



УДК 66.045.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-3-3

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИБКИЙ
ВОЛОКНИСТЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ**

В.Г. Бабашов

Н.М. Варрик

Январь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

В.Г. Бабашов¹, Н.М. Варрик¹

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИБКИЙ ВОЛОКНИСТЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

Рассмотрены основные способы получения гибких высокотемпературных волокнистых материалов, предназначенных для уплотнения и теплоизоляции. Предложен и опробован метод получения гибкой теплоизоляции на основе высокотемпературного волокна оксида алюминия с добавлением более дешевого и прочного кварцевого волокна, изучены основные свойства полученного материала. Результаты исследования показали, что предложенный метод позволяет получить недорогой гибкий теплоизоляционный материал для работы при температурах до 1400°C на основе отечественного сырья, не уступающий по характеристикам мировым аналогам.

Ключевые слова: *гибкий волокнистый материал, высокотемпературные оксидные волокна, теплоизоляция.*

V.G. Babashov, N.M. Warrick

HIGH-TEMPERATURE FLEXIBLE FIBROUS INSULATION MATERIAL

Main methods of manufacture of flexible high-temperature fibrous materials for sealing and thermal insulation are considered. The method of manufacture of flexible thermal insulation of high-temperature alumina fiber with addition of low-cost and durable quartz fiber was offered and tested, basic properties of the manufactured material are studied. Results of research showed that the suggested method allows to produce an inexpensive flexible heat-insulating material for using at temperatures up to 1400°C on the basis of home raw materials, which is not inferior to world analogs in characteristics.

Keywords: *flexible fibrous material, high-temperature oxide fibers, heat insulator.*

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

Введение

В настоящее время оксидные волокна на основе оксида алюминия находят широкое применение во многих отраслях промышленности. В западных странах в последние десятилетия был налажен промышленный выпуск тугоплавких оксидных волокон и высокотемпературных материалов на их основе. Крупнейшими производителями таких материалов являются ICI PLC и Dyson Group (Великобритания), Unifrax, 3M и ZIRCAR (США), Saint-Gobain (Франция), Mitsubishi Plastics Inc. (Япония), имеющие также филиалы во многих странах мира. В последние годы в ВИАМ разработаны технологии получения волокон на основе оксида алюминия как дискретных, так и непрерывных, что позволяет получать высокотемпературные теплозащитные изделия с их использованием [1–12]. Из тугоплавких оксидных волокон получают обширный ассортимент высокотемпературных материалов, включающий гибкие уплотнительные материалы, высокотемпературные газовые фильтры, подложки катализаторов, уплотнительные шнуры и другие изделия высокотемпературного назначения. Однако при получении гибкого нетканого материала из таких волокон возникают технологические проблемы. С одной стороны, материал должен быть легким, пористым, гибким и упругим, с другой – прочным. Если использовать высокотемпературное золь-гель связующее на основе тугоплавких оксидов, то оно станет твердым при высокотемпературной обработке, так как при образовании керамических мостиков между волокнами мат приобретает жесткость, и волокнистый материал потеряет гибкость. Если использовать полимерные связующие, такие как латексы и смолы, они будут выгорать уже при температурах $>600^{\circ}\text{C}$, что приведет к потере прочности при высоких температурах. Для изготовления гибких материалов используют иглопробивной метод [13], «гидрозапутывание» волокон с помощью направленных водных струй [14], введение в волокнистую пульпу волокон из термопластов, которые при нагреве плавятся, связывая керамические волокна [15].

Материалы и методы

Для получения прочного и гибкого волокнистого материала выбрали так называемую бумажную технологию: вакуумное формование волокнистого мата из волокнистой пульпы, содержащей связующее, с последующей его термообработкой.

Выбор связующих компонентов проводили на образцах, изготовленных в виде матов различной высоты с линейными размерами 55×55 , 100×100 и 500×500 мм, формируемых на нестандартной лабораторной формовочной установке и установке для формования теплоизоляционных материалов. Для получения экспериментальных образцов

использовали дискретные волокна на основе оксида алюминия со средним диаметром 1,0 мкм.

