

УДК 66.045.3

Е.В. Степанова¹, А.М. Зимичев¹

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ШНУРОВ ИЗ ВОЛОКОН ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-72-80

Рассмотрено получение теплоизоляционных материалов из тугоплавких волокон оксидов алюминия и кремния. Тугоплавкие волокна получены методом золь-гель технологии из высоковязких растворов на основе прекурсоров водорастворимых солей алюминия с введением в состав раствора волокнообразующего компонента. Методами сканирующей дифференциальной калориметрии и термогравиметрии изучены процессы изменения состава и структуры оксидных волокон при нагреве. Проведены испытания механических свойств уплотнительных шнуров с сердцевиной из тугоплавких волокон.

Ключевые слова: волокна, термостойкие оксиды, теплоизоляция, линейная плотность, исследование структуры, шнур, температура.

E.V. Stepanova¹, A.M. Zimichev¹

THERMAL INSULATION MATERIAL FOR CORDS MADE OF REFRACTORY OXIDE FIBERS

The work is devoted to production of heat-insulating materials from refractory fibers of aluminium oxide and silicon. Refractory fibres are prepared by sol-gel technology from highly viscous solutions based on precursors of water-soluble aluminium salts with addition of fibre-forming component to the solution. Methods of scanning differential calorimetry and gravimetric studies during heating have studied the processes of changing the composition and structure of oxide fibers. Mechanical properties of sealing cords with refractory fiber core were tested.

Keywords: fibers, heat-resistant oxides, heat insulation, linear density, examination structure, cord, temperature.

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

Термостойкие шнуры широко применяются для теплоизоляции и уплотнения соединений в различных тепловых установках. Теплоизоляционные шнуры, изготовленные из асбестовых или базальтовых волокон, вполне удовлетворяют требованиям для практического применения при температуре <1000 °С. Технологии получения уплотнительных шнуров на основе термостойких волокон включают оплетку волокнистого сердечника из базальтового или асбестового волокна непрерывными органическими или стеклянными нитями. Для повышения прочности шнура в его состав часто вводят хлопковые и химические волокна [1].

Для современной техники возникла потребность в более термостойких теплоизоляционных материалах [2–4]. Уменьшение габаритов и усложнение конфигурации сборочных узлов, требующих тепловой защиты, исключило применение теплоизоляции в виде матов, обладающих ограниченной гибкостью. Одновременно с увеличением

диапазона рабочих температур возникли дополнительные требования к материалам уплотнений по химической стойкости в агрессивной газовой среде [5]. Волокна на основе оксидов алюминия, кремния и циркония отличаются высокой тугоплавкостью. Кроме того, оксидные волокна благодаря их инертности в агрессивных средах имеют очевидное преимущество перед другими материалами. Это свойство не только обеспечивает изделиям из этих материалов стойкость при высоких температурах, но и позволяет использовать их в окислительных и коррозионных средах при повышенных температурах. Поэтому материалы на основе оксидов востребованы в авиационной, энергетической, химической и других областях, где предъявляются особые требования к температуре эксплуатации, стойкости к окислению и, прежде всего, к низкой плотности [6]. Особый интерес вызывают гибкие теплоизоляционные материалы для теплозащиты конструктивных элементов сложной геометрической формы. В этом случае предпочтение должно отдаваться изоляции в виде значительно более гибких шнуров, изготовленных на основе волокон из тугоплавких оксидов алюминия, кремния и циркония.

Кроме того, потребовались уплотнительные шнуры для соединений между элементами конструкций, изготовленных из материалов с различными температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР). Снять часть напряжений в местах соединения деталей из термостойкой керамики (как правило, с низким ТКЛР) с другими сопряженными элементами конструкции из материалов с высоким ТКЛР (например, изготовленных из интерметаллидов или жаропрочных сплавов) можно с помощью упругих термостойких уплотнений. При этом уплотнительный шнур должен иметь стойкость к абразивному износу, допускать возможность плотного крепления в определенном месте изделия и обладать малой плотностью.

Так, в перспективных авиационных двигателях необходимо устанавливать высокотемпературные динамические конструкционные уплотнения для сочленения подвижных поверхностей, которые эффективно работают в высокоскоростных потоках газов при температурах не менее 1200 °С [7]. Подобные уплотнения ограничивают утечку горячих сжатых газов и несгоревшего топлива из двигателя в окружающие полости летательного аппарата для предотвращения образования там взрывоопасных смесей. Уплотнительные шнуры должны работать в окислительной атмосфере и противостоять водородному охрупчиванию, если в качестве топлива используют водород. Конструкционные и термические нагрузки между элементами двигателя могут вызывать напряжения, которые уплотнения компенсируют. Оставаясь в контакте с деталями, уплотнения должны сохранять упругость и гибкость при многократных термоциклах [8]. В этом случае уплотнения также могут истираться по мере того, как элементы двигателя будут перемещаться.

