

УДК 66.045.3

*В.Г. Бабашов¹, В.В. Бутаков¹, С.Г. Колышев¹, В.Г. Максимов¹***ИССЛЕДОВАНИЕ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-123-134

Рассмотрены результаты исследования неравномерности распределения прочностных свойств жесткого высокотемпературного волокнистого теплоизоляционного материала по объему блока. Проводится сравнительное исследование неравномерности распределения прочности двух материалов, различающихся по способу введения связующего. Выдвинуто предположение о механизме возникновения такой неравномерности при введении в материал растворимого связующего методом пролива. Показано отсутствие подобного механизма для материалов, получаемых с использованием твердофазного связующего, вводимого в формовочную гидромассу.

Ключевые слова: теплоизоляция, плотность, прочность, неравномерность, термообработка, оксидное волокно, кварцевое волокно, связующее, волокнистый блок.

*V.G. Babashov¹, V.V. Butakov¹, S.G. Kolyshev¹, V.G. Maksimov¹***RESEARCH OF THE UNEVENNESS OF DISTRIBUTION
OF THE STRENGTH PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE
THERMAL INSULATION MATERIALS**

The article considers the results of the study of the uneven distribution of the strength properties of a rigid high-temperature fibrous heat-protective material over the volume of the block. The article presents a comparative study of the uneven strength of two materials that differ in the method of introducing the binder. A conclusion is proposed about the mechanism of the occurrence of unevenness of the strength properties of a rigid fibrous thermal insulation material when a soluble binder is introduced into the material by the strait method. The absence of such a mechanism is shown for materials obtained using a solid-phase binder introduced into the molding hydraulic mass.

Keywords: thermal insulation, density, strength, unevenness, heat treatment, oxide fiber, quartz fiber, binder, fiber block.

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

Создание новых образцов авиационно-космической техники требует разработки функциональных материалов с повышенными характеристиками, в том числе обладающих высокими теплоизоляционными свойствами [1–5]. Крайне эффективными теплоизоляционными материалами (ТИМ) для летательных аппаратов являются материалы на основе тугоплавких волокон. Такие материалы имеют низкие удельную теплопроводность и плотность, пожаробезопасны и способны к длительной эксплуатации при высоких температурах [6–14]. Недостатками волокнистых ТИМ являются относительно низкая прочность и неравномерность свойств по объему материала. Применение ТИМ в других областях промышленности также требует повышения их прочностных характеристик до величин, позволяющих использовать данные материалы в качестве конструкционных [15–17]. Такие проблемы в значительной степени характерны для

жестких волокнистых материалов. При этом однородность распределения плотности по объему жестких ТИМ является необходимым условием однородности их прочностных и теплоизоляционных свойств.

В настоящее время основной технологический прием получения жестких волокнистых блоков – осаждение из волокнистой пульпы. При этом технологии изготовления материалов различаются по наличию связующего и способу его введения. Существует три основных способа: пульверизация, пролив и использование связующего, вводимого в формовочную гидромассу. В данной статье рассматриваются два последних метода.

В исследовании, представленном в работе [18], показано, что для волокнистых блоков на основе оксида алюминия, получаемых осаждением из водной волокнистой пульпы с последующими внесением связующего компонентом методом пролива в виде раствора солей и многоступенчатой термообработкой, большое влияние на распределение механических свойств по объему материала оказывает процесс диффузии жидких компонентов связующего к открытой поверхности волокнистого материала при его низкотемпературной обработке.

Для подтверждения этих выводов в рамках данной работы проведено исследование неравномерности распределения прочностных свойств высокотемпературных материалов, полученных с использованием различных технологических приемов введения связующего в жесткий волокнистый блок.

Цель исследования – сравнение неравномерности распределения прочностных свойств материалов, полученных с использованием различных технологических приемов введения связующего в материал.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.3. «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19].

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны два типа жестких волокнистых материалов, различающихся составом и способом введения связующего компонента.

Материал типа А состоит из волокон на основе оксида алюминия. Важной его особенностью является способ введения связующего. Связующее вводится в виде раствора, который постепенно испаряется в ходе низкотемпературной обработки (сушки). Испарение растворителя с внешних поверхностей блока может приводить к капиллярному движению раствора связующего от центра блока к его периферии и увеличению содержания связующего в зонах, прилегающих к поверхности испарения.

