

К. ф.-м. н. **С. Х. Сулейманов**¹ (✉), к. т. н. **В. Г. Бабашов**², к. т. н. **М. У. Джанклич**¹,
к. т. н. **В. Г. Дыскин**¹, **М. И. Дасковский**², **С. Ю. Скрипачев**²,
Н. А. Кулагина¹, **Г. М. Арушанов**¹

¹ Институт материаловедения НПО «Физика – Солнце» Академии наук
Республики Узбекистан, Ташкент, Республика Узбекистан

² ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов», Москва, Россия

УДК 666.3:546.623-31-494+666.3:549.54.51-494]:662.997(575.1)

ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН Al_2O_3 И SiO_2 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ПОТОКА СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Приведены результаты испытаний теплозащитного материала на основе волокон Al_2O_3 и SiO_2 в концентрированном потоке солнечной энергии в условиях сильно неоднородного температурного и светового поля. Показано изменение структуры и морфологии материала в зависимости от температуры его термообработки. Материал сохраняет свои свойства при длительной экспозиции до 1600–1700 °С за счет образования стабильной структуры муллита и $\alpha-Al_2O_3$. Выше температуры плавления муллита (~1840 °С) материал деформируется и плавится, теряя свои физико-механические и теплоизоляционные свойства.

Ключевые слова: керамический композиционный материал (ККМ), волокна Al_2O_3 и SiO_2 , муллит, Большая солнечная печь (БСП), концентрированный поток солнечной энергии.

Тенденции развития современного материаловедения показывают, что наиболее интенсивно в настоящее время в мире ведутся разработки и исследования в области композиционных материалов, армирующих компонентов, связующих для них и технологий их переработки. В России и Узбекистане сегменты рынка наукоемких конструкционных композиционных и специальных функциональных материалов и изделий из них недостаточно освоены, поэтому необходимы разработки новых материалов и технологий [1]. Вместе с тем развитие современной техники требует создания материалов, надежно работающих в сложной комбинации силовых и температурных полей, при воздействии агрессивных сред, излучений, глубокого вакуума и высоких давлений. Значимой областью применения керамических композиционных материалов (ККМ) и функциональных материалов является их использование в системах высокотемпературной теплозащиты и теплоизоляции.

Сегодня во всем мире активно развивается направление создания ККМ и высокотемпературной теплозащиты на основе оксидных волокон. Приоритетом использования таких волокон является их исключительная окислительная стойкость при температурах выше 1200 °С, химическая инертность по отношению к большинству материалов матриц, низкая удельная масса. В настоящее время в промышленности широко представлены волокнистые теплоизоляционные материалы, различающиеся составом исходных минеральных волокон. На сегодняшний день одними из наиболее широко применяемых компонентов высокотемпературной теплоизоляции являются дискретные и непрерывные волокна на основе тугоплавких оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 и др.) благодаря их высокой температуре плавления и стойкости к окислению.

В большинстве случаев стойкость ККМ к воздействию мощных тепловых потоков исследуют либо в стационарных тепловых агрегатах и испытательных стендах на их базе [2], либо в исследовательских установках, использующих высокоэнтальпийные потоки плазмы [3]. Для понимания влияния структуры и состава на поведение материала в условиях воздействия высокой температуры несомненный научный интерес представляют исследования в условиях одностороннего нагрева посредством концентрированного потока солнечной энергии.



С. Х. Сулейманов
E-mail: sultan.suleimanov@gmail.com

Для изучения воздействия сильно неоднородного температурного и светового поля использовали Большую солнечную печь (БСП) — экологически чистый источник нагрева, который имеет тепловую мощность 1000 кВт и позволяет создавать термоудары и получать очень высокую скорость нагрева (рис. 1). Для керамических материалов скорость нагрева составляет сотни градусов в секунду. Исследования на БСП позволяют оценить воздействие высокой температуры на свойства и структуру теплоизоляционного ККМ, определить влияние характеристик материала на его теплоизолирующие свойства, оценить вклад воздействия температуры на морфологию и деструкцию материалов в условиях нагрева в отсутствии скоростного напора [4, 5].

Цель настоящей работы — исследование поведения ККМ на основе волокон Al_2O_3 и SiO_2 , изменение его структуры и морфологии в условиях сильно неоднородного температурного и светового поля. Поликристаллические волокна на основе Al_2O_3 разрабатывали в ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ») с середины 80-х годов прошлого века как исходный материал для создания более высокотемпературных теплозащитных материалов, чем материалы на основе кварцевых волокон.