Волокна перемешивали в дистиллированной воде с помощью лопастной мешалки до получения равномерной волокнистой пульпы, не содержащей флоккул размером >5 мм. Связующее вводили в процессе перемешивания непосредственно в пульпу, после чего удаляли лишнюю влагу с помощью сетчатого фильтра в вакууме, создаваемом роторным или водокольцевым насосом. Полученные образцы сушили на воздухе и сравнивали их свойства.

В качестве связующих исследованы кремнезоль, поливиниловый спирт (ПВС), поливинилацетат (ПВА), полисульфон.

При применении в качестве связующего водной эмульсии поливинилацетатного клея (ПВА) установлено, что при концентрациях ПВА от 0,01 до 0,05 г на 1 г волокна полученные образцы обладали достаточной прочностью и гибкостью, поэтому в качестве основного связующего выбрали ПВА.

Гибкость материала определялась критическим радиусом изгиба, т. е. способностью материала изгибаться по образующей поверхности цилиндра определенного радиуса без разрушения. Образцы, полученные со связующим ПВА, продемонстрировали критический радиус изгиба <250 мм. За основу принимались стандартные методы испытаний для стройматериалов (ГОСТ 17177–94).

Упругость гибкого уплотнительного материала (способность материала восстанавливать форму после снятия нагрузки) определяли по ГОСТ 17177–94. В качестве измеряемого параметра выбрали высоту образца. К образцу определенной площади прикладывали нагрузку в течение нескольких минут. После снятия нагрузки измеряли высоту образца и сравнивали с высотой до приложения нагрузки. Образцы показали значения упругости от 95 до 99%.

В качестве основного исходного материала использовали волокно на основе оксида алюминия, содержащее Al_2O_3 и SiO_2 . Для исследований приготовили образцы гибкого уплотнительного материала различной плотности (0,06; 0,1; 0,2 и 0,3 г/см³) толщиной от 0,5 до 5 см с интервалом 0,5 см для каждой плотности. В результате исследования установлено, что увеличение толщины от 0,5 до 5 см и плотности материала от 0,06 до 0,3 г/см³ приводит к повышению его технологической прочности (сохранению целостности при обработке) и упругости – от 95 до 99%, однако увеличивает усадку до 5% и снижает гибкость – радиус изгиба материала увеличивается до 30 см.

Исследовали также образцы, полученные из смеси дискретных волокон на основе оксида алюминия с более дешевыми и менее термостойкими минеральными волокнами, такими как кварцевые, кремнеземные и базальтовые. Для приготовления волокнистой пульпы из смеси волокон, необходимо проведение предварительной подготовки

исходных волокон. Дискретное волокно на основе оксида алюминия подвергали предварительной термообработке при 850–1000°C, минеральное волокно – предварительному штапелированию путем его резки. Длина полученного штапелированного волокна составляла от 50 до 100 мм. Приготовленные компоненты волокнистой смеси перемешивали.

Проведено сравнение теплофизических свойств (теплопроводность, усадка) материалов, полученных разными методами из различных видов волокон. Методы получения гибкого уплотнительного материала отличались способом перемешивания (механическая мешалка или аэрация) волокна на стадии получения волокнистой пульпы. Для каждого вида перемешивания использовали различные способы введения связующего – пропитку волокнистого мата после формования мата или введение связующего в волокнистую пульпу на стадии ее перемешивания. В результате сравнения выбран метод получения материала, включающий подготовку волокон разного вида, их аэрационное перемешивание в водной среде с получением волокнистой пульпы, введение связующего в пульпу, вакуумное формование волокнистого мата и его сушку.

Образцы, полученные из различных смесей волокон, исследовали для сравнения их механических и теплофизических свойств [16, 17]. Механические характеристики, определяющие эксплуатационные качества гибкого уплотнительного материала – гибкость и упругость, определяли по ГОСТ 17177–74.