Материал типа Б выполнен на основе тонких кварцевых волокон. Существенной его особенностью является использование твердофазного связующего, вводимого непосредственно в гидромассу. Порошок спекающей добавки распределяется по объему блока равномерно и в процессе сушки не перемещается по нему.

Обоим типам материала свойственна анизотропия прочностных свойств, связанная с преимущественной ориентацией волокон в процессе формования из волокнистой пульпы в направлении, перпендикулярном направлению осаждения волокна при формовании блока. Соответственно, в блоке различают направление «вдоль ориентации волокон» («сильное» направление) и «поперек ориентации волокон» («слабое» направление). Значения предела прочности в «сильном» и «слабом» направлениях могут различаться в 2 раза и более.

Изготовленные образцы материала типов А и Б разрезали на образцы размером 20×20 мм и маркировали для однозначного определения расположения образца в блоке.

Образцы группировали по количеству внешних граней блока, присутствующих в образце, маркировку наносили в «слабом» направлении (рис. 1):

- группа 0 – образцы из середины блока, которые не имеют в своем составе внешней грани блока;
- группа 1 – образцы из середины грани блока, которые имеют в своем составе только одну внешнюю грань блока;
- группа 2 – образцы из средней части ребра блока, которые имеют в своем составе две внешние грани блока, имеющие в свою очередь общее ребро;
- группа 3 – образцы из вершин (углов) блока, которые имеют в своем составе три внешние грани блока, имеющие в свою очередь общую вершину.

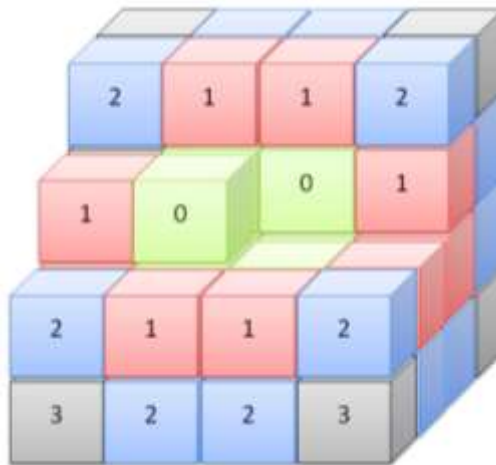


Рис. 1. Схема маркировки образцов в блоке

Размеры образцов определяли с точностью до 0,01 мм, массу – на электронных весах с точностью до 0,01 г.

Измерение предела прочности при сжатии производили на испытательной машине Instron 5965 с датчиком чувствительностью 1 кН. Нагружение осуществляли со скоростью 2 мм/мин. Геометрические измерения образцов выполняли с помощью цифрового штангенциркуля Mitutoyo.

Результаты и обсуждение

Блоки материала типа А

Прочность образцов из блоков материала типа А определяли в «сильном» направлении.

На рис. 2 можно наблюдать хорошо выраженную связь между такими свойствами материала, как плотность и прочность, в точке блока. С повышением плотности прочность также увеличивается.

Наибольший интерес при изучении рассматриваемой зависимости представляет даже не абсолютная величина прочности блока, а отклонение прочности в конкретной точке блока от ее усредненной величины, которая в данной статье обозначена как «относительная прочность». При использовании в дальнейшем понятия «относительная прочность» (δ) возникает возможность сравнивать между собой блоки разной абсолютной прочности.

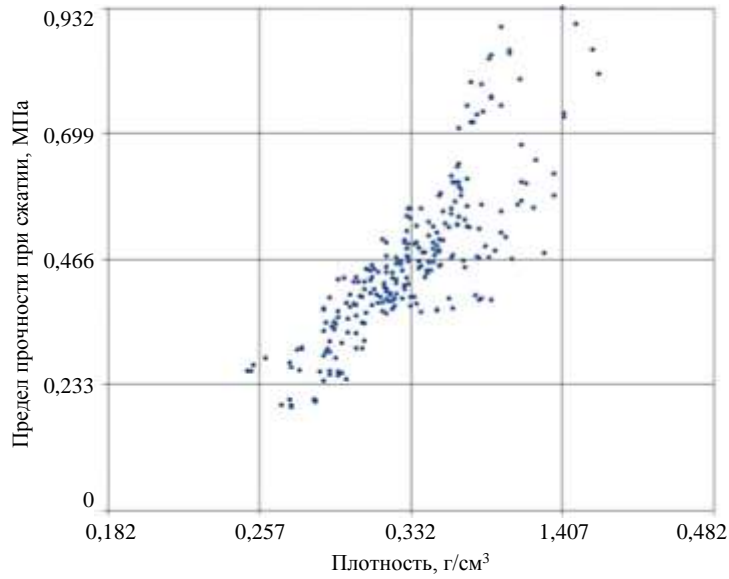


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии от плотности материала типа А

