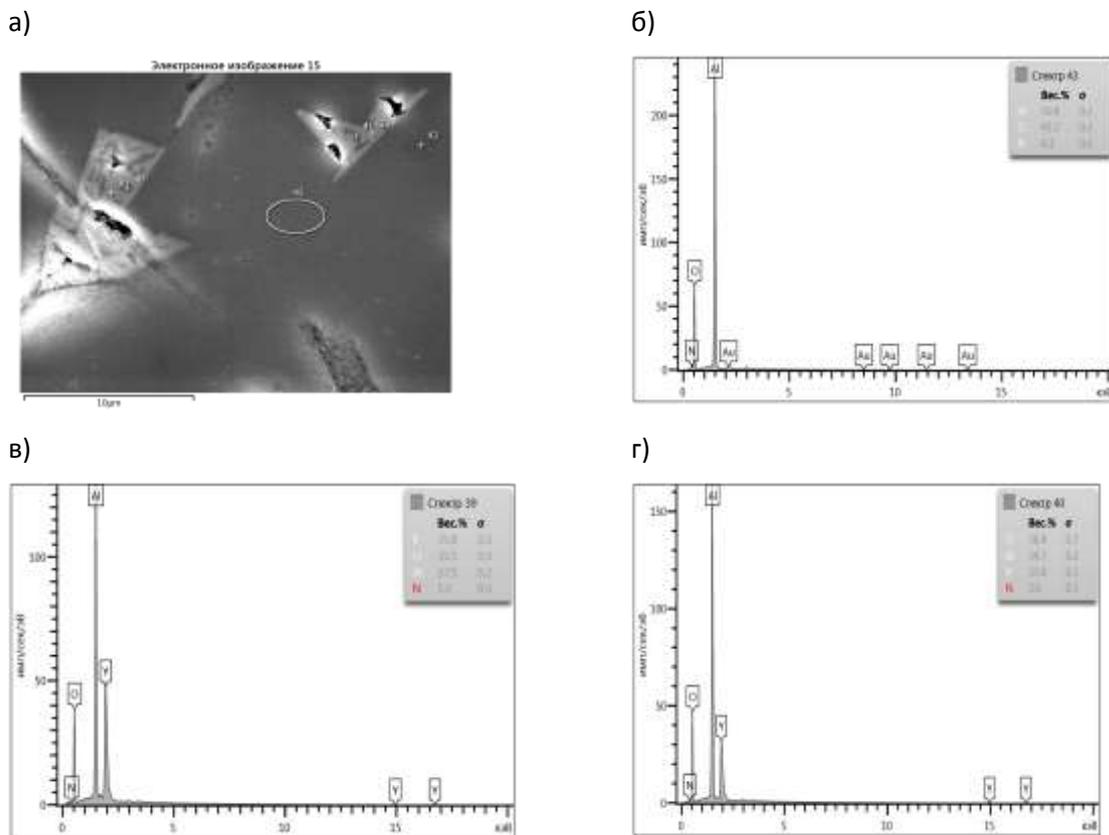


Рис. 4 – Результаты энергодисперсионного анализа образца, содержащего добавку  $Y_2O_3$ , полученного методом ИПС при  $1600^\circ C$ : а – электронное изображение поверхности данного образца; б, в, г – энергодисперсионные спектры точек №43, №39 и №40 соответственно

Результаты изучения физико-механических свойств синтезированных образцов представлены в таблице 2. Установлено, что образцы, содержащие спекающую добавку  $Y_2O_3$ , характеризуются меньшей открытой пористостью ( $P_0$ ), более высокой кажущейся и относительной плотностью ( $\rho_{\text{каж.}}$  и  $\rho_{\text{отн.}}$ ,

соответственно), а также трещиностойкостью ( $K_{IC}$ ), что согласуется с данными литературы [3]. При этом повышение температуры обработки керамики до  $1700^{\circ}\text{C}$  приводит к снижению значений последних характеристик. Вероятно, это может быть обусловлено бóльшим размером зерен оксинитрида алюминия, образовавшихся в процессе ИПС при более высоких температурах. Микротвердость по Виккерсу ( $H_V$ ) всех образцов одинакова и не зависит от их состава и условий синтеза.

Таблица 2

Физико-механические свойства синтезированных образцов керамики в сравнении с данными литературы

№ образца	Содержание $\text{Y}_2\text{O}_3$ , мас. %	T (ИПС), $^{\circ}\text{C}$	$P_0$ , %	$\rho_{\text{каж}}$ , $\text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}$ , %	$K_{IC}$ , $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	$H_V$ , ГПа	$a_n$ , $\text{Дж/мм}^2$	$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа
1	0	1600	0,2	3,64	98,4	3,6	17	-	-
2	0,6		0,1	3,67	99,2	3,7	17	2	160
3	0	1700	0,8	3,61	97,6	3,5	17	-	-
4	0,6		0,1	3,66	98,9	3,5	17	2	100
Данные работы [3]	0,6	1600	-	-	99,2	3,7	17	-	-

Образцы, не содержащие добавку  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , растрескивались при охлаждении, что не позволило определить значения их ударной вязкости ( $a_n$ ) и предела прочности при изгибе ( $\sigma_{\text{изг}}$ ). Растрескивание связано с возникновением остаточных напряжений в материалах вследствие высокой скорости их охлаждения при ИПС. При изготовлении изделий небольших размеров величина напряжений мала, тогда как увеличение габаритов приводит к росту напряжений вплоть до значений, превышающих предел прочности материала.

### Заключение

В результате проделанной работы синтезированы образцы керамики на основе оксинитрида алюминия диаметром 60 мм методом ИПС. Установлено, что введение в состав исходной смеси спекающей добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  способствует более полному превращению  $\text{AlN}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{AlON}$ , что соответствует литературным данным [3].

Одним из ключевых условий прозрачности керамики является обеспечение ее беспористой структуры. Показано, что введение спекающей добавки  $Y_2O_3$  способствует образованию жидкой фазы на границах зерен AlON в ходе спекания керамики, что приводит к образованию более плотной структуры образцов, по сравнению с образцами без спекающей добавки. Однако по данным СЭМ было установлено, что во всех образцах присутствует остаточная пористость, в том числе непосредственно в объеме зерна, которая обусловлена процессами рекристаллизации. Остаточная пористость не позволила добиться оптической прозрачности синтезированной керамики. Пористость образцов составила 0,1–0,8 %. В то время, как из литературных данных известно, что даже пористость 0,3% приводит к снижению светопропускания прозрачной керамики на основе оксида алюминия на 90% по сравнению с теоретически возможной [6]. Так же отсутствию прозрачности способствовало неполное превращение исходных компонентов в фазу AlON. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшей оптимизации условий ИПС керамики на основе AlON с добавкой  $Y_2O_3$ .

По литературным данным при введении добавки оксида иттрия образующаяся в ходе спекания жидкая фаза содержит оксиды иттрия и алюминия и кристаллизуется с образованием иттрий-алюминиевого граната (YAG). Однако в данной работе наличие фаз  $Y_2O_3$  или YAG не было обнаружено в образцах по результатам РФА. В то же время результаты энергодисперсионной спектроскопии, полученные в данной работе, показали, что в образцах присутствуют отдельные области, содержащие соединения оксидов алюминия и иттрия переменного состава.

Установлено, что наибольшим значением трещиностойкости обладают образцы, синтезированные при 1600°C в присутствии спекающей добавки  $Y_2O_3$ . Повышение температуры синтеза ведет к уменьшению данного свойства. Вероятно, это может быть связано с интенсификацией роста зерен AlON с повышением температуры ИПС.

Показано, что метод ИПС позволяет получить крупногабаритные образцы AlON (диаметром 60 мм) только в присутствии спекающей добавки  $Y_2O_3$ . В ее отсутствие наблюдается растрескивание образцов вследствие высокой скорости охлаждения.

#### Литература

1. <http://www.surmet.com/technology/alon-optical-ceramics/index.php>  
(Официальный сайт компании Surmet)
2. Hartnett T. M. et al. Optical properties of AlON (aluminum oxynitride) // *Infrared Physics & Technology*. 1998. V. 39. № 4. P. 203-211.
3. Li X., Luo J., Zhou Y. Spark plasma sintering behavior of AlON ceramics doped with different concentrations of  $Y_2O_3$  // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. V. 35. № 7. P. 2027–2032.
4. McCauley J. W. et al. AlON: a brief history of its emergence and evolution // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. T. 29. № 2. P. 223–236.
5. Wang J. et al. Effect of  $Y_2O_3$  and  $La_2O_3$  on the sinterability of  $\gamma$ -AlON transparent ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. V. 35. № 1. С. 23–28.
6. Выдрик Г. А., Соловьева Т. В., Харитонов Ф. Я. Прозрачная керамика. – М.: Энергия, 1980. – 96 с.

## **Электростатический метод формирования ультратонких волокон тугоплавких оксидов**

Истомин А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Показана возможность получения ультратонких волокон тугоплавких оксидов методом электростатического формирования растворов применяемых в методах получения волокон по золь-гель технологии. Получены бездефектные оксидные волокна по технологии высокотемпературной обработки.*

### ***Ключевые слова:***

*электроспиннинг, ультратонкие волокна, волокна из тугоплавких оксидов.*

В современных условиях промышленного производства одной из главных задач является повышение эффективности технологических процессов. Зачастую, для интенсификации процессов необходимо существенное увеличение температуры, вплоть до 1000°C. Для нормальной эксплуатации оборудования и ведения техпроцесса, в столь экстремальных условиях, следует защищать чувствительные узлы агрегатов от перегрева, вносить каталитические системы в зону реактора на инертном носителе с высокой удельной поверхностью. Эти задачи могут быть решены применением тугоплавких оксидных волокон. Столь жёсткие условия

эксплуатации диктуют особый подход к выбору исходных компонентов и технологии получения волокнистого материала. Оксидные волокна могут быть получены как в непрерывной форме, так и в дискретной, методом аэродинамического формования [1].

Альтернативным методом получения волокон может быть электростатическое формование. Электроформование (ЭФ) – это процесс, который приводит к формированию наноразмерного волокна в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава [2].