Обзор зарубежных источников [9, 10] по изготовлению высокотемпературных уплотнений выявил, что для авиационной и космической техники уплотнительные шнуры изготавливают с применением тугоплавких волокон на основе оксида алюминия. Причем при уплотнении подвижных соприкасающихся конструктивных элементов увеличение упругости и прочности достигается внешней оплеткой шнура проволокой из жаропрочных сплавов, а также добавлением ее в сердцевину – к оксидным волокнам (рис. 1).

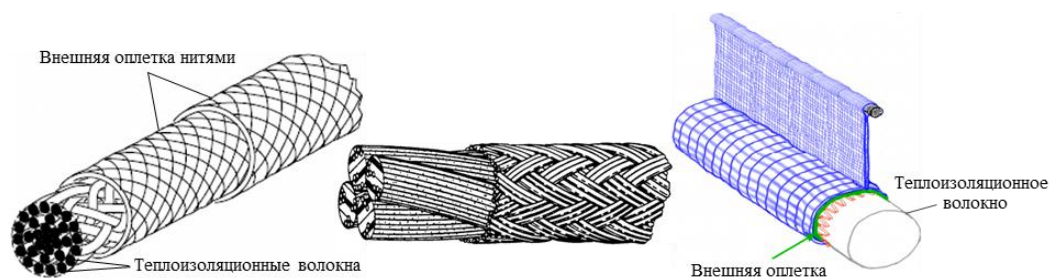


Рис. 1. Различные виды конструкции уплотнительных шнуров

Таким образом, при всех различиях в конструкции и назначении шнуров – как высокотемпературного теплоизоляционного, так и высокотемпературного уплотнительного применения – их термостойкость обеспечивается при использовании тугоплавких оксидных волокон, из которых изготовлена сердцевина шнуров.

Дискретные волокна обычно применяют при изготовлении теплоизоляционных матов. Благодаря тончайшим волокнам, можно получать изделия с низкими удельной плотностью и теплопроводностью. Кроме того, дискретные тугоплавкие оксидные волокна диаметром от 1 до 3 мкм [11] обладают удовлетворительной гибкостью.

Однако, в отличие от органических волокон, из-за гладкой поверхности и небольшой длины керамические волокна слабо сцеплены между собой. Это свойство затрудняет формование из них ровничной нити и шнуров. В работе [12] применяли метод получения шнура из водной пульпы оксидных волокон. Фиксировать волокна предлагалось оплеткой потока пульпы. Опробование этого метода показало, что пульпа быстро расслаивается на водный раствор и волокна в виде малоподвижного осадка. Это затрудняло стабильное получение шнура с равномерной линейной плотностью, поэтому метод не получил практического применения.

Цель данной работы – поиск технологического способа получения гибких шнуров из дискретных волокон на основе тугоплавких оксидов. Основной задачей проведения исследования являлось опробование возможности формирования сердцевины шнура из волокна непосредственно после распыления формовочного раствора без дополнительных этапов технологии, таких как диспергация, изготовление пульпы и введение связующих.

Материалы и методы

Эксперименты проводили с применением дискретных тугоплавких оксидных волокон диаметром от 1 до 3 мкм на основе оксидов алюминия и кремния расчетного состава 85 и 15% соответственно.

Волокна получали применяя золь-гель технологию [13, 14] и используя в качестве прекурсоров водорастворимый полиалюминий гидроклорид, водную суспензию силиказоля и в качестве волокнообразующего компонента поливиниловый спирт. После упаривания использовали раствор прекурсоров высокой вязкости, который поступал в форсунку устройства формования. После прохождения капилляров формовочный раствор раздували, получая тонкое волокно. Далее волокно проходило в шахту с нагретым воздухом. На этом этапе происходили процесс удаления избыточной воды и превращение прекурсоров из золя в гель с аморфной структурой.

Высохшие волокна воздушным потоком постепенно осаждались на подвижную ленту транспортера в виде ватного холстика, ширина которого определялась размерами камеры сушки, а толщина – производительностью форсунки и скоростью движения ленты транспортера.

С целью получения заготовки для шнура ватный холстик на транспортере механически разделяли на непрерывные ленты, которые затем подвергали обжигу в печи для перевода прекурсоров в оксидную форму и прохождения фазовых превращений в волокнах.