Относительную прочность находят следующим образом:

$$\delta = \frac{\delta_{\tau}}{\delta_{\text{ср}}},$$

где δ_{τ} – прочность в конкретной точке блока; $\delta_{\text{ср}}$ – среднее значение прочности в пределах блока.

С учетом группировки образцов по количеству внешних граней блока можно наблюдать тенденцию к уменьшению прочности по мере приближения к сердцевине блока. Это заметно при сравнении относительной прочности образцов разных блоков (рис. 3).

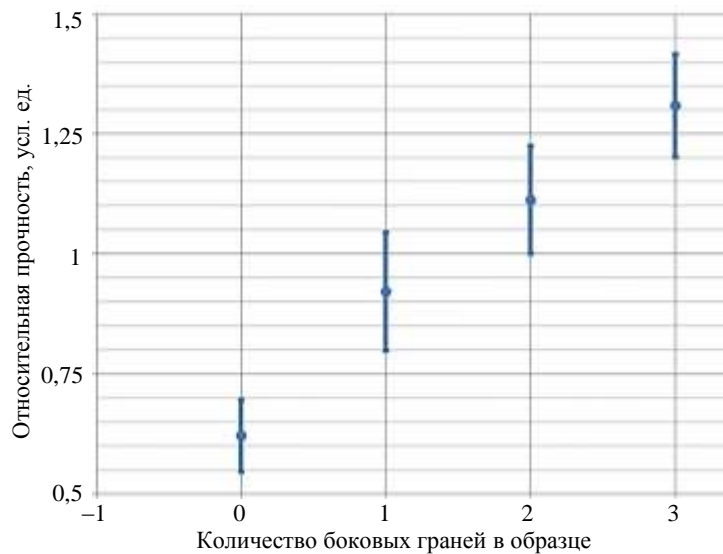


Рис. 3. Зависимость относительной прочности образцов на участке блока материала типа А от их положения в блоке

Наибольшей прочностью обладают угловые образцы (3 свободные грани), наименьшей – образцы из середины блока (0 свободных граней). Исследования, представленные в работе [18], свидетельствуют, что неравномерность распределения свойств материала по объему в первую очередь связана с движением жидкофазного связующего по объему блока в процессе сушки. Предложенные в данной работе решения позволяют снизить неравномерность распределения плотности и прочности по объему блока, но не исключают проблему полностью. Наличие такой неравномерности в материале типа А, а также градиент прочностных свойств с повышением прочности и плотности от сердцевины блока к его краям обусловлены природой процессов, происходящих при низкотемпературной обработке блока.

Плотность образцов материала типа А также имеет тенденцию к увеличению от сердцевины к углам. Для сравнения образцов с различной плотностью по аналогии с относительной прочностью вводят и относительную плотность (рис. 4), которую находят следующим образом:

$$\rho = \frac{\rho_{\tau}}{\rho_{\text{ср}}},$$

где ρ_{τ} – плотность в конкретной точке блока; $\rho_{\text{ср}}$ – среднее значение плотности в пределах блока.