Прототипом электроформования волокон является метод электрогидродинамического распыления жидкостей, в котором жидкость с низкой электрической проводимостью, вытекающая из дозирующего сопла, находящегося под постоянным высоким электрическим напряжением, распыляется силами отталкивания одноименных электрических зарядов на очень мелкие капли, которые затем можно осадить на противоположный электрод. Уже при первой попытке исследовать это явление в 1745 году Дж.М. Бозе обнаружил, что в определенных условиях облаку распыленных капель предшествует струйное течение. Первые патенты на получение волокон из струи раствора, вводимого в пространство с сильным электрическим полем, выданы в США в 1902 году Кули (J. F. Cooley) и Мортону (W. J. Morton) [3]. Первый реальный успех был достигнут в 1930 году, когда А.Формхолс (A. Formhals) [4] предложил использовать для генерации волокон растворы полимерной смолы. В 1936 году К.Л. Нортон (C.L. Norton) [5] развил этот метод применительно к расплавам и растворам каучука и других синтетических смол.

В СССР толчок к развитию и практической реализации метод ЭФВ получил в 1938 году, когда в Московском Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (НИФХИ), в лаборатории аэрозольей, руководимой Н.А. Фуксом, его сотрудники Н.Д. Розенблюм и И.В. Петрянов-Соколов при попытке получить твердые сферические

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы монодисперсные аэрозольные частицы нитроцеллюлозы учёные натолкнулись на конкурирующий режим генерации волокон. Получаемые прочные непрерывные волокна имели стабильное поперечное сечение порядка нескольких микрон и менее [2].



Рис. 1 – Схема установки электроформования:

1 – источник высокого напряжения, 2 – емкость с формовочным раствором, 3 – капиллярное дозирующее сопло, 4 – осадительный электрод

На рисунке 1 представлена принципиальная схема установки, отображающая основные стадии процесса. Высокое электрическое напряжение от источника 1 действует на раствор (расплав) полимера, который вытекает из емкости 2 с заданным объемным расходом через капиллярное сопло 3. Высокое напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые, в результате кулоновского электростатического взаимодействия, преодолевают поверхностное натяжение и приводят к вытягиванию раствора полимера в непрерывную утончающуюся струю.

На второй стадии струя разворачивается поперек направления поля и притормаживается силой сопротивления среды, образуя облако в виде расширяющегося книзу конуса. Одновременно происходит резкое испарение растворителя, струя отверждается и волокнистое облако дрейфует на

осадительный электрод 4. На этой стадии полимерная струя может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие дочерние струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов в волокне.

На третьей стадии волокна укладываются на осадительный электрод. Искровой газовой разряд между электродом и образующимся на нем волокнистым слоем замыкает электрическую цепь [2].

Данным методом, возможно, получить целый ряд волокон тугоплавких оксидов таких как: оксид алюминия, оксид циркония, оксид гафния... Описываемый способ позволяет получить бездефектное волокно диаметром от нескольких микро метров до ста нано метров и тоньше (рисунок 2).

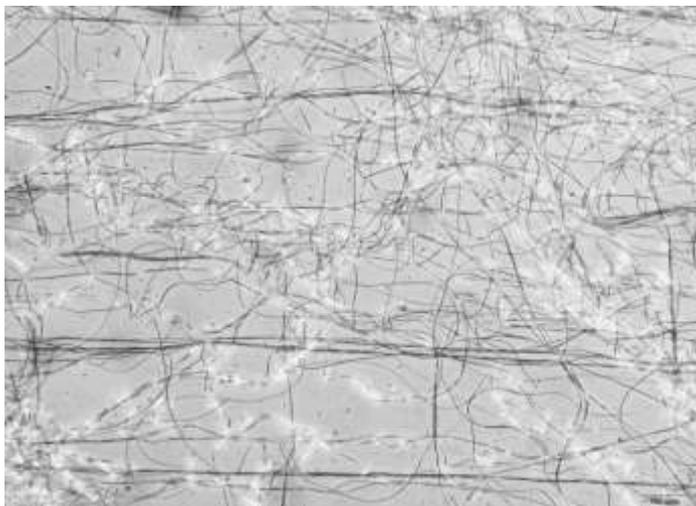


Рис. 2 – Микрофотография свежесформованного волокна

Для получения волокна был использован источник высокого напряжения НСР 350-65000 (FuG, Германия). Получение волокна осуществлялось безкапиллярным методом со свободной поверхности.

Объектом исследования было выбрано волокно оксида алюминия. Данный материал отличается дешевизной сырья и рабочей температурой до 1800°C. В качестве формовочного раствора был использован раствор поливинилового спирта, содержащий водорастворимые формы алюминия.

Для удаления органической составляющей и формирования стабильной фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , волокнистый материал подвергали высокотемпературной обработки в окисляющей среде [6], после чего образец сохранил волокнистую форму (рисунок 3) и гибкость. Для качественной оценки полученного волокна был определён средний диаметр (0,9 мкм), разброс по диаметру волокна находится в рамках от 0,4 мкм до 2,2 мкм, коэффициент вариации 51 %. Основываясь на снимках (рисунок 2), можно утверждать, что полученное волокно не содержит дефектных (утолщенных, скрученных) участков и полностью свободно от не волокнистой составляющей.

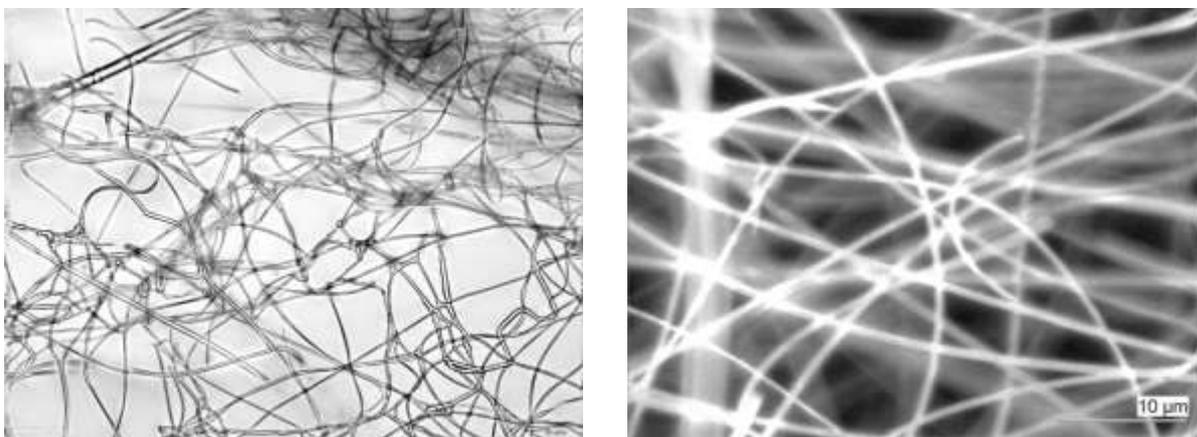


Рис. 3 – Микрофотографии волокна после высокотемпературной обработки

В результате работы была показана возможность перехода от традиционных методов получения оксидных волокон по золь-гель технологии к методу электроформования, что приведёт к получению качественно новых материалов.

### Литература

1. Балинова Ю.А., Кириенко Т.А. Непрерывные, высокотемпературные оксидные волокна для теплозащитных, теплоизоляционных и композиционных материалов. Все материалы. Энциклопедический справочник. // 2012 г. - №4 – С. 24–29.

2. Филатов ЮН. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). // Под редакцией В.Н. Кириченко. - М.: ГНЦ РФ НИФХИ им.Л.Я. Карпова, 1997.
3. Патенты США N692631 (1902), N705691 (1902).
4. Патент США N1975504 (1930).
5. Патент США N2048651 (1936).
6. Особенности формирования  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в поликристаллических волокнах с содержанием оксида алюминия 99% в присутствии добавок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>. / Балинова Ю.А., Щеглова Т.М., Люлюкина Г.Ю., Тимошин А.С. // Труды ВИАМ. – 2014. – №3. – ст. 03.

## **Неорганические волокна для высокотемпературных волокнистых материалов**

Косолапов Д.В.<sup>1</sup>; Сидоров Д.В.<sup>1</sup>, к.т.н.

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*В настоящем докладе представлены непрерывные неорганические волокна из оксида алюминия и карбида кремния зарубежного производства, позволяющие формировать волокнистый материал различной геометрии и пространственной структуры для теплоизоляционных и композиционных материалов.*

### ***Ключевые слова:***

*композиционный материал, неорганическое волокно, оксид алюминия, карбид кремния.*

Ключевым моментом в совершенствовании существующих и разработке новых образцов перспективной техники является применение новейших высококачественных материалов. На сегодняшний день преимущества использования композиционных материалов (КМ) необходимых при создании узлов и агрегатов перспективной авиационной и космической техники, для применения в качестве уникальных материалов в энергетике, включая атомную, а также в современном машиностроении и металлообработке являются неоспоримыми [1–2]. В связи с этим, задача создания новых и совершенствования существующих КМ актуальна с прошлого века с момента получения первого образца на основе КМ.

Основным требованием при этом остается достижение как можно высокой прочности в сочетании с минимально возможной массой материала или плотностью. Повышение эксплуатационных характеристик изделий неразрывно связано с разработкой и внедрением новых материалов, особенно большая роль уделяется при этом композиционным материалам. В частности, для реализации более высокой эффективности ГТД требуется повышение рабочих температур в турбине и, как следствие, необходимость в теплоизоляционных материалах для защиты корпусов летательных аппаратов от теплового потока. Такие теплоизоляционные материалы помимо устойчивости к воздействию высоких температур должны обладать пониженной теплопроводностью, низкой плотностью, выдерживать вибрационные нагрузки, высокоскоростной поток газов, содержащий также твердые частицы, и градиент температур, как по толщине материала, так и по поверхности.

Исторически, активная разработка теплозащитных материалов началась с эры пилотируемых многоразовых космических аппаратов типа Буран и Шаттл. Основой тех материалов послужили тугоплавкие соединения в виде волокон или нитевидных кристаллов с объемным содержанием не более 10%, которые образуют единый жесткий пространственный каркас. В общем виде, тепло- и звукоизоляционная система для летательных аппаратов, как правило, включает в себя упорядоченный пространственный каркас из термостойких неорганических волокон в виде мата или войлока и защитной оболочки. Попытки различных исследователей совместить в одном керамическом материале конструкционные и теплоизоляционные свойства не увенчались успехом, так как экспериментально установлено, что подобные материалы при температурах свыше 1300°C имеют склонность к ползучести. В связи с этим, в настоящее время для высокотемпературной теплозащиты летательных аппаратов чаще всего применяют пористые керамические материалы, включающие волокна, пены, пористые гранулы и аэрогели на основе тугоплавких оксидов, которые не могут нести механических нагрузок, но имеют более широкие интервалы рабочих температур.