Обожженные ленты проходили контроль линейной плотности. При необходимости повышения линейной плотности шнуров ленточные заготовки складывали в несколько слоев.

Дифференциальный термический анализ образцов [15] проводили при скорости нагрева 100 °C/ч на калориметре SETARAM.

Исследование структуры после обжига осуществляли оптическим методом на микроскопе в поляризованном свете. Средний диаметр волокна определяли при построении кривой распределения по размерам.

Фазовый состав волокон после термообработки исследовали рентгенофазовым методом на установке ДРОН-3М по рентгенограммам съемки при $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении в интервале углов 2θ от 15 до 70 градусов.

Образцы шнуров оплетали кварцевыми нитями на шнуроплетельной машине. Гибкость шнуров оценивали по величине радиуса их изгиба вокруг цилиндрических оправок.

Результаты и обсуждение

Для исследования процессов, происходящих при обжиге, образцы волокна нагревали до температуры 1300 °С.

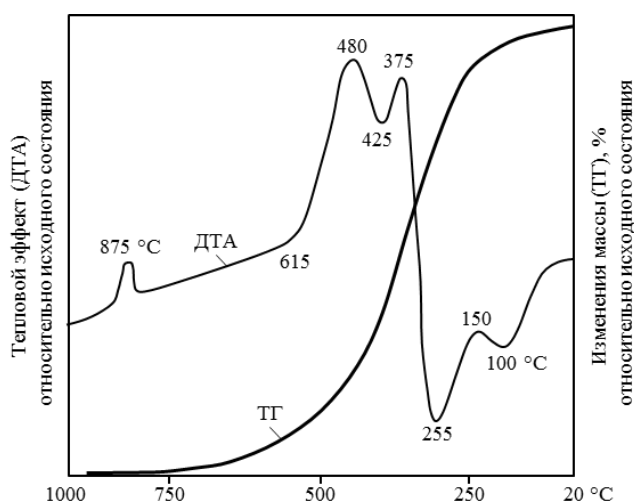
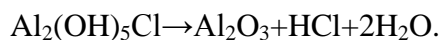


Рис. 2. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрия (ТГ) образцов волокна на основе оксида алюминия при непрерывном нагреве

На рис. 2 приведена зависимость изменений массы образца и тепловых эффектов, происходящих при его нагревании. Видно, что значительные потери массы волокна (кривая ТГ) происходят в интервале температур 50–650 °С. При температуре 50–150 °С наблюдается небольшая потеря массы образцов, так как происходит удаление несвязанной влаги из волокна, этот процесс сопровождается поглощением тепла. В ходе дальнейшего повышения температуры в интервале 300–600 °С происходит процесс выгорания органической составляющей, которая присутствует в волокнах в качестве волокнообразующего компонента в составе формовочного раствора. Поэтому потери массы сопровождаются выделением тепла. Затем при повышении температуры нагрева происходит переход волокна в оксидную форму с выделением в основном хлористого водорода по реакции



При повышении температуры >650 °С практически не отмечают уменьшения массы и тепловых эффектов, что свидетельствует о завершении перехода состава волокна в оксиды алюминия и кремния. Увеличение температуры нагрева до 850 °С приводит к кристаллизации, об этом свидетельствует небольшое выделение тепла, обусловленное уменьшением внутренней энергии при переходе от аморфного состояния к кристаллическому.

Рентгеновские исследования исходных волокон показали, что при нагреве образцов после удаления летучих компонентов аморфная структура волокна претерпевает изменения в связи с кристаллизацией и изменением фазового состава. При нагреве образцов до 700 °С на рентгенограмме отсутствуют пики, что свидетельствует об аморфной структуре волокна. В интервале температур от 800 до 900 °С происходит переход оксида алюминия в кристаллическую форму, который сопровождается выделением тепла. Установлено, что при нагреве последовательно происходят следующие превращения оксида алюминия: сначала образуется промежуточная η-фаза, потом δ- и θ-фазы, а затем превращение в наиболее стабильную фазу α-Al₂O₃. При температуре 1200 °С осуществляется твердотельная реакция оксида алюминия с оксидом кремния с образованием муллита: $2\text{SiO}_{2\text{ТВ}} + 3\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а при температуре 1250 °С и более – рост зерна муллита также с экзотермическим эффектом.

В интервале температур (рис. 3) от 700 (а) до 1100 °С (б), когда образуются переходные фазы оксида алюминия, структура волокна состоит из зерен размером от 10 до 100 нм. После нагрева >1100 °С в структуре волокон наблюдается быстрый рост зерен α-Al₂O₃ до микронного размера и более.