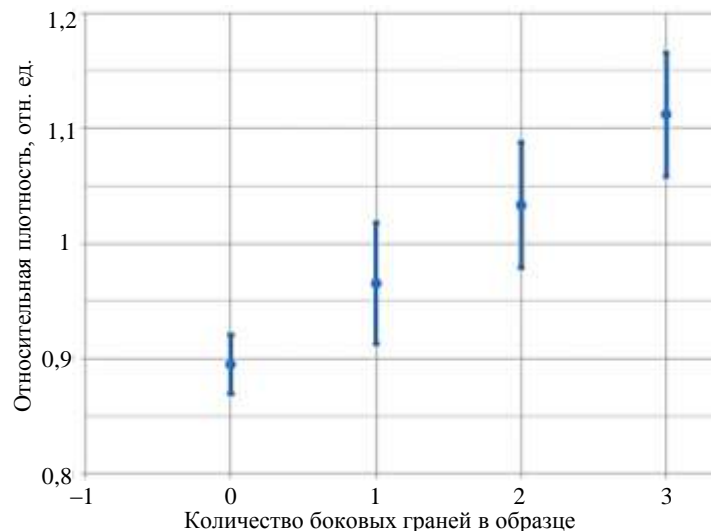


Рис. 4. Зависимость относительной плотности образцов на участке блока материала типа А от их положения в блоке

Видно, что хорошо прослеживается тенденция к повышению плотности образцов от сердцевины блока к его углам.

Блоки материала типа Б

Выдвинуто предположение, что повышения прочности и плотности материала по мере приближения к его углам можно избежать при использовании твердофазного связующего. Для проверки данного факта отформовали блоки материала типа Б, из которых вырезали образцы групп 1, 2 и 3.

Результаты испытаний образцов групп 1–3 приведены на рис. 5.

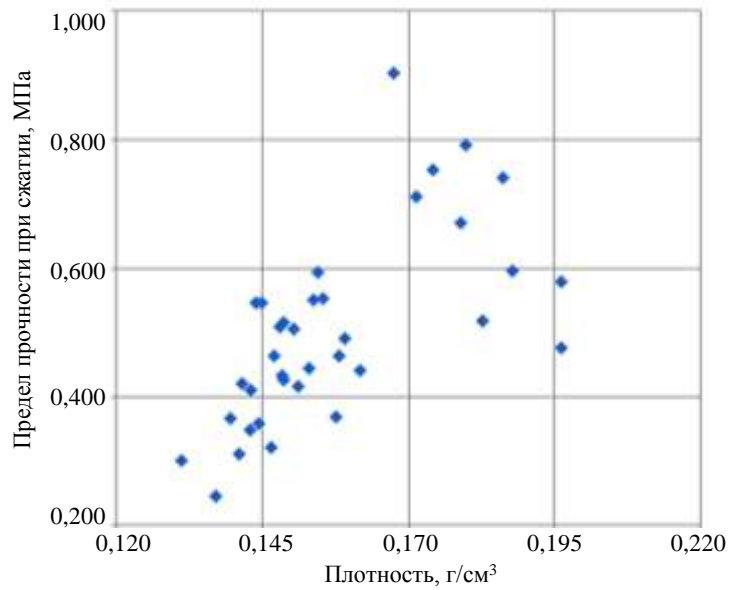


Рис. 5. Зависимость предела прочности при сжатии от плотности материала типа Б

Видно, что зависимость прочности от плотности материала выражена менее явно, чем в случае с материалом типа А, но она также присутствует.

При этом если сгруппировать образцы материала типа Б по близости к углам блока, то зависимости относительной плотности от близости углов не обнаруживается. Неравномерность распределения плотности отдельных образцов в большей степени определяется случайными факторами (рис. 6).

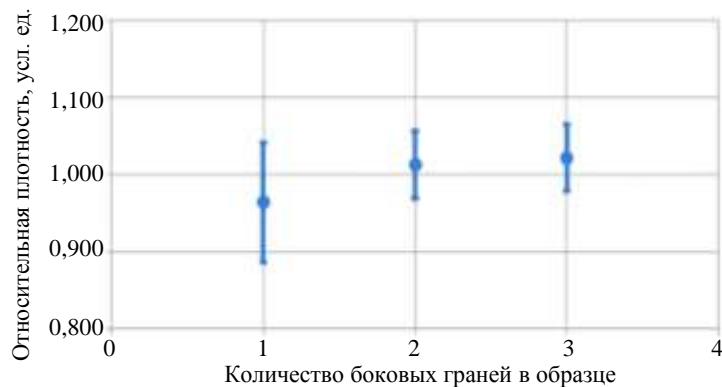


Рис. 6. Зависимость относительной плотности образцов на участке блока материала типа Б от их положения в блоке

В то же время сохраняется зависимость относительной прочности от положения образца в блоке, характерная для материала типа А (рис. 7).