Для использования в качестве теплоизоляции транспортных самолетов наиболее распространенным материалом для изготовления волокнистых матов традиционно является стекловолокно, которое производят в виде непрерывного стеклоровинга, рубленого волокна и стекловаты. Стекловолокно содержит основную долю  $\text{SiO}_2$  и в зависимости от состава может иметь рабочую температуру от 600 до 1000°C. Кроме  $\text{SiO}_2$ , стекловолокна содержат добавки  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и других оксидов для корректировки механических свойств, и точки плавления. Как правило, волокна получают вытягиванием через фильеру из расплава, имеющего температуру ~1300°C, и производят их в виде непрерывного ровинга, содержащего несколько сотен нитей.

Разнообразие неорганических волокон тугоплавких соединений, жгутов и тканей на их основе, позволяет варьировать физико-механические свойства высокотемпературных волокнистых материалов. Для повышения рабочих температур (свыше 1000°C) волокнистых материалов и теплоизоляции можно использовать в качестве пространственного каркаса волокна из оксида алюминия и карбида кремния или других тугоплавких соединений [3]. В связи с этим, в настоящем докладе будут представлены непрерывные неорганические волокна из оксида алюминия и карбида кремния зарубежного производства, позволяющие формировать волокнистый материал различной геометрии и пространственной структуры.

Фирма 3М (США) разработала и освоила выпуск волокон оксида алюминия серии Nextel, получаемых золь-гель методом. Волокна данной серии представляют жгут из многофиламентных волокон с различными физико-механическими характеристиками. Диаметр элементарного волокна находится на уровне 10–12 мкм. Помимо волокон фирма 3М также выпускает серийно нити, ткани, керамические изделия высокотемпературного назначения. Аналогичные волокна также выпускают фирмы Mitsui Mining, Sumitomo, DuPont.

В таблице 1 представлены характеристики наиболее востребованных непрерывных волокон оксида алюминия.

Характеристики волокон оксида алюминия

Наименование	Производитель	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Диаметр филамента, мкм	Кол-во филаментов в жгуте	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
Nextel 312	3M	2,7	10-12	750	1700	150
Nextel 440	3M	3,05	10-12	750	2000	190
Nextel 550	3M	3,03	10-12	750	2000	193
Nextel 610	3M	3,88	10-12	390	2930	373
Nextel 720	3M	3,88	10-12	750	2100	260
Almax	Mitsui Mining	3,6	10	1000	1800	210
Altex	Sumitomo	3,2	16	1000	2000	193
FP	DuPont	3,92	20	200	1380	380
PDR-166	DuPont	4,2	20	200	2300	380

Волокна карбида кремния подразделяют на керновые и бескерновые в зависимости от способа их получения: формирование из расплава кремнийорганического полимера или олигомера с последующим пиролизом, а также осаждение на керн карбида кремния из смеси газов.

Бескерновые волокна карбида кремния имеют высокую прочность при растяжении и термостойкость. Благодаря диаметру элементарного волокна 10–14 мкм такие волокна являются гибкими и позволяют формировать различные материалы сложной формы, в том числе пригодны для текстильной переработки. Получение бескерновых волокон карбида кремния происходит формированием многофиламентного волокна из расплава волокнообразующего кремнийорганического полимера с последующим его пиролизом. Достоинствами таких полимеров являются: возможность получать карбидную керамику бинарного и более составов с равномерным на молекулярном уровне распределением элементов и с контролируемой структурой, что приводит к повышению качества конечного материала; отсутствие неконтролируемых примесей; возможность моделирования микро- и макроструктуры керамики на стадии синтеза керамообразующего поли(олиго)мера, а также возможность получения нанокерамических изделий

сложной геометрии без применения чрезмерно высоких температур и давлений [4]. Особенностью бескерновых волокон SiC является их ультратонкая микроструктура, которая придает высокую прочность на растяжение. Следует также отметить, что бескерновые волокна SiC с пониженным содержанием кислорода обладают более высоким пределом ползучести при высоких температурах. Наибольшее распространение получили бескерновые волокна карбида кремния фирм Nippon-Carbon, UBE Industries, COI Ceramics.

В таблице 2 представлены характеристики бескерновых волокон карбида кремния.

Таблица 2

Характеристики бескерновых волокон карбида кремния

Наименование	Производитель	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Диаметр филамента, мкм	Кол-во филаментов в жгуте	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
Nicalon 200N	Nippon-Carbon	2,55	14	500	3000	210
Tyranno Lox-M	UBE Industries	2,48	11	800	3300	310
Tyranno S	UBE Industries	2,35	11	800	3200	170
Hi-Nicalon	Nippon-Carbon	2,74	14	500	2800	270
Tyranno ZMI	UBE Industries	2,48	11	800	3400	190
Hi-Nicalon S	Nippon-Carbon	3,1	12	500	2600	420
Tyranno SA-3	UBE Industries	3,1	10	800	2800	380
Sylramic	COI Ceramics	3,2	10	800	3200	400
Sylramic iBN	COI Ceramics	3,2	10	800	3200	400

Керновые карбидокремниевые волокна представляет собой непрерывное моноволокно круглого сечения диаметром от 78 мкм и включает в себя расположенный вдоль оси керн – вольфрамовую проволоку диаметром 10–15 мкм либо углеродное моноволокно диаметром 30–35 мкм и

слой из карбида кремния. Карбид кремния наносится на керн методом химического газового осаждения (CVD). Процесс получения керновых волокон SiC заключается в осаждении карбида кремния на непрерывный нагретый керн пиролизом летучих соединений, содержащих кремний и углерод. Первоначально в качестве источников Si и C использовали соединения, содержащие в отдельности кремний и углерод. Источником кремния служил чаще всего SiCl<sub>4</sub>. Использовали также HSiCl<sub>3</sub>, SiBr<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, а в качестве углеродсодержащих компонентов – четыреххлористый углерод, метан, пропан, толуол и др. углеводороды. Применение соединений, содержащих в отдельности кремний и углерод, вызывало значительные трудности при поддержании требуемого соотношения компонентов в газовой фазе, поэтому состав карбидокремниевого покрытия, как правило, отличался от стехиометрического. Существенным шагом вперед стало использование кремнийорганических соединений, содержащих в одной молекуле кремний и углерод в строго определенном соотношении, например, органохлорсиланов.

Основными производителями таких волокон являются фирмы Specialty Materials (США), TISICS (Великобритания). В таблице 3 представлены характеристики керновых волокон карбида кремния.

Таблица 3

Характеристики керновых волокон карбида кремния

Наименование	Производитель	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Диаметр филамента, мкм	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
SCS-6	Specialty Materials	3,1	142	3450	380
SCS-9A	Specialty Materials	2,8	78	3500	310
SCS-Ultra	Specialty Materials	3,1	142	5900	415
SM 1140+	TISICS	3,4	106	3300	380
SM2156	TISICS	3,4	140	3400	400

Таким образом, в докладе представлены непрерывные неорганические волокна из оксида алюминия и карбида кремния зарубежного производства, позволяющие формировать волокнистый материал различной геометрии и пространственной структуры для теплоизоляционных и композиционных материалов. Из представленных в таблицах данных видно, что можно варьировать свойства высокотемпературных волокнистых материалов за счет применения того или иного типа волокна в зависимости от требуемых свойств.

#### Литература

1. 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. Ст. 05 ([viam-works.ru](http://viam-works.ru)).

2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Johnson, D.W. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century. Committee on advanced fibers for high-temperature ceramic composites / D. W. Johnson, A. G. Evans, R. W. Goettler // Washington DC: Nat. Acad. Press, 1998. – P. 1–49.

4. Сидоров Д.В., Щербакова Г.И. Высокотехнологичные компоненты композиционных материалов и специальные волокна для широкого спектра применения //Химическая технология. 2016. Т.17. №4. С. 183–192.

УДК 666.9-16

**Получение высокоплотной керамики на основе карбида кремния с использованием методов механохимической активации и искрового плазменного спекания**

Модин С.Ю.<sup>1</sup>; Попова Н.А.; Лебедева Ю.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Чайникова А.С.<sup>1</sup>, к.т.н.; Лемешев Д.О.

sergei-modin@yandex.ru, nik-bakuga@mail.ru, yulia.ananieva@gmail.com,  
lab13@viam.ru, diolem@muctr.ru

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

**Аннотация:**

Проведена консолидация промышленного порошка карбида кремния с использованием установки для искрового плазменного спекания. Показано, что предварительная механическая активация является перспективным методом для введения высоких концентраций бора в карбид кремния. Изучено влияние количества добавки бора на спекание и свойства материалов. Получена керамика на основе карбида кремния с 10 мас. % бора, обладающая плотностью 3,12 г/см<sup>3</sup>, твердостью 31,9 ГПа и коэффициентом трещиностойкости 5,7 МПа·м<sup>1/2</sup>, перспективная для применения в качестве конструкционной в ядерных реакторах и ГТД.

**Ключевые слова:**

искровое плазменное спекание, механическая активация, карбид кремния, твердый раствор, спекание, консолидация.

## Введение

Карбид кремния в настоящее время активно используется при изготовлении керамических деталей для применения в различных отраслях промышленности: двигателестроении, машиностроении, нефтедобыче и нефтепереработке, ядерной энергетике и др. Это обусловлено совокупностью уникальных физико-механических характеристик SiC, позволяющей обеспечивать его стабильную работу в “экстремальных” условиях эксплуатации, а именно при комплексном воздействии высоких температур и механических нагрузок, химически агрессивных сред, а также при воздействии ионизирующего излучения [1, 2]. Однако, спекание карбида кремния до высокой плотности является трудной задачей из-за высокой доли ковалентности связей Si – C и высокой упругости паров при температурах выше 2000°C. Активность к спеканию может быть увеличена путем легирования его бором, углеродом или их комбинацией [3]. При введении бора в карбид кремния интенсификация уплотнения материала может происходить за счет образования твердых растворов бора в карбиде кремния и увеличения дефектов кристаллической решетки в виде вакансий, которые играют основную роль в процессе диффузионного спекания материала. Исследования [4, 5] показывают, что спекание карбида кремния заметно интенсифицируется уже при введении данного активатора в количестве 0,5–1 мас. %, выше которого может происходить кристаллизация фаз карбида бора, однако, данный процесс фазообразования до конца не изучен. При увеличении количества бора, образующего твердый раствор, возрастет степень неравновесности системы, что создаст предпосылки для спекания карбида кремния при температурах ниже 1800°C.