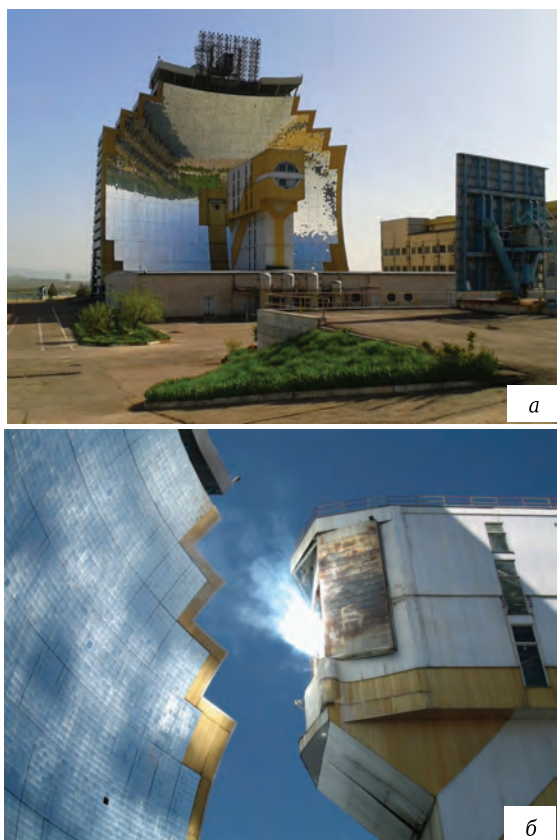


Рис. 1. Большая солнечная печь: а — общий вид; б — термообработка в фокальном пятне

Необходимость создания таких волокон была продиктована требованиями к теплозащите высокоскоростных летательных аппаратов и отсутствием производства тугоплавких волокон [2, 6].

Основное требование к волокнам для теплозащитных материалов — низкая усадка при температурах эксплуатации материалов на их основе. В качестве объекта исследований был выбран высокотемпературный волокнистый теплозащитный ККМ марки ВТИ-17, полученный с использованием волокон Al_2O_3 и SiO_2 методом вакуумного формования с последующим свободным спеканием. Помимо волокон материал ВТИ-17 содержит значительное количество неволоконистых включений. При этом длина волокон колеблется от 50 до 200 мкм, а диаметр основного количества волокон от 1 до 3 мкм. Образцы представляют собой спрессованные квадратные брикеты размерами 100×105 мм и толщиной 40 мм. Плотность образцов ВТИ-17 300 кг/м³.

Испытания теплозащитного ККМ ВТИ-17 на БСП проводили при уровне солнечной радиации 730 Вт/м². Температура образцов при этом достигала 1300–1900 °С. Во время проведения испытаний образцы теплозащитных ККМ ВТИ-17 устанавливали в окне водоохлаждаемого экрана БСП на огнеупорные изделия с засыпкой из Al_2O_3 . Для устранения воздействия концентрированного потока солнечной энергии внутри технологической башни зазоры между водоохлаждаемым окном и образцами закрывали огнеупорными изделиями.

Тепловое поле образцов контролировали с помощью тепловизора FLIR. Температуру на фронтальной поверхности образцов регистрировали из пирометрической комнаты БСП ИК-пирометром HEITRONICS. Фокусное расстояние от измерительных приборов до исследуемого образца 18 м. При этом площадь визирования тепловизора и ИК-пирометра намного больше, чем размер исследуемого образца, и приборы захватывали температурное поле от защитных теплоизоляционных экранов; это создавало большую погрешность в измерениях. Для измерения температуры образцов по глубине и с тыльной стороны был разработан шестиканальный измеритель температуры с помощью платинородиево-платиновой (Pt10Rh-Pt) и хромель-алюмелевой термопар с выводом результатов измерений на компьютер. Градиент температур на фронтальной и тыльной сторонах образцов при проведении экспериментов составил от 300 до 500 °С.

Для измерения температуры на брикетах в центральной части образца с тыльной стороны были установлены три термопары на разную глубину: первая термопара — почти на всю глубину образца на расстоянии 5 мм от фронтальной поверхности, вторая — до середины образца по толщине, третья — с тыльной стороны на

глубину примерно 2 мм. Температура на фронтальной поверхности образцов была сильно неоднородной и изменялась в диапазоне от 1500 до 1900 °С. На тыльной стороне образцов была зафиксирована температура 1200 °С. В таком режиме образцы теплозащитного материала ВТИ-17 выдерживали экспозицию до 2 ч. Корундовые изделия, на которые были установлены образцы, имели высокий коэффициент поглощения, поэтому разогревались до белого цвета и искажали картину температурного поля образцов. В зоне контакта с разогретым огнеупором образец имел самую высокую температуру — порядка 1800–1900 °С.