Показательно, что зависимость прочности образцов материала типа Б от их положения в блоке выражена, но менее, чем в образцах материала типа А. Видно, что наиболее прочные образцы материала типа Б из группы 1 (одна внешняя грань, наименее прочная группа образцов) обладают прочностью, практически соответствующей наименьшей прочности образцов из группы 3 (3 внешних грани, группа образцов с наибольшей прочностью).

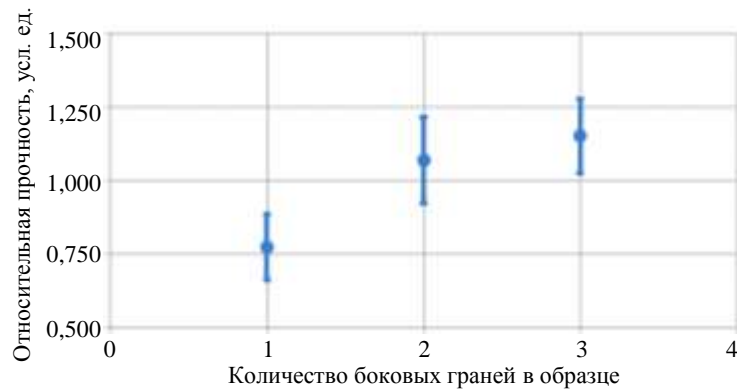


Рис. 7. Зависимость относительной прочности образцов на участке блока материала типа Б от их положения в блоке

Можно предположить, что различная прочность образцов материала типа Б обусловлена другими факторами: на повышение прочности оказывает влияние тонкий слой образцов, составляющий их внешнюю грань. В силу особенностей процесса формования блока в тонком слое материала (<1 мм) остается избыточное количество спекающей добавки, что увеличивает прочность грани блока.

Косвенно эта гипотеза получила подтверждение при рассмотрении микроструктур края образцов до обжига (рис. 8). Отчетливо видно, что внешний край на тонком срезе имеет заметно большее количество частиц спекающей добавки, чем сердцевина материала. Слой с повышенным содержанием спекающей добавки составляет ~ (30–50) мкм. Таким образом, благодаря значительно большему содержанию спекающей добавки, на поверхности материала при обжиге образуется достаточно тонкая «корка», обладающая повышенной прочностью, что впоследствии может влиять на результаты испытания.



Рис. 8. Микроструктура тонкого среза образца материала типа Б до высокотемпературного обжига

Для проверки данной гипотезы из образцов материала типа Б изготовили блоки, вырезали образцы для определения предела прочности при сжатии таким образом, чтобы непосредственно материал грани (граничный слой, «корка») не входил в состав образца (условно и далее по тексту – материал типа Б₁). Образцы маркировали и группировали тем же способом, что и материал типа Б. Для всех образцов также определили предел прочности при 10 %-ном сжатии. Результаты испытаний представлены на рис. 9.

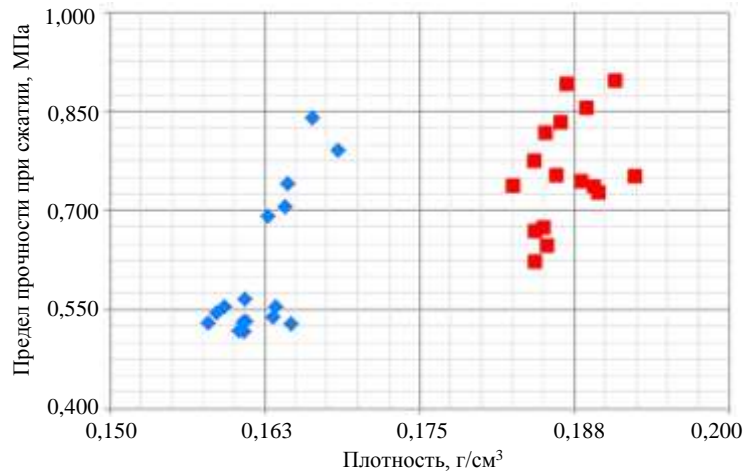


Рис. 9. Зависимость предела прочности при сжатии от плотности двух образцов (♦ и ■) материала типа B_1

Видно, что тенденция к повышению прочности в связи с увеличением плотности материала типа B_1 по-прежнему прослеживается, но выражена она намного слабее, чем в материалах типа А и Б.