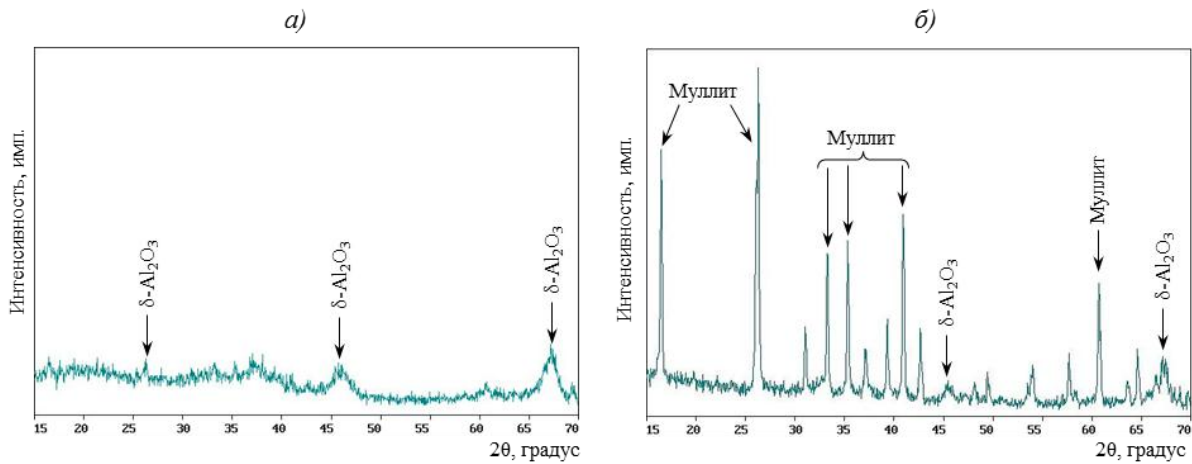


Рис. 3. Рентгенограммы в интервале углов 2θ от 15 до 70 градусов после нагрева до температур 800 °С (а) и 1100 °С (б)

В поляризованном свете на фотографии волокна, отожженного при 1300 °С (рис. 4), выявлены достаточно крупные зерна, соизмеримые с его размером.

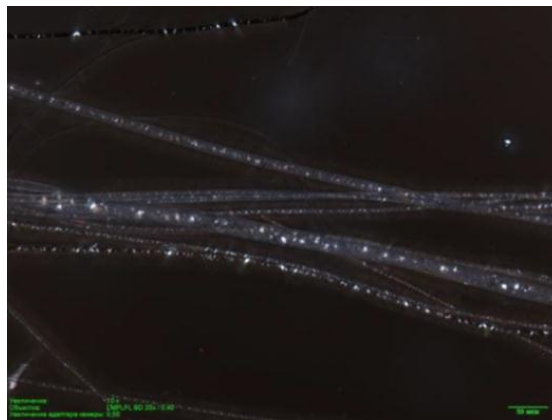


Рис. 4. Структура волокна после обжига при температуре 1300 °С (наблюдение в поляризованном свете)

В более ранних исследованиях структуры керамических волокон неоднократно показано, что рост зерен в керамических материалах приводит к повышенной хрупкости волокна.

В соответствии с результатами, полученными при ДТА и ТГ (рис. 2), волокно подвергали обжигу для удаления летучих компонентов. В результате их удаления обжиг приводит к значительному изменению как размера отдельных волокон, так и общего объема волокна из-за их усадки. Усадка волокнистого холстика по ширине после обжига составила ~35%; средняя линейная плотность холстика в обожженном состоянии 70 г/м.

Для изготовления теплоизоляционного шнура обожженный холстик разделяли на полосы шириной 100–150 мм, которым поперечной скруткой придана форма шнура с круглым сечением и зафиксирована при помощи обвязки органическими нитками.

Высокотемпературный обжиг заготовок шнуров для перехода оксидов в стабильную кристаллическую тугоплавкую фазу проводили при температуре не более 1100 °С с целью получения мелкозернистой структуры и, следовательно, для получения волокна с хорошей гибкостью.

На рис. 5 приведен внешний вид заготовки шнура с линейной плотностью 14 г/м.



Рис. 5. Внешний вид заготовки шнура после высокотемпературного обжига

При испытаниях заготовка шнура из обожженных оксидных волокон имела удовлетворительную гибкость с минимальным радиусом изгиба без разрушения (рис. 6).