Теплопроводность определяли по ГОСТ 7076–99, усадку – после выдержки образцов при температуре 1380°C в течение 24 ч.

Результаты

Результаты испытаний образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные свойства образцов гибкого уплотнительного материала различного состава

Состав волокнистой смеси	Плотность, г/см ³	Гибкость, см	Упругость, %	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Усадка, %
Дискретное волокно на основе оксида алюминия+кварцевое волокно	0,15	15	97	0,032 (при 200°C) 0,053 (при 500°C) 0,071 (при 700°C) 0,22 (при 1300°C)	2,5
Дискретное волокно на основе оксида алюминия+кремнеземное волокно	0,15	17	95	0,031 (при 200°C) 0,05 (при 500°C) 0,087 (при 700°C) 0,24 (при 1300°C)	3
Дискретное волокно на основе оксида алюминия+базальтовое волокно	0,17	17	93	0,028 (при 200°C) 0,055 (при 500°C) 0,098 (при 700°C) 0,26 (при 1300°C)	4

Видно, что оптимальным сочетанием эксплуатационных свойств обладают материалы из дискретного волокна на основе оксида алюминия с добавлением кварцевого во-

локна. При одинаковой плотности материал имеет повышенные гибкость и упругость и более низкие значения усадки и теплопроводности по сравнению с материалами, содержащими кремнеземные и базальтовые волокна.



Внешний вид (*a*) и микроструктура (*б*; СЭМ) гибкого уплотнительного материала из дискретных волокон на основе оксида алюминия с добавлением кварцевого волокна

На рисунке представлены макро- и микроструктура уплотнительного материала. На микрофотографии (см. рисунок, *б*) можно видеть хаотично расположенные более крупные штапелированные кварцевые волокна (диаметр 5–10 мкм) и мелкие дискретные волокна на основе оксида алюминия (диаметр 1–3 мкм), а также связующее в местах пересечения волокон. Эксперименты показали, что для получения материала с хорошей прочностью и гибкостью длина штапелированного кварцевого волокна должна составлять не менее 50 мм, чтобы обеспечить образование паутиноподобного волокнистого каркаса, но не превышать 100 мм. При длине волокон >100 мм возможны образование комков, что может приводить к неравномерности структуры и свойств материала, а также намотка волокон на пропеллер мешалки при механическом перемешивании пульпы.

Обсуждение и заключения

В результате проведенных экспериментов установлено, что предложенная методика позволяет получить гибкий высокотемпературный теплоизоляционный материал, не уступающий по своим эксплуатационным свойствам зарубежным аналогам. В табл. 2 представлены свойства гибких уплотнительных волокнистых материалов ведущих мировых фирм-производителей [18–20]: Durablanket «S» компании Unifrax (США) и МАFTEC компании Mitsubishi Corp. (Япония).

**Сравнительные свойства гибкого уплотнительного материала
с зарубежными аналогами**

Свойства гибкого волокнистого материала	Гибкий волокнистый материал (ФГУП «ВИАМ», Россия)	Durablanket «S» (Unifrax, США)	MAFTEC (Mitsubishi Corp., Япония)
Состав материала	Волокно (Al ₂ O ₃ -SiO ₂)+SiO ₂	Волокно 47% Al ₂ O ₃ +53% SiO ₂	Волокно 72% Al ₂ O ₃ +28% SiO ₂
Максимальная температура эксплуатации, °С	До 1400	1200	600–1600
Объемная плотность, г/см ³	0,08–0,30	0,064	0,08–0,16
Линейная усадка, %	2–3 (1370°С, 24 ч)	3,3 (1250°С, 24 ч)	≤1 (1400°С, 24 ч)
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,09 (при 700°С) 0,32 (при 1300°С)	0,42 (при 1000°С)	0,43 (при 1200°С) 0,65 (при 1400°С)

Видно, что разработанный материал не уступает по свойствам зарубежной продукции аналогичного назначения, а по некоторым показателям превосходит их. Добавление штапельированных волокон кварца повышает прочностные свойства гибкого волокнистого материала и снижает его стоимость. Такой материал с температурами эксплуатации до 1400°С применим во многих отраслях народного хозяйства – в частности, в качестве теплоизоляции высокотемпературных печей горячих цехов и корпусов летательных аппаратов [21].