Группировка образцов по их положению в блоке позволяет увидеть, что неравномерность распределения прочности и плотности при исключении «корки» из состава испытываемых образцов исчезает. Результаты испытаний образцов представлены на рис. 10 и 11.

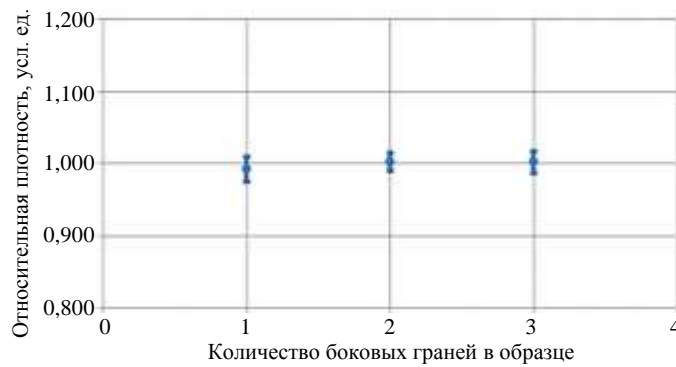


Рис. 10. Зависимость относительной плотности образцов на участке блока материала типа B_1 от их положения в блоке

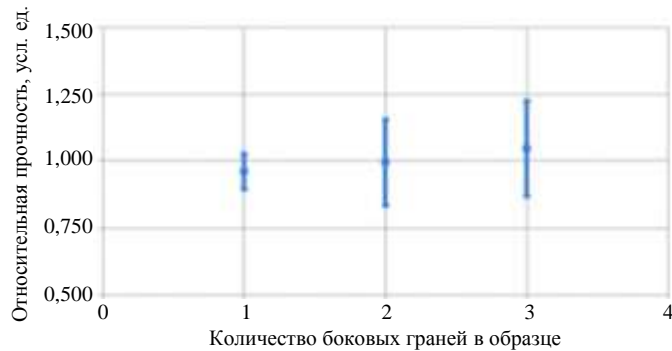


Рис. 11. Зависимость относительной прочности образцов на участке блока материала типа B_1 от их положения в блоке

Видно, что при исключении «корки» из состава испытываемых образцов исчезает тенденция к изменению относительной прочности блока в зависимости от близости точки к грани блока.

Заключения

Полученные в результате проведенного исследования данные позволяют установить основные закономерности неравномерности распределения прочностных свойств жестких волокнистых ТИМ.

На рис. 12 показана зависимость прочности от плотности образцов материала типов А и Б. Видно, что обе зависимости имеют сходный характер, который, как можно предположить, обусловлен общими для обоих материалов технологическими приемами формирования их структуры: заготовки материалов получают методом формования из волокнистой суспензии (пульпы).

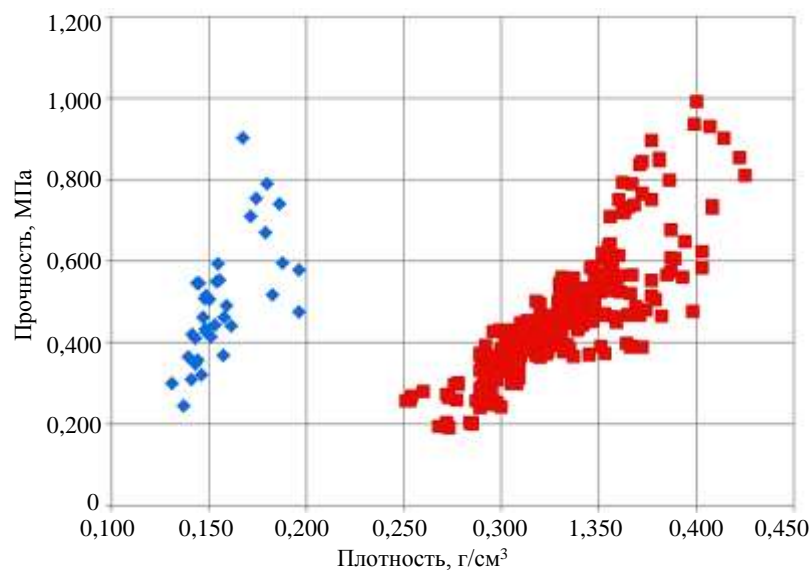


Рис. 12. Зависимость прочности от плотности образцов материала типов А (■) и Б (◆)

Разница в плотности материалов при их сопоставимой прочности обусловлена различной природой волокон, из которых они состоят. Кварцевые волокна получают раздувом расплава, они имеют аморфную структуру, их истинная плотность составляет $\sim 2,6 \text{ г/см}^3$. Волокна на основе оксида алюминия, полученные по золь-гель технологии, – это поликристаллические волокна, обладающие истинной плотностью $\sim 3,2 \text{ г/см}^3$.