Рис. 6. Заготовка термообработанной сердцевины после перегиба на 180 градусов без разрыва волокна

Сердцевину, обеспечивающую теплоизоляционные свойства шнура, для придания механической прочности оплетали на шнуроплетельной машине. Оплетку осуществляли кварцевыми нитями в три сложения (рис. 7).

На рис. 8 показан внешний вид опытных образцов шнура, оплетенного с плотностью 21 и 35 плетений на 100 мм. После оплетки диаметр образцов теплоизоляционного шнура в зависимости от плотности плетения составил 12 и 18 мм соответственно.

Полученные теплоизоляционные шнуры испытали на прочность при изгибе и на восстановление размеров после деформации по методике, представленной в работе [16].



Рис. 7. Оплетка шнура кварцевыми нитями на шнуроплетельной машине



Рис. 8. Внешний вид шнуров, оплетенных кварцевыми нитями

На рис. 9 показан результат испытания шнуров после перегиба на 180 градусов вокруг цилиндров диаметром 50 и 27 мм – можно наблюдать, что шнуры выдерживают перегиб без разрушения. Для оценки возможности применения шнуров в условиях циклической нагрузки изгиб с перегибом образцов вокруг цилиндров проводили многократно (более 10 раз) без заметных следов разрушения.



Рис. 9. Испытания шнуров на изгиб

При испытании на сжатие образцы шнура диаметром $d_{\text{исх}}=12$ мм дополнительно нагружали между двумя поверхностями, огибающими шнур на 30% длины окружности, до изменения диаметра на 20%. Величина нагрузки сжатия составила 550 г. После снятия нагрузки шнур восстановил размер до $d_{\text{деф}}=11,5$ мм. Условный коэффициент возврата формы, принятый для уплотнительных теплоизоляционных шнуров, рассчитывали по формуле

$$K_{\text{возв}}=d_{\text{деф}}/d_{\text{исх}}.$$

Испытания при комнатной температуре показали достаточно высокое значение коэффициента 0,96. При такой упругости после деформации материал может быть рекомендован к применению для изготовления сердцевины уплотнительных шнуров с циклическим режимом работы.

Заключения

1. Исследование показало возможность изготовления уплотнительного шнура с теплоизоляционным сердечником из дискретного волокна на основе тугоплавких оксидов алюминия и кремния без дополнительных операций изготовления водной пульпы, диспергирования и пропитки связующими растворами.

2. Проведены предварительные испытания опытных образцов, которые показали удовлетворительные механические свойства теплоизоляционных шнуров. Шнуры, оплетенные нитями, отличаются гибкостью и хорошо возвращают исходную форму после деформации двухсторонним сжатием.

3. Для рекомендации к применению в условиях высокотемпературного нагрева необходимо дополнительно исследовать свойства шнуров в диапазоне температур использования.

Библиографический список

1. Ивахненко Ю.А., Баруздин Б.В., Варрик Н.М., Максимов В.Г. Высокотемпературные волокнистые уплотнительные материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 272–289. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-272-289.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // *Вестник РФФИ*. 2017. №3. С. 97–105.
5. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // *Эксперт*. 2015. №15 (941). С. 49–53.
6. Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Теплоизоляционные материалы для современных летательных аппаратов // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн*. 2016. №3 (21). Ст. 01. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 28.10.2019).
7. High temperature rope seal type joint packing: pat. US5301595; filed 25.06.92; publ. 12.04.94.
8. Балинова Ю.А. Непрерывные поликристаллические волокна оксида алюминия для композиционных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2012. 19 с.
9. Control surface seal development for future re-entry vehicles: technical report / NASA. URL: <http://www.nttrs.nasa.gov/search.jsp> (дата обращения: 29.10.2019).
10. High temperature resistant rope system and methods: pat. US7437437869; filed 30.01.07; publ. 21.10.08.

11. Истомин А.В., Кольшев С.Г. Электростатический метод формирования ультратонких волокон тугоплавких оксидов // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №2 (55). С. 40–46. DOI: 18577/2071-9140-2019-0-2-40-46.
12. Способ получения комбинированной нити на основе коротких волокон и устройство для его осуществления: пат. 2419692 Рос. Федерация; заявл. 29.04.10; опубл. 27.05.11.
13. 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.
14. 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.-техн. журн. 2016. №3 (21). Ст. 09. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 05.11.2019).
15. Зимичев А.М., Варрик Н.М. Термогравиметрические исследования нитей на основе оксида алюминия // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-6-6.
16. Бутаков В.В., Басаргин О.В., Бабашов В.Г., Ивахненко Ю.А. Модель поведения волокнистого материала при изгибе // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №12. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-6-6.