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).
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
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. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе //Стекло и керамика. 2012. №4. С. 32–36.
6. 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.

7. Балинова Ю.А., Кириенко Т.А. Непрерывные высокотемпературные оксидные волокна для теплозащитных, теплоизоляционных и композиционных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №4. С. 24–29.
8. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия: пат. 2212388 Рос. Федерация; опубл. 20.09.2003. Бюл. №34. 6 с.
9. Балинова Ю.А. Непрерывные поликристаллические волокна оксида алюминия для композиционных материалов: Автореф. дис. к.т.н. М.: ВИАМ. 2012. 19 с.
10. Щетанов Б.В., Щеглова Т.М., Балинова Ю.А. Изготовление, структура и свойства поликристаллических волокон оксида алюминия /В сб. материалов 29-й Международной конф. «Композиционные материалы в технологии». Ялта. 2009. С. 148–150.
11. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон α -Al₂O₃ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
12. Балинова Ю.А., Щеглова Т.М., Люлюкина Г.Ю., Тимошин А.С. Особенности формирования α -Al₂O₃ в поликристаллических волокнах с содержанием оксида алюминия 99% в присутствии добавок Fe₂O₃, MgO, SiO₂ //Труды ВИАМ. 2014. №3. Ст. 03 (viam-works.ru).
13. Alumina fiber structure and process for production: pat. 4931239 US; publ. 05.06.1990.
14. Flexible nonwoven mat: pat. 5380580 US; publ. 10.06.1995.
15. Method of making of fibre-based products and their used: pat. 6733628 UK; publ. 11.05.2004.
16. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Басаргин О.В., Бутаков В.В. Модель поведения волокнистого материала при изгибе //Все материалы. Энциклопедический справочник. Приложение «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». 2012. №12. С. 12–15.
17. Луговой А.А., Бабашов В.Г., Карпов Ю.В. Температуропроводность градиентного теплоизоляционного материала //Труды ВИАМ. 2014. №2. Ст. 02 (viam-works.ru).
18. Process for producing laminated sheet comprising alumina fiber precursor: pat. 6602369 US; publ. 10.07.2003.
19. Alumina fiber aggregate and its production method: pat. 6746979 US; publ. 08.06.2004.
20. Process for producing continuous alumina fiber blanket: pat. 7033537 US; publ. 25.04.2006.
21. Варрик Н.М. Термостойкие волокна и теплозвукоизоляционные огнезащитные материалы //Труды ВИАМ. 2014. №6. Ст. 07 (viam-works.ru).