После испытаний при длительной экспозиции при 1500–1900 °С в зоне самой высокой температуры (зона контакта образца с огнеупором) образцы оплавившись и изменили свою геометрию (рис. 2, а). Основная масса образца спеклась, с тыльной стороны произошло отслоение материала по всей поверхности толщиной 3–4 мм (рис. 2, б), что, скорее всего, вызвано какими-либо механическими дефектами, образовавшимися при механической обработке материала и проявившимися при резкой смене температур.

По данным рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-УМ1, основной фазой исходного теплозащитного материала ВТИ-17 является муллит (рис. 3, а). Кроме муллита наблюдается небольшое количество фаз δ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 . На рентгенограммах присутствует также слабое аморфное гало, обусловленное содержанием в материале аморфных волокон на основе SiO_2 . После длительной экспозиции при 1500–1700 °С фазовый состав материалов изменился незначительно. Видно, что на тыльной стороне образцов, на которой температура достигала 1200 °С, наблюдается только незначительное увеличение кристаллизации фаз δ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 (рис. 3, б). При 1500–1700 °С на фронтальной стороне образца наблюдается обратная картина: количество Al_2O_3 уменьшается, происходит выделение небольшого количества α - SiO_2 (рис. 3, в). С повышением температуры до 1850–1900 °С в зоне оплавления материала за счет сильно неоднородного температурного поля наблюдается инконгруэнтное плавление муллита с разложением на Al_2O_3 и SiO_2 (рис. 3, г).

Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе EVO MA10 (Carl Zeiss). Структура материала с тыльной стороны образца остается неизменной и характеризуется присутствием значительного количества неволоконистых включений (рис. 4, б). При этом длина волокон колеблется от 50 до 200 мкм, а диаметр основного количества волокон от 1 до 3 мкм. Структура поверхности материала, не попавшая в зону оплавления, свидетельствует о частичном



Рис. 2. Образцы теплозащитного материала ВТИ-17 после термообработки в течение 2 ч в фокусе БСП

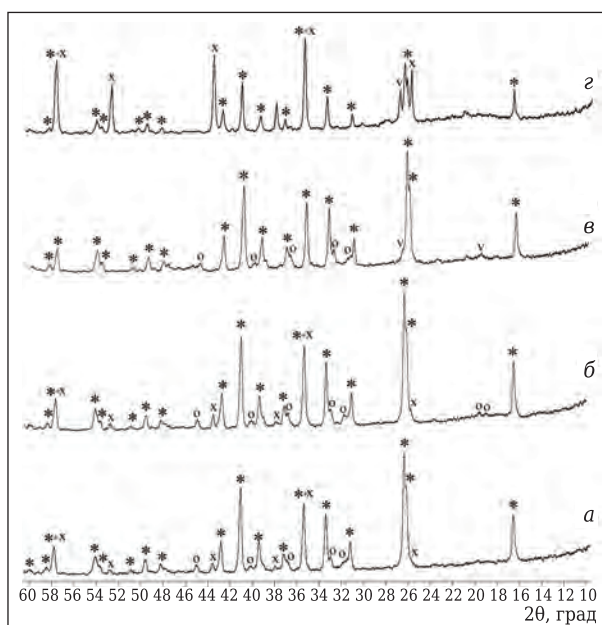


Рис. 3. Дифрактограмма теплозащитного ККМ ВТИ-17: а — исходный образец; б — образец, термообработанный при 1200 °С (тыльная сторона); в — образец, термообработанный при 1500–1700 °С (фронтальная сторона); г — образец, термообработанный при 1850–1900 °С (фронтальная сторона); * — муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; о — δ - Al_2O_3 ; х — α - Al_2O_3 ; в — α - SiO_2