Перспективным способом введения бора в карбид кремния является метод механохимической активации (МА), представляющий большой интерес благодаря возможности «деформационного смешивания» компонентов смеси, т. е. перемешивания исходных компонентов на атомном уровне. Смешивание происходит, когда диффузионные процессы заторможены, и это позволяет стабилизировать различные метастабильные

фазы, возникающие при механических воздействиях, которые увеличивают активность порошка к спеканию [6].

Для консолидации порошковых смесей карбида кремния и бора интерес представляет использование метода искрового плазменного спекания (SPS-метод), представляющего собой высокоскоростной метод спекания, в котором энерговыделение идет не только по всему объему порошковой заготовки в макроскопическом масштабе, а также как метод, при котором энергия рассеивается именно в определенных участках в микроскопическом масштабе, а именно в точках контакта частиц порошка между собой [7].

Целью настоящей работы является изучение влияния механохимической активации карбида кремния на его активность к спеканию, консолидация промышленного порошка карбида кремния методом искрового плазменного спекания и изучение влияния количества вводимого бора на спекание и свойства материала.

#### **Исходные компоненты и методы исследований**

В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок  $\alpha$ -SiC Волжского абразивного завода марки F-1000 ( $d_{cp} = 3,7$  мкм, (содержание 6Н-политипа составляет 89,92%, 15R – 7,57%), измельченный до субмикронного размера ( $d_{cp} = 0,23$  мкм), и бор аморфный (МРТУ 6-02-292-64). Концентрация вводимого бора составила 0,5, 3, 6, 8 и 10 мас. %. Измельчение карбида кремния и механохимическую активацию порошковых смесей проводили на планетарной мельнице (PM-400, Retsch, Германия) в барабанах с мелющими телами из WC в течение 60, 90 и 120 мин (далее в тексте смеси обозначаются как МА60, МА90 и МА120, соответственно), соотношение материала и мелющих тел составило 1 : 10. Затем смеси дважды просеивали через сито 002. Полученные порошки после механохимической активации исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр, Thermo Fisher Scientific Inc., США). Для изучения влияния времени МА на спекание карбида кремния при содержании бора, равном 0,5 мас. %, формовали образцы одноосным прессованием в виде цилиндров размерами 10×10 мм при давлении 300 МПа и исследовали с помощью высокотемпературного дилатометра (DIL

402 C/7/G, Netzch, Германия) в атмосфере Ar. Максимальная температура обжига в dilatометре составила 1950°C, скорость нагрева 20°C/мин.

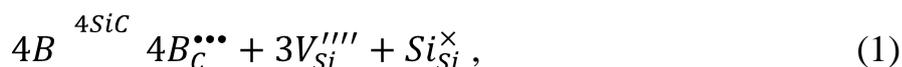
Для консолидации порошковых смесей на основе карбида кремния использовали установку гибридного искрового плазменного спекания (модель H-HPD 25-SD, FAST/SPS + индукционный нагрев) компании FCT. Температура консолидации составляла 1750°C, давление прессования – 60 МПа, время выдержки при максимальной температуре – 25 мин.

Плотность консолидированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Твердость по Виккерсу образцов измеряли на микротвердомере HV-1000 (TIME Group, Китай) при нагрузке, равной 1 кг. Коэффициент трещиностойкости определяли по методу Niihara [8].

### Результаты исследований

На рис. 1 представлены результаты dilatометрических измерений образцов из смесей MA60, MA90 и MA120. Особенностью, наблюдающейся на кривых усадки всех исследуемых образцов, является перегиб на кривой усадки, условно разделяющий две стадии твердофазового спекания [9]: I – стадию проскальзывания частиц по границам зерен и припекания частиц и II – стадию изолирования межзеренной пористости и интенсивного расширения площади контактов между зернами.

Сравнение результатов усадки образцов (рис. 1) позволяет сделать следующие выводы. При легировании SiC бором процесс спекания интенсифицируется за счет образования твердых растворов замещения бора в SiC согласно реакциям:



которые, сегрегируясь на поверхности частиц, понижают поверхностную энергию и энергию активации процесса атомной диффузии [10].

Замещение углерода и кремния в решетке SiC подтверждают изменения значений параметра кристаллической решетки по оси *a* карбида кремния, представленного в таблице 1.

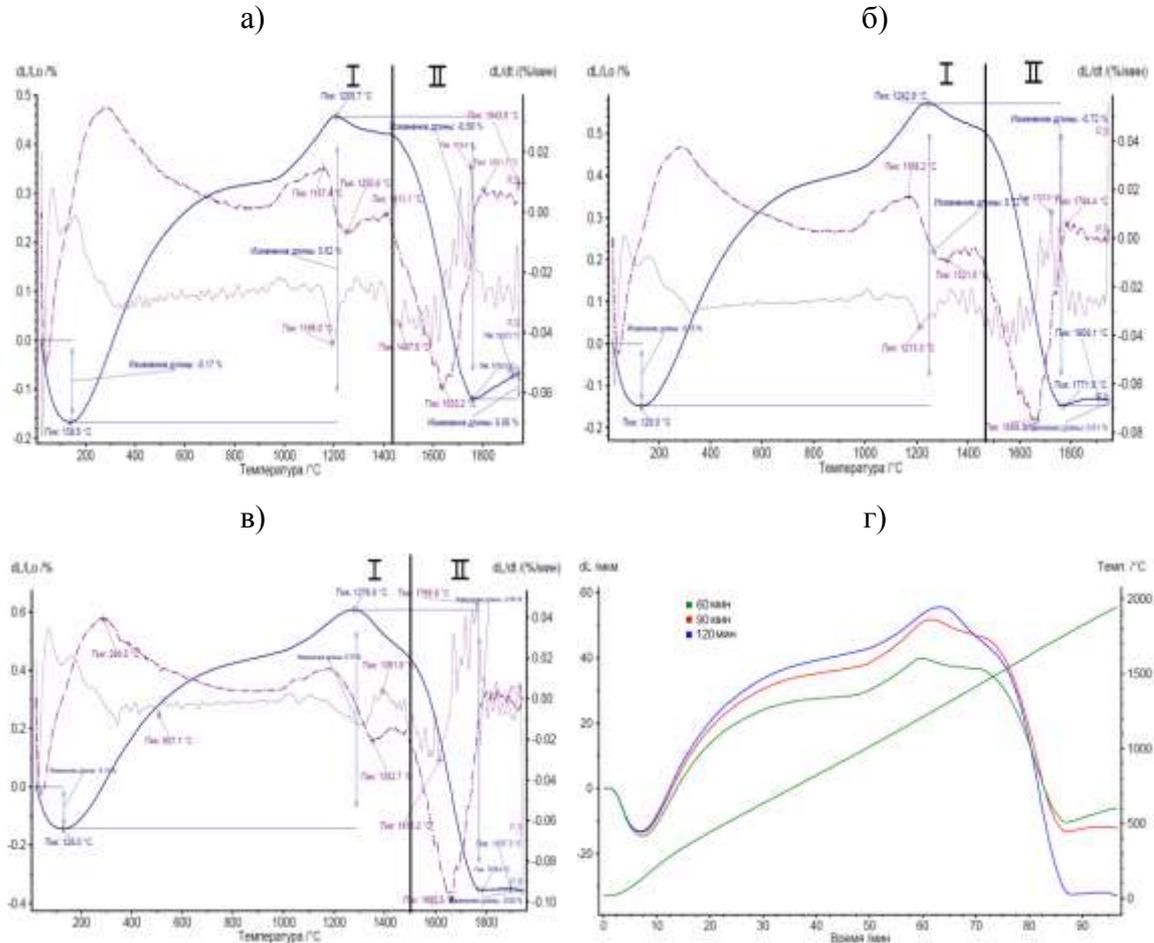


Рис. 1 – Кривые дилатометрической усадки образцов системы SiC-B: *a* – после 60 мин МА, *б* – после 90 мин МА, *в* – после 120 мин МА; I – стадия проскальзывания зерен; II – стадия изолирования пор; *г* – сравнение кривых усадки образцов при различном времени МА

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки основных политипов порошка карбида кремния Волжского абразивного завода, легированного бором, по оси *a*, Å

№ п/п	Количество бора, мас. %	6H-SiC	15R-SiC
1	0,5	3,0823	3,0894
2	1	3,0823	3,0886
3	3	3,0826	3,0879
4	5	3,0831	3,0876

Благодаря полноценному образованию твердых растворов, стадия проскальзывания зерен друг относительно друга (начальная стадия твердофазного спекания, на которой поры открытые и сообщающиеся между собой – макропоры, начинается при температурах выше 1200°С) протекает значительно интенсивнее в случае, когда время МА составляет 120 мин. Завершение образования твердых растворов бора в карбиде кремния происходит на стадии механической активации, если время обработки составляет 120 минут. На это указывает тот факт, что у смесей МА60 и МА90 наблюдается пик снижения скорости усадки при 1195°С и 1213°С, соответственно (тонкая фиолетовая линия на рис.1 *а* и *б*), в то время как у смеси МА120 пик снижения скорости на этапе начала усадки отсутствует (рис.1 *в*).

При дальнейшем повышении температуры вплоть до 1950°С данный факт приводит к увеличению усадки образцов из смеси МА120 в 3,5 и 2 раза по сравнению с образцами из порошков, активированных в течение 60 и 90 мин, соответственно. Это может быть связано с тем, что растет количество бора, замещающего атомы в решетке карбида кремния и увеличивается количество дефектов кристаллической решетки в виде вакансий, способствующих протеканию диффузионного механизма уплотнения. Таким образом, время механической активации, необходимое для образования твердого раствора замещения бора в карбиде кремния, интенсифицирующего спекание, составляет 120 мин.