В ходе исследования получено экспериментальное подтверждение тому, что основное влияние на распределение плотности по объему блока материала типа А в наибольшей степени обусловлено типом используемого связующего и процессами, происходящими в блоке при его низкотемпературной обработке. Неравномерность распределения плотности материала с другим типом связующего (материала типа Б с добавлением твердофазной спекающей добавки) носит случайный характер.

Установлено, что для материала типа Б прочность в конкретной точке блока не зависит от положения точки относительно углов и граней блока, за исключением влияния «корки», которая имеет толщину $\sim 50 \text{ мкм}$, – «корка» прочнее.

На рис. 13–15 приведены экспериментальные данные по зависимости относительной прочности (прочности в точке, отнесенной к средней прочности блока) от

относительной плотности (плотности в точке, отнесенной к средней плотности блока) образцов блоков материалов типов А, Б и Б₁. Подтверждается связь между плотностью и прочностью образцов материала типа А и отсутствие такой тенденции у материалов типов Б и Б₁. Сравнение зависимостей средней прочности от средней плотности блоков из материалов разных типов показывает, что в материалах типа Б неравномерность распределения прочности по объему блока не зависит ни от места в образце, ни от неравномерности распределения плотности.

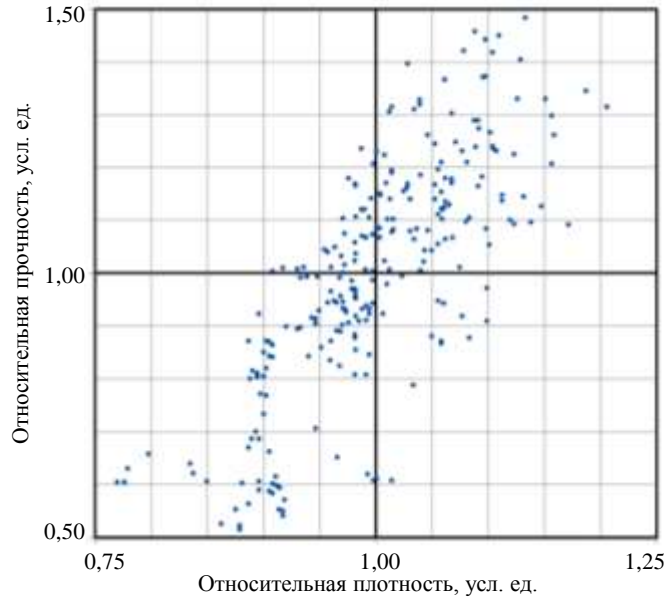


Рис. 13. Зависимость прочности от плотности (в относительных величинах) для образцов блока материала типа А

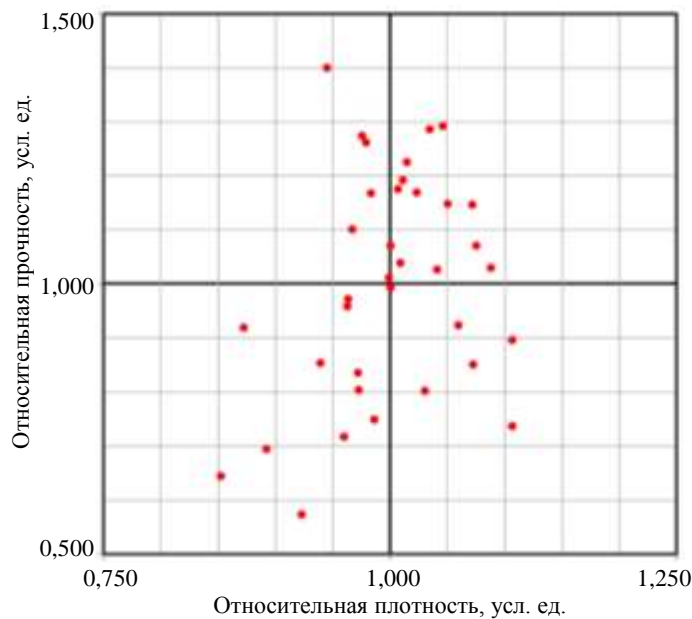


Рис. 14. Зависимость прочности от плотности (в относительных величинах) для образцов блока материала типа Б