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Balinova Ju.A. Perspektivnyye armirujushhie vysokotemperaturnye volokna dlja metallicheskih i keramicheskikh kompozicionnyh materialov [Prospective reinforcing fibers for high temperature ceramic composites and metal materials] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 05 (viam-works.ru).
2. Kablov E.N. Materialy i himicheskie tehnologii dlja aviacionnoj tehniki [Materials and chemical technologies, aircraft] //Vestnik Rossijskoj akademii nauk. 2012. T. 82. №6. S. 520–530.
3. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace Materials] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocnik. 2008. №3. S. 2–14.
4. Kablov E.N., Grashhenkov D.V., Isaeva N.V., Solncev S.S. Perspektivnyye vysokotemperaturnye keramicheskie kompozicionnye materialy [Promising high-temperature ceramic composite materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 20–24.
5. Grashhenkov D.V., Balinova Ju.A., Tinjakova E.V. Keramicheskie volokna oksida aljuminija i materialy na ih osnove [Ceramic alumina fibers and materials based on them] //Steklo i keramika. 2012. №4. S. 32–36.
6. Ivahnenko Ju.A., Babashov V.G., Zimichev A.M., Tinjakova E.V. Vysokotemperaturnye teploizoljacionnye i teplozashhitnye materialy na osnove volokon tugoplavkih soedinenij [High-temperature insulating and heat-proof materials for fiber-based refractory compounds] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 380–385.
7. Balinova Ju.A., Kirienko T.A. Nepreryvnye vysokotemperaturnye oksidnye volokna dlja teplozashhitnyh, teploizoljacionnyh i kompozicionnyh materialov [Continuous high temperature oxide fibers for thermal protection, thermal insulation and composite materials] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravocnik. 2012. №4. S. 24–29.
8. Sposob poluchenija vysokotemperaturnogo volokna na osnove oksida aljuminija [A method for producing high-fiber alumina-based]: pat. 2212388 Ros. Federacija; opubl. 20.09.2003. Bjul. №34. 6 s.
9. Balinova Ju.A. Nepreryvnye polikristallicheskie volokna oksida aljuminija dlja kompozicionnyh materialov [Continuous polycrystalline alumina fibers for composite materials]: Avtoref. dis. k.t.n. M.: VIAM. 2012. 19 s.
10. Shhetanov B.V., Shheglova T.M., Balinova Ju.A. Izgotovlenie, struktura i svojstva polikristallicheskih volokon oksida aljuminija [Manufacturing, Structure and properties of polycrystalline alumina fibers] /V sb. materialov 29-j Mezhdunarodnoj konf. «Kompozicionnye materialy v tehnologii». Jalta. 2009. S. 148–150.

11. Shhetanov B.V., Balinova Ju.A., Ljuljukina G.Ju., Solov'eva E.P. Struktura i svojstva nepreryvnyh polikristallicheskih volokon α -Al₂O₃ [Structure and properties of continuous fibers of polycrystalline α -Al₂O₃] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 13–17.
12. Balinova Ju.A., Shheglova T.M., Ljuljukina G.Ju., Timoshin A.S. Osobennosti formirovaniya α -Al₂O₃ v polikristallicheskih voloknah s sodержaniem oksida aljuminija 99% v prisutstvii dobavok Fe₂O₃, MgO, SiO₂ [Features of forming α -Al₂O₃ in polycrystalline fibers with an alumina content of 99% in the presence of additives Fe₂O₃, MgO, SiO₂] //Trudy VIAM. 2014. №3. St. 03 (viam-works.ru).
13. Alumina fiber structure and process for production: pat. 4931239 US; publ. 05.06.1990.
14. Flexible nonwoven mat: pat. 5380580 US; publ. 10.06.1995.
15. Method of making of fibre-based products and their used: pat. 6733628 UK; publ. 11.05.2004.
16. Ivahnenko Ju.A., Babashov V.G., Basargin O.V., Butakov V.V. Model' povedenija volokni-stogo materiala pri izgibe [Model behavior flexural fibrous material] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. Prilozhenie «Kommentarii k standartam, TU, sertifikatam». 2012. №12. S. 12–15.
17. Lugovoj A.A., Babashov V.G., Karpov Ju.V. Temperaturoprovodnost' gradientnogo teploizoljacionnogo materiala [The thermal diffusivity of the gradient insulating material] //Trudy VIAM. 2014. №2. St. 02 (viam-works.ru).
18. Process for producing laminated sheet comprising alumina fiber precursor: pat. 6602369 US; publ. 10.07.2003.
19. Alumina fiber aggregate and its production method: pat. 6746979 US; publ. 08.06.2004.
20. Process for producing continuous alumina fiber blanket: pat. 7033537 US; publ. 25.04.2006.
21. Varrik N.M. Termostojkie volokna i teplozvukoizoljacionnye ognезashhitnye materialy [Heat-resistant fibers and sound insulation fireproofing materials] //Trudy VIAM. 2014. №6. St. 07 (viam-works.ru).