На рис. 2 изображены результаты ИК-спектроскопии порошков, активированных в течение 120 мин с различным содержанием бора, а также порошков, полученных без использования метода МА.

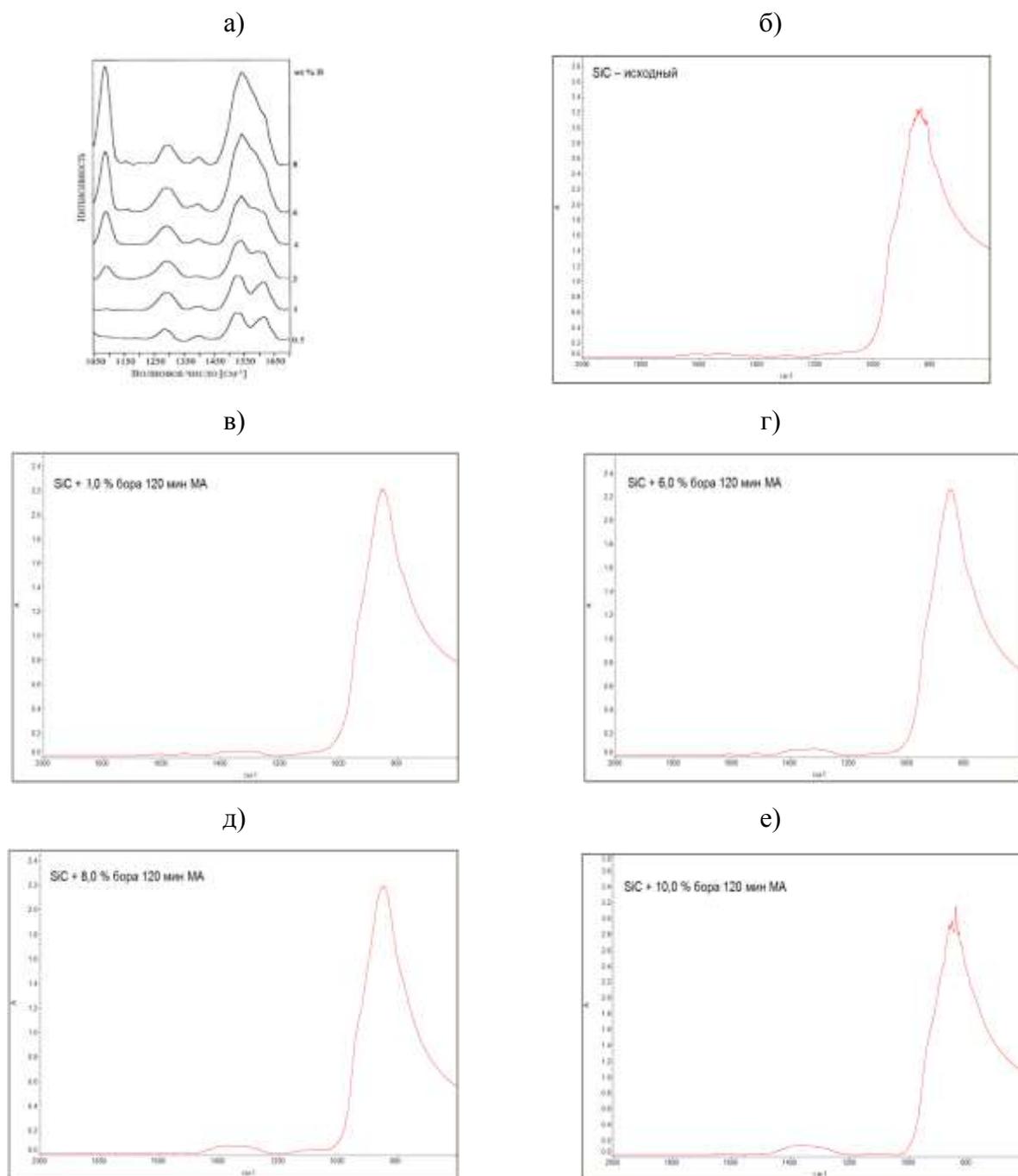


Рис. 2 – Результаты ИК-спектроскопии: *а* – смесей без предварительной МА [4]; *б* – исходного измельченного порошка SiC до МА; *в, г, д, е* – МА-смесей с 3, 6, 8 и 10 мас. % бора, соответственно

Изучение спектрограмм порошковых смесей с различным содержанием модификатора показало, что введение бора в количестве 3, 6, 8 и 10 мас. % с помощью механохимической активации не приводит к образованию карбида бора, как это наблюдается на спектрограмме смесей без использования МА

уже при увеличении концентрации бора до 2 мас. % (рис. 2). При этом происходит формирование гало в диапазоне длин волн  $1200\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ , не характерное для фаз карбида кремния и бора, что может свидетельствовать об образовании твердых растворов бора в карбиде кремния [10], количество которых растет пропорционально увеличению содержания модификатора.

Для установления влияния количества добавки бора на физико-механические свойства карбида кремния смеси с 3, 6, 8 и 10 мас. % модификатора подвергались консолидации SPS-методом при температуре  $1750^\circ\text{C}$ . Полученные значения плотности, твердости и трещиностойкости представлены в таблице 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Значения плотности, твердости и трещиностойкости консолидированных образцов с различным содержанием бора

№ п/п	Система	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердость (Hv), ГПа	$K_{1c}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
1	SiC + 3 мас. % B	2,67	$15,5 \pm 1,1$	$6,9 \pm 0,5$
2	SiC + 6 мас. % B	2,87	$19,6 \pm 0,6$	$6,4 \pm 0,4$
3	SiC + 8 мас. % B	3,12	$30,3 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,4$
4	SiC + 10 мас. % B	3,12	$31,9 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,3$

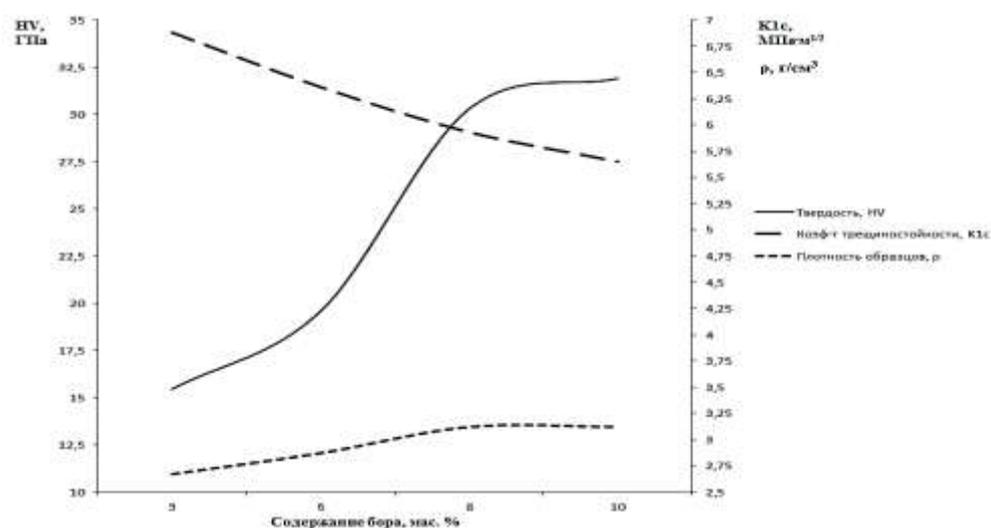


Рис. 3 – Влияние количества добавки бора на плотность, твердость и коэффициент трещиностойкости образцов керамических материалов на основе SiC

Увеличение значений плотности при повышении содержания бора свидетельствует об интенсификации процесса спекания, что может быть связано с замещением в кристаллической решетке атомов кремния и углерода на атомы бора с образованием дефектов кристаллической решетки в виде вакансий. При этом замещение происходит и в приповерхностном слое, и в объеме материала (рис. 4), приводя к понижению поверхностной энергии, а также энергии активации процесса атомной диффузии, что уменьшает энергию активации процесса спекания [3].

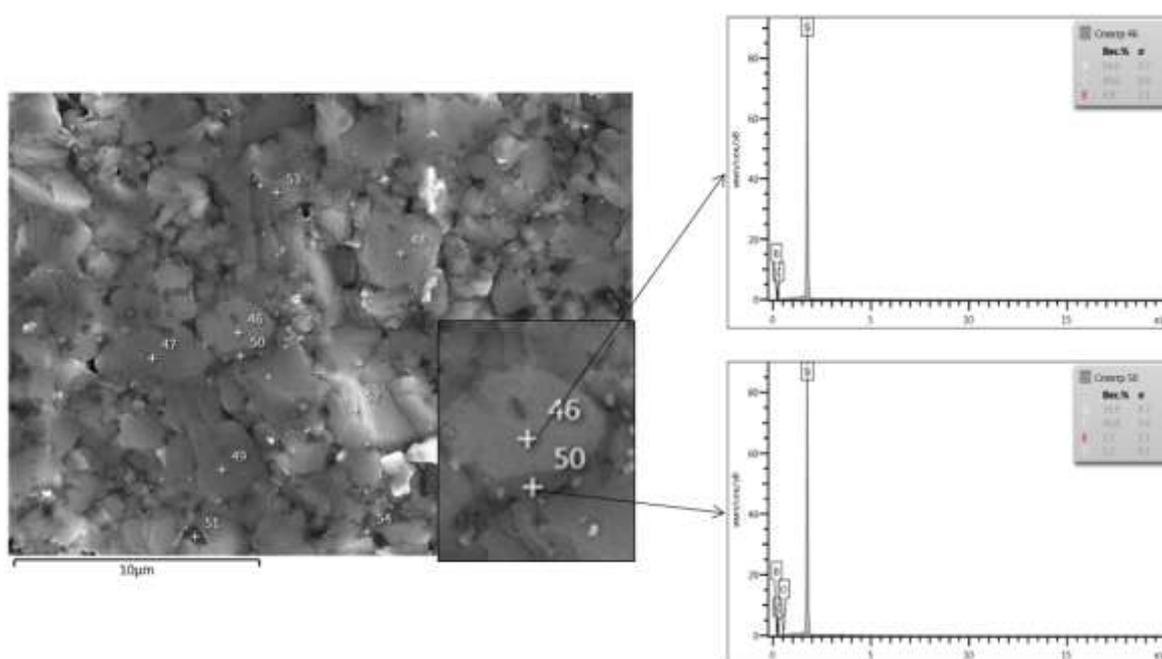


Рис. 4 – Фотография микроструктуры скола образца карбида кремния с 8 мас. % бора, полученного SPS-методом (слева) и элементный анализ центра (справа сверху) и приповерхностного слоя (справа снизу) частицы карбида кремния