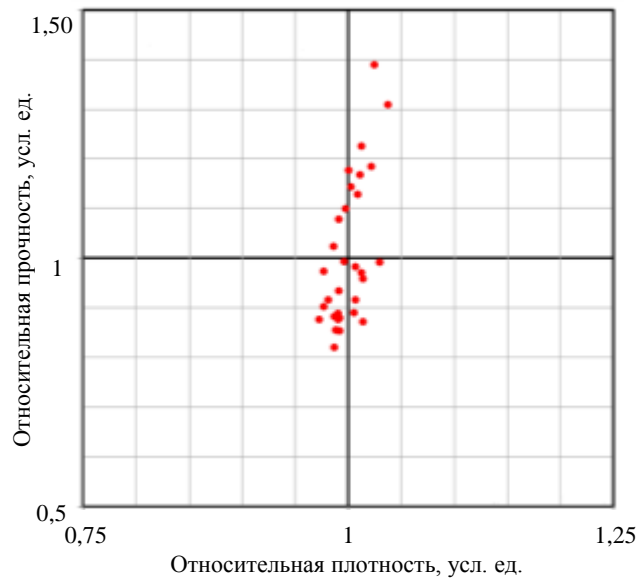


Рис. 15. Зависимость прочности от плотности (в относительных величинах) для образцов блока материала типа Б₁ без «корки»

Учитывая выявленные закономерности в распределении механических свойств по объему получаемых блоков жестких ТИМ и исходя из того, что окончательную форму детали из подобных материалов приобретают в процессе механической обработки, целесообразно продолжить исследования в направлении поиска способов повышения равномерности распределения прочностных свойств по объему блока. Следует также отметить качественную равномерность распределения свойств материала, полученного с помощью твердофазных спекающих добавок, что демонстрирует перспективность исследования компонентов, позволяющих реализовать ее также и с волокнами, отличными по составу от плавленного кварца.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
2. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
3. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. № 15 (941). С. 49–53.
4. Каблов Е.Н., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Гращенков Д.В., Ковалева В.С., Белянчиков И.О. Синтез, структура и свойства алюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной оксидом циркония // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1123–1129.
5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
6. Шавнев А.А., Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Непрерывные волокна оксида алюминия (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
7. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал – Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20–24.
8. Щетанов Б.В. Материал плитки для внешнего высокотемпературного теплозащитного покрытия орбитального корабля «Буран» // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S1. С. 41–50.

9. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Фонд «Наука и жизнь», 2013. 128 с.
10. Каблов Е.Н., Шетанов Б.В. Волокнистые теплоизоляционные и теплозащитные материалы: свойства, области применения // Тезисы докладов Междунар. науч.-техн. конф. «Фундаментальные проблемы высокоскоростных течений». Жуковский, 2004. С. 95–96.
11. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Тинякова Е.В., Щеглова Т.М. О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al_2O_3 // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 4. С. 8–14.
12. 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.
13. Варрик Н.М. Термостойкие волокна и теплозвукоизоляционные огнезащитные материалы // Труды ВИАМ. 2014. № 6. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-7-7.
14. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Карасева Т.А. Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов и горячих газов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 8 (90). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63.
15. Ивахненко Ю.А., Кузьмин В.В., Беспалов А.С. Состояние и перспективы развития теплозвукоизоляционных пожаробезопасных материалов // Проблемы безопасности полетов. 2014. № 7. С. 27–30.
16. 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. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.03.2021).
17. Бабашов В.Г., Максимов В.Г., Варрик Н.М., Самородова О.Н. Изучение структуры и свойств керамических композиционных материалов на основе муллита // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 54–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63.
18. Бабашов В.Г., Басаргин О.В., Луговой А.А., Бутаков В.В. Особенности макроструктуры теплоизоляционных материалов на основе муллитокорундового состава // Стекло и керамика. 2017. № 7. С. 22–28.
19. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 7–17.