Максимальное значение плотности, равное  $3,12 \text{ г/см}^3$ , достигнуто при введении 8 мас. % бора и не изменяется при повышении концентрации бора до 10 мас. %, свидетельствуя об образовании плотноспеченного каркаса. При переходе к высокоплотному состоянию материала происходит повышение значений твердости вследствие увеличения объемной доли перемычек между порами. Увеличение твердости материала с 30,3 до 31,9 ГПа без заметного увеличения значений плотности при повышении концентрации бора с 8 до 10

мас. % бора может объясняться ростом кристаллов карбида кремния и уменьшением концентраторов напряжений на границах зерен в виде микропор. Уменьшение концентраторов напряжений на границах зерен облегчает рекристаллизацию на заключительной стадии спекания. О росте кристаллов может свидетельствовать уменьшение значений коэффициента трещиностойкости при повышении концентрации бора до 10 мас. %. Значения  $K_{Ic}$  при повышении содержания бора уменьшаются вследствие изменения механизма разрушения материала с преимущественно интеркристаллитного, т.е. когда энергия трещины расходуется на прохождение по границам зерен, на которых концентрируются напряжения, на транскристаллитный тип, при котором трещина проходит сквозь зерен карбида кремния. При таком механизме путь распространения трещины сокращается и материал разрушается при меньших воздействиях.

### **Выводы**

В результате проделанной работы можно заключить, что:

- 1) использование механической активации на стадии смешивания порошков карбида кремния и бора позволяет повысить концентрацию вводимой добавки до 10 мас. % без выделения кристаллических соединений бора с углеродом или кремнием;
- 2) механическая активация в течение 120 мин является необходимым и достаточным для растворения бора в карбиде кремния и образования твердого раствора замещения;
- 3) увеличение количества добавки бора способствует уплотнению карбида кремния до высокоплотного состояния при температуре 1750°C по механизму диффузионного спекания, в котором основную роль играют дефекты в виде вакансий; образование твердых растворов может интенсифицировать спекание за счет понижения поверхностной энергии вследствие сегрегации на поверхности зерен, а также энергии активации процесса атомной диффузии;

4) SPS-обработка при температуре 1750°C с выдержкой в течение 25 мин позволяет получить высокоплотный материал на основе карбида кремния с 10 мас. % бора со следующими свойствами: твердость Виккерсу – 31,9 ГПа, коэффициент трещиностойкости – 5,7 МПа·м<sup>1/2</sup>.

#### Литература

1. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. – № 1. – С. 20–24.

2. Katoh Y., Snead L.L., Henager C.H. Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications // Journal of nuclear materials. – 367 – 370 (2007). – p. 659-671.

3. Malinge A., Coupe A., Le Petitcorps Y., Pailler R. Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles // Journal of the European ceramic society. – 32 (2012). – p. 4393–4400.

4. Elzbieta E., Ptak W., Stobierski L. Influence of sintering activators on structure of silicon carbide // Solid state ionics. – 141 – 142 (2001). – p. 523–528.

5. Ray D.A., Kaur S., Cutler R.A. Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide // J. Am. Ceram. Soc. – 91 (4). – 2008. – С. 1135–1140.

6. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья // – Новосибирск: Акад. Изд-во «Гео». – 2009. – 155 с.

7. Торресильяс Сан Миллан Р., Солис Пинарготе Н.В., Окунькова А.А., Перетягин П.Ю. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. Монография // – М.: Техносфера. – 2014. – 96 с.

8. Niihara K.A. Fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics // J. Mater. Sci. Lett. 1983. v.2. p. 221–223.

9. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: Учеб. для вузов по спец. «Хим.

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
технология тугоплав. неметал. и силикат. материалов // – М.: Высш. шк. –  
1988. – 400 с.

10. Gu H., Shinoda Y., Wakai F. Detection of boron segregation to grain boundaries in silicon carbide by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy // J. Am. Ceram. Soc. – 82 (2). – 1999. – p. 469 – 472.

УДК 677.5:629.7.23.4

## **Высокотемпературные теплоизоляционные, теплозащитные и уплотнительные материалы**

Шавнев А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### **Аннотация:**

*Развитие техники и технологий требует значительного улучшения характеристик и увеличения ассортимента теплозащитных и теплоизоляционных материалов и расширения действующих мощностей по производству. В авиации современные высокоскоростные летательные аппараты (ЛА), имеющие ультравысокие скорости полета, испытывают большие величины аэродинамических нагрузок, ставят новые требования к способам защиты от воздействия высоких температур, в частности к разработке новейших теплозащитных материалов с повышенными рабочими температурами.*

*Настоящий доклад посвящен разработанным во ФГУП «ВИАМ» теплозащитным и теплоизоляционным материалам, представлены их основные свойства и технические характеристики, а также их основное назначение.*

### **Ключевые слова:**

*теплозащитные и теплоизоляционные материалы, температура.*

## **1 Введение**

С первых дней организации работ по созданию космической техники ВИАМ, как ведущий материаловедческий центр принял в них активное участие. Для теплозащиты космических аппаратов в ВИАМ были разработаны напыляемый теплозащитный материал ВШ-4 и теплоизоляционный материал АТМ-1 на основе стекловолокна диаметром 2–3 мкм. Материал АТМ-1 имеет низкую плотность ( $10 \text{ кг/см}^3$ ) и по эксплуатационным характеристикам является актуальным до настоящего времени. На его основе создана экрано-вакуумная теплоизоляция спускаемого аппарата корабля «Восток» и всех последующих космических аппаратов [1].

Наиболее ярким примером использования многоразовой внешней плиточной теплозащиты, является теплозащита орбитального корабля (ОК) «Буран» (СССР) [2].

Под руководством Грибкова В.Н., Щетанова Б.В. и Мордовина О.А. были разработаны теплозащитные материалы на основе кварцевого волокна – ТЗМК-10, ТЗМК-10/2.5, ТЗМК-20, ТЗМК-25 (для ОК «Буран»); теплозащитный материал на основе волокна оксида алюминия – ТЗМК-1700; теплозащитный материал на основе нитевидных кристаллов нитрида кремния – ВТНК.

## **2 Научно-производственный комплекс по изготовлению волокон тугоплавких оксидов и материалов на их основе**

На протяжении более 30 лет в ВИАМ ведутся работы по созданию уникальных и конкурентноспособных теплозащитных и теплоизоляционных материалов.

К настоящему моменту в лаборатории 629 ФГУП «ВИАМ» разработаны новые виды высокотемпературных волокон на основе тугоплавких оксидов с рабочей температурой до  $1700^\circ\text{C}$  и различные материалы на их основе – жесткие теплозащитные материалы, высокотемпературные уплотнительные шнуры, а также конструкционные композиционные материалы с корундовой и муллитовой матрицами,

армированные оксидом циркония. Созданы производственно-технологические участки серийного производства, направленные на обеспечение высокотемпературной изоляцией и теплозащитными материалами авиационной, оборонной и других отраслей промышленности, мощностью 250 кг/год. На участке изготовления гибкой теплоизоляции отработана и освоена технология получения дискретных волокон на уникальной нестандартной установке и гибких материалов из них. На этом участке имеются уникальные нестандартные установки: установка приготовления формовочного раствора, установка формирования дискретных волокон с системой подготовки воздуха, установка производства гибкой теплоизоляции. Участок предназначен для изготовления жестких теплозащитных материалов из волокон оксидов алюминия и кремния.

На участке производства теплозащитных материалов освоена и отработана технология получения теплоизоляционных материалов ВМК-5, ВМК-6, ВТИ-19, ВТИ-20, ВТИ-21 и др. Участок оснащен современным оборудованием, таким как установка вакуумного формования, сушильными шкафами и высокотемпературными печами.

Участок производства непрерывных волокон предназначен для изготовления непрерывных волокон и текстильных изделий из них.

На данном участке освоена и отработана технология изготовления непрерывных волокон, технология получения теплоизоляционных шнуров и жгутов.

Современный комплекс для испытаний и исследования исходных компонентов и готовой продукции является неотъемлемой частью участков и предназначен для работ по исследованию и контролю качества исходных компонентов для производства дискретных непрерывных волокон тугоплавких оксидов, контроля качества волокон и конечных материалов методами рентгенофазового анализа, оптической и электронной микроскопии, механических испытаний (рис.1).



Рис. 1 – Оборудование для проведения механических испытаний

### **3. Теплозащитные и теплоизоляционные материалы, их свойства и назначение**

В рамках тематических работ института были разработаны в том числе и гибкие теплоизоляционные материалы, обладающие гибкостью, упругостью и технологичностью, обеспечивающими удобное их применение при теплоизоляции поверхностей сложных форм. Разработанные материалы способны обеспечить длительную защиту от теплового воздействия при высоких температурах в составе конструкции планера, использование которых позволит обеспечить длительный управляемый полёт в атмосфере, повысить эффективность работы двигателей и снизить вес конструкции ЛА. Гибкие материалы марок ВТИ-19, ВТИ-20, ВТИ-21 на основе дискретных волокон оксида алюминия предназначены для использования в качестве гибкой функциональной теплоизоляции летательных аппаратов и отвечают основным требованиям к уплотнительным теплоизоляционным материалам для них. Материал градиентный теплоизоляционный марки ВТИ-24 с рабочей температурой до  $1700^{\circ}\text{C}$  состоит из слоев гибких высокотемпературных теплоизоляционных уплотнительных материалов различной плотности. Материалы марок ВТИ-19, ВТИ-20, ВТИ-21 могут быть использованы при создании воздушно-космического самолета (ВКС), спускаемых аппаратов, ракет-носителей легкого, среднего и тяжелого

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы класса, а также в качестве высокотемпературной изоляции для уплотнений в изделиях высокоскоростной авиации, ракетной техники и в высокотемпературных установках и печах различных отраслей промышленности.

Таблица 1

Свойства теплоизоляционных материалов

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{\text{раб}}$ , °С	$R_{\text{крит}}$ , мм	Упругость %	Линейная усадка (при 1700°С, 1 час)	$\lambda$ , Вт/(м×К)
<b>ВТИ-19</b>	100±20	1700	250	> 92	< 5	< 0,75
<b>ВТИ-20</b>	200±20	1700	300	> 92	< 5	< 0,75
<b>ВТИ-21</b>	300±30	1700	600	> 92	< 5	< 0,75
<b>ВТИ-24</b>	180±30	1700	600	> 92	< 5	< 0,75

Основные свойства теплоизоляционных материалов марок ВТИ-19, ВТИ-20, ВТИ-21, ВТИ-24 представлены в таблице 1.

Материал ВТИ-25 (рис. 2) предназначен для применения в качестве теплозвукоизоляционного материала с рабочей температурой до 1200°С в корпусе летательных аппаратов гражданской авиации.



Рис. 2 – Двухслойный гибкий пожаро-безопасный материал ВТИ-25 на основе кремнеземного волокна

Материал марки ВТИ-17 изготавливается из высокотемпературных волокон на основе оксида алюминия в виде блоков с рабочей температурой 1700°С и предназначен для использования в качестве теплозащитного и теплоизоляционного, эксплуатирующийся в условиях аэродинамического

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы нагрева. Основные свойства теплоизоляционного материала марки ВТИ-17 представлены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства теплоизоляционного материала ВТИ-17

Характеристика	Значение
Состав	75-80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 20-25% SiO <sub>2</sub>
Рабочая температура	До 1700°C
Плотность, кг/см <sup>3</sup>	250-300
Пористость, % об.	93-94
Прочность при сжатии, Мпа	0,5-1,3
Прочность при растяжении, Мпа	0,3-1,0
Прочность при изгибе, МПа	0,7-1,7
Линейный коэффициент термического расширения (до 1500 °С), 10 <sup>-6</sup> град <sup>-1</sup>	6,0±0,15
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	
20 °С	0,07
1200 °С	0,24
1700 °С	0,42
Линейная усадка, %	
1250 °С, 36 ч	0
1430 °С, 3,3 ч	0
1600 °С, 24 ч	≤ 3,0

Керамические композиционные теплозащитные материалы марок ВМК-5 и ВМК-6 с температурой эксплуатации 1527°C изготавливаются в виде блоков различных размеров и представляют собой материалы с оксидной керамической матрицей, армированной волокнами на основе оксида алюминия. Материалы марок ВМК-5 и ВМК-6 предназначены для использования в качестве теплозащитного материала работающего в условиях скоростного напора и других нагрузок.

Шнур теплоизоляционный марки ВШТ-1 (рис. 3) состоит из сердцевины на основе волокон оксида алюминия и оплетки из кварцевых нитей, предназначен для применения в качестве термического уплотнения, работающего в интервале температур от минус 130 до плюс 1200°C.

Шнур теплоизоляционный марки ВШТ-2 (рис. 3) изготавливается путем нанесения на шнур марки ВШТ-1 оплетки из комплексной

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
металлической проволоки, предназначен для применения в качестве термического уплотнения, работающего в интервале температур от минус 130 до плюс 1200°С, в том числе в качестве подвижного уплотнения с повышенной стойкостью к истиранию.



Рис. 3 – Высокотемпературные уплотнительные шнуры марок ВШТ-1, ВШТ-2

### **3 Новые материалы из смесей минеральных и растительных волокон**

В 15 корпусе, расположенном на территории ВЭТЦ (Воскресенск), установлено оборудование для первичной очистки тресты льна как физическими, так и химическими методами. Производственная линия иглопробивных теплозащитных матов, а также оборудование для переработки отходов производства.

На первой стадии очистки треста льна освобождается от костры на линии по очистки льна. Процесс заключается в механическом разделении размятого льняного стебля на отдельные волокна на разнонаправлено вращающихся пильчатых барабанах и отделении покровных слоёв стебля, костры. После очистки получается котонизированное льняное волокно со степенью заострённости менее 10%. В дальнейшем оно может выступать как готовый товарный продукт, так и в роли сырья для дальнейшей переработки.

Используя автоклав АКДН 800К из котонизированного льняного волокна, производят целлюлозное волокно. Применяя процесс щелочной

---

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы варки, из волокна удаляется инкрустированный лигнин. Произведённое волокно применяют в качестве добавки к волокну тугоплавких оксидов для придания гибкости теплозащитным материалам из них.

В корпусе № 15 установлена линия по производству нетканых иглопробивных матов состоящая из: разволокняющей машины; аэродинамического раскладчика; туннельной печи; иглопробивной машины. Данная линия позволяет производить иглопробивной непрерывный мат на основе льняного волокна максимальной шириной 1м, плотностью от 60 до 300 кг/м<sup>3</sup>.

На участке переработки льняного волокна имеется оборудование для изготовления топливных гранул (пеллет) из отходов переработки льна (костры и волокнистого очёса). Применение данного оборудования позволяет организовать безотходное производство котонизированного льняного, целлюлозного волокон и теплозащитных иглопробивных материалов на основе растительного волокна.

#### **4 Заключение**

В рамках перспективных исследований в лаборатории будут проведены работы по получению новых более высокотемпературных волокон и изготовлению на их основе теплозащитных и теплоизоляционных материалов с рабочими температурами до 2700°С. Будет проведена работа по изготовлению пластичного теплоизоляционного материала, подходящего для теплоизоляции поверхности сложной формы и сверхгибкого волокнистого материала, с критическим радиусом изгиба менее 30–40 мм.

#### **Литература**

1. Ю.А. Ивахненко, Ю.А. Охотникова, Е.В. Тинякова Теплозащитные материалы для космической техники // Труды РКК «Энергия» им. С.П. Королева, серия 12, вып.1-2, Королев, 2012.
2. Многоцветный орбитальный корабль «Буран». Под ред. Ю.П. Семенова, Г.Е. Лозино-Лозинского и др. М.: Машиностроение, 1995.

**Теплозвукоизоляционный материал, звукоизолирующие свойства, частотный диапазон, температура эксплуатации**

Шульдешов Е.М.<sup>1</sup>; Краев И.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

**Аннотация:**

*В данной статье рассмотрены проблемы звукоизолирующих характеристик теплозвукоизолирующих материалов волокнистого и ячеистого типов. Отмечено, что волокнистые материалы обладают лучшими по сравнению с ячеистыми звукопоглощающими свойствами, однако уступают по изолирующим свойствам. Сделан вывод о возможности повышения звукоизолирующих характеристик за счет применения двухслойных материалов, один из слоев которых обладает большой плотностью и небольшой относительно второй толщиной.*

**Ключевые слова:**

*Теплозвукоизоляционный материал, звукоизолирующие свойства, частотный диапазон, температура эксплуатации.*

В настоящее время во всем мире происходит активное внедрение различных полимерных материалов в авиакосмическую отрасль. В связи с чем ведутся активные разработки как самих материалов [1, 2], так и стойкости таких материалов к различным воздействующим факторам и способам их защиты [3, 4]. В данном докладе будут рассмотрены

Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы  
теплозвукоизоляционные материалы, предназначенные для снижения шума и перепада температур авиакосмической техники.

Шум в салоне воздушных судов (ВС) является важным конкурентным преимуществом при продвижении изделий на мировые рынки и регламентируется местными законодательными актами, например, в нашей стране согласно ГОСТ 20296-2014 допустимый уровень шума не может превышать 80 дБ А в салоне первого класса и 85 дБ А в салоне туристического или эконом класса.

Для защиты пассажиров и экипажа, а так же радиоэлектронного оборудования от воздействия аэродинамического шума, шума двигательных установок и перепада температур в конструкции летательных аппаратов используются теплозвукоизоляционные материалы (ТЗИ). В настоящее время основное внимание, при разработке ТЗИ по функциональному назначению уделяется теплоизолирующим свойствам. Звукоизолирующие свойства, как правило, не рассматриваются, либо рассматриваются ограниченно. Например, в настоящее время в отечественной авиакосмической технике применяются теплозвукоизоляционные материалы типа АТМ (авиационные теплоизоляционные материалы), представляющие собой рубленое стекловолокно, упакованное в мешки-пакеты из тканепленочного полотна. В документации на данный материал, отсутствует характеристика звукоизоляции, которая заменена на коэффициент звукопоглощения. Следует понимать, что хотя данные характеристики и связаны между собой, однако высокие показатели звукопоглощения материала или конструкции не могут обеспечить высокие характеристики звукоизоляции.

Волокнистые материалы благодаря своей структуре (в первую очередь за счет пористости) обладают наилучшими звукопоглощающими свойствами, среди всех типов пористых материалов. При этом звукоизолирующие характеристики, как правило, находятся на невысоком уровне и уступают ячеистым материалам, таким как пенопласты.

Так, материал АТМ-1 обладает высокими звукопоглощающими свойствами, представленными на рис. 1, но при этом средняя звукоизоляция данного материала в диапазоне частот от 125 до 4000 Гц составляет порядка 8 дБА. В связи с чем, а так же благодаря лучшим эксплуатационным характеристикам за рубежом при создании теплозвукоизоляции все больше внимания уделяется пенопластам.

Например, материалам на основе полиимидов. Для теплозвукоизоляции используют эластичные полиимиды (ЭППИ), отличающимся низкими плотностью и теплопроводностью, огнестойкостью, широким диапазоном рабочих температур, эластичностью, химической стойкостью.

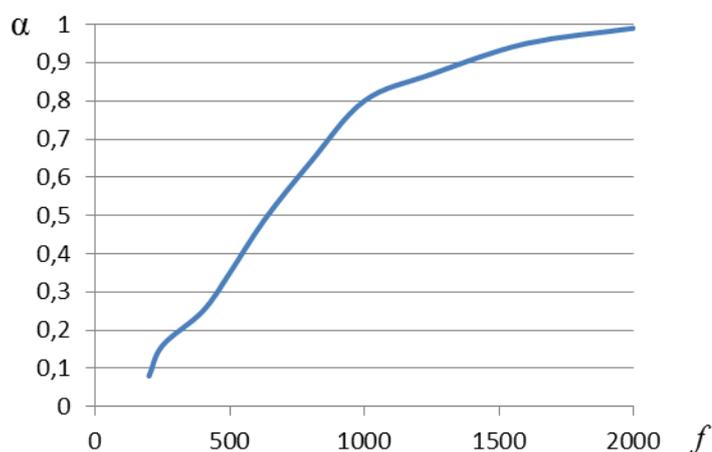


Рис. 1 – Зависимость коэффициента звукопоглощения ( $\alpha$ ) от частоты ( $f$ ) для материала АТМ-1 толщиной 35 мм

На основе ЭППИ за рубежом выпускается теплоизоляционный материал, который состоит из листового гибкого вспененного полиимида марки «Солиמיד» (фирма Jenier, США), облицованного с одной стороны полиимидной пленкой, которые используются практически во всех самолетах фирмы Boeing, начато его применение в воздушных судах фирмы «Airbus».

Во ФГУП «ВИАМ» был разработан эластичный пенополиимид марки ВПП-1 не уступающий по свойствам зарубежным аналогам. Свойства материала в сравнении с аналогами представлены в таблице 1.

Сравнительные свойства гибких полиимидных пенопластов.

Свойства	Значения свойств пенопластов	
	«Солимид»	ВПП-1
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	7–10	7–10
Теплопроводность, Вт/(м·К), при °С: 20 150	0,046 0,072	0,043 0,051
Диапазон рабочих температур, °С	-190 ÷ +200	-60 ÷ +250
Время остаточного горения, с	0	0
Категория горючести	Трудногорящий	

Коэффициент звукопоглощения материала марки ВПП-1 представлен на рисунке 2.

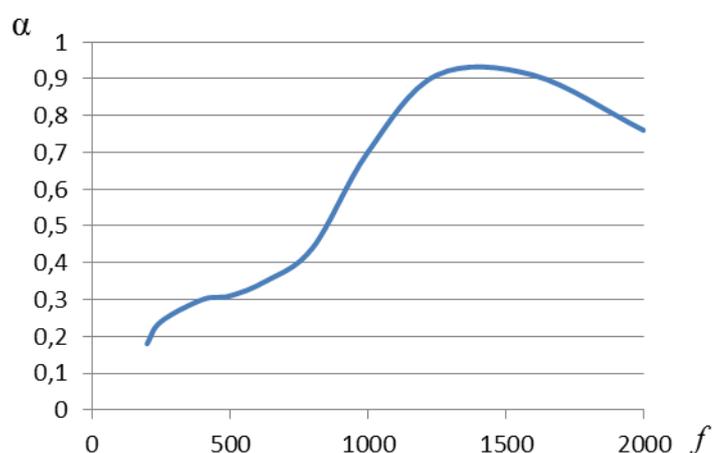


Рис. 2 – Зависимость коэффициента звукопоглощения от частоты для материала ВПП-1 толщиной 35 мм

Как видно данный материал обладает худшими, по сравнению с материалом марки АТМ-1 звукопоглощающими свойствами, однако при этом звукоизолирующие свойства данного материала превосходят материал марки АТМ-1 и составляют в среднем для диапазона от 125 до 4000 Гц порядка 20 дБА при равной плотности двух материалов.

По нашим оценкам наметившийся тренд на смену волокнистых материалов пенопластами для узлов с температурой эксплуатации до 200–250°С будет сохраняться и в дальнейшем, поскольку пенопласты так же обладают улучшенными эксплуатационными свойствами (гигроскопичность, отсутствие усадки в процессе эксплуатации).

Материалы волокнистого типа будут находить применение в условиях высоких температур, поскольку альтернативы на подобные температуры отсутствуют. В связи с чем задача повышения звукоизолирующих свойств волокнистых материалов остается крайне актуальной.

Одним из вариантов решения описанной задачи является применение ТЗИ слоистого типа, включающего слой большей плотности. Данный подход за счет более плотного слоя позволяет повысить звукоизоляцию материала в целом, при этом толщину данного материала можно выбрать исходя из соображений сохранения на приемлемом уровне общей плотности. Звукоизолирующие свойства возрастают за счет повышения отражения, от более плотного слоя, в связи с чем данной слой рекомендуется располагать со стороны источника звука.

По данному принципу во ФГУП «ВИАМ» разработаны материалы ВТИ-25 и ВТИ25У.

Волокнистый теплоизоляционный пожаробезопасный материал марки ВТИ-25 представляет собой двухслойный мат, первый слой которого состоит из формованного (по бумажной технологии) волокнистого материала на основе супертонкого кремнеземного волокна марки СТБК-94 плотностью 50 кг/м<sup>3</sup>, склеенный поливинилацетатной эмульсией со вторым слоем – материалом марки БУТВ на основе базальтового ультратонкого волокна плотностью 12 кг/м<sup>3</sup>. Внешний вид представлен на рисунке 3.

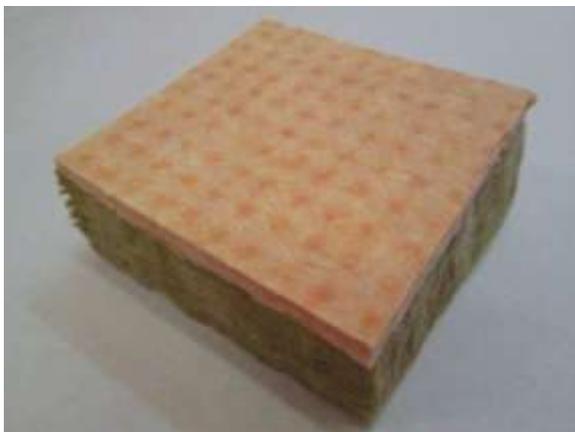


Рис. 3 – Внешний вид материала марки ВТИ-25

Стоит отметить, что клеевой слой так же может повышать звукоизолирующие характеристики в случае сплошного нанесения на поверхность. Материал обладает плотностью порядка  $26 \text{ кг/м}^3$ , при этом звукоизоляция данного материала составляет порядка 18 дБА, что соизмеримо с показателями, демонстрируемыми ячеистыми материалами. Исследование показало, что при изменении толщины слоя БУТВ с 5 до 9 см звукоизолирующие свойства практически не изменились, что говорит о том, что определяющий вклад вносит фронтальный слой с меньшей пористостью и слой клея.

Волокнистый поверхностноупрочненный теплоизоляционный пожаробезопасный материал марки ВТИ-25У отличается от материала марки ВТИ-25 тем, что соединение слоев осуществлено за счет прошивания непрерывной кремнеземной нитью слоев СТБК-94 и БУТВ без применения клея. Данный материал имеет схожую плотность – порядка  $23 \text{ кг/м}^3$ , однако за счет сквозного шва, который разрушает целостность фронтального слоя (отмечено на рисунке 4), а так же отсутствия клеевого слоя приводит к ухудшению звукоизолирующих свойств по сравнению с ВТИ-25. Для ВТИ-25У данный показатель равен 15,5 дБА.

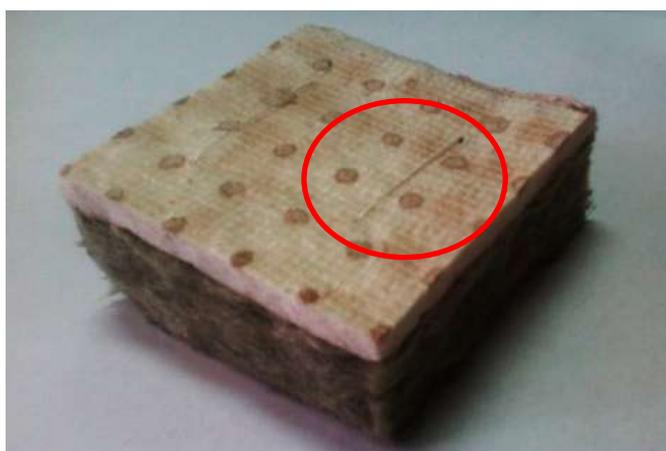


Рис. 4 – Внешний вид материала марки ВТИ-25У

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность пути повышения звукоизолирующих свойств ТЗИ за счет применения

тонких, относительно общей толщины материалов с повышенной плотностью и меньшей пористостью. Подобное решение позволяет приблизить звукоизолирующие свойства высокотемпературных волокнистых материалов до уровня ячеистых материалов.

#### Литература

1. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные полимерные угленаноккомпозиты – новое направление материаловедения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 12. С. 2–9.

2. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Максимов В.Г., Бабашов В.Г. Звукотеплоизолирующий материал градиентной структуры ВТИ-22. «Авиационные материалы и технологии». 2013. № 2 (27). С. 47–49.

3. Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенко Д.В., Никитин Л.Н., Иванов В.К., Лебедь В.О., Чащин И.С. Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологии сверхкритического диоксида углерода. Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 431–437.

4. Сорокин А.Е., Бейдер Э. Я., Изотова Т.Ф., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Исследование свойств углепластика на полифениленсульфидном связующем после ускоренных и натуральных климатических испытаний // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 3(42). С. 66-72 DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-66-72.

5. Нефедов Н.И., Хасков М.А., Петрова А.П., Бузник В.М. Исследование термических свойств фторпарафинов и гидрофобных покрытий на их основе // Труды ВИАМ (viam-works.ru). 2017. № 2 (50) С. 96–106.

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

**Использованное программное обеспечение:** Microsoft Office Word 2010

*Статьи представлены в авторской редакции*

За содержание статьи, точность приведенных фактов и цитирование  
несут ответственность авторы публикаций

**Объем издания:** 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»  
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И МАССОВЫХ  
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
обязательного федерального экземпляра  
электронного издания

№ 52331

Электронное издание на 1 CD-R  
«Современные высокотемпературные волокнистые  
теплозвукоизоляционные материалы: Всероссийская  
научно-техническая конференция, 7 декабря 2017 г.:  
материалы конференции: электронное издание.  
Москва, 2017. ISBN 978-5-905217-19-7» (© 2017 ФГУП "ВИАМ").

Номер государственной регистрации обязательного экземпляра  
электронного издания – 0321704538.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт авиационных материалов".

И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"



Т.В. Плескачева