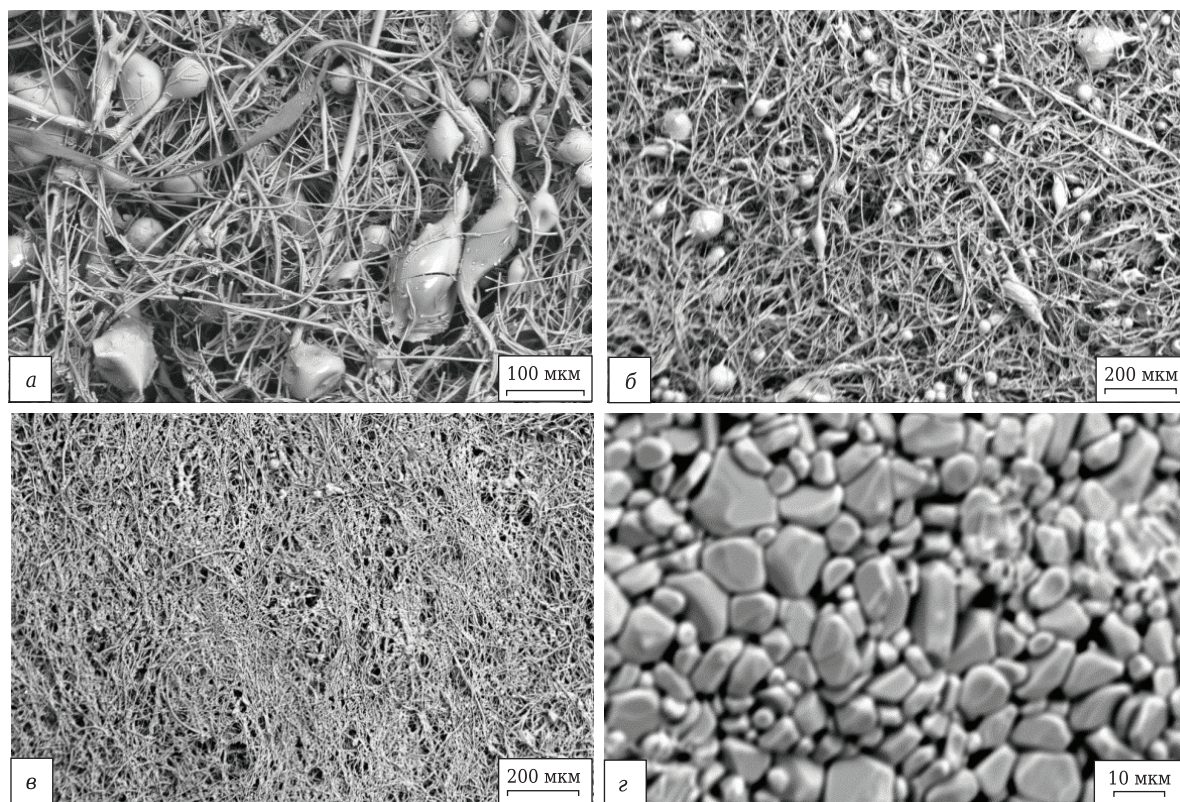


Рис. 4. СЭМ-микроструктура теплозащитного ККМ ВТИ-17: а — исходный образец, $\times 150$; б — тыльная сторона, термообработанная при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 70$; в — спеченная часть фронтальной поверхности, $1500\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 70$; г — плавная часть фронтальной поверхности, $1850\text{--}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 1000$

спекании материала при сохранении в целом волокнистой структуры. Наблюдаются частичная деформация волокон и частичное спекание волокон друг с другом; можно отметить также общее уплотнение материала, что характерно для интервала $1500\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 4, в).

Структура материала в зоне оплавления обусловлена, по-видимому, плавлением волокон с образованием расплава и последующей его кристаллизацией после прекращения высокотемпературного воздействия. Короткое время кристаллизации при резком снижении температуры привело к образованию крупных зерен муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ со слабой степенью огранки, кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и небольшого количества кристаллов $\alpha\text{-SiO}_2$ (рис. 4, г).

Предположительно, температура на поверхности образца была близка к температуре плавления муллита $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это при прекращении воздействия температуры и быстрой кристаллизации не позволило образоваться классическим ограненным игольчатым кристаллам муллита. Возможно, еще одна причина кристаллизации в виде слабо ограненных зерен неправильной формы — нестехиометричность муллита, присутствие микропримесей и дополнительных фаз в результате разложения муллита. Следует отметить, что сохранилось незначительное количество волокон, некоторые из них вплавлены в кристал-

лическую поверхность материала. Сохранились неволокнистые включения, не изменившие свою форму. Судя по виду поверхности неволокнистых включений, произошло частичное оплавление поверхностного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенных исследований теплозащитного ККМ ВТИ-17 на воздействие концентрированного потока солнечной энергии в условиях сильно неоднородного теплового и светового поля можно сделать следующий вывод: данный материал сохраняет свои свойства при длительной экспозиции вплоть до $1600\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет образования стабильной структуры муллита и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При термоударе выше $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцы испытывают деформацию и плавятся с частичным разложением муллита, теряя свои физико-механические и теплоизоляционные свойства.

Работа выполнена в рамках российско-узбекского гранта № MRU-FA-18/2017 «Исследование поведения керамического композиционного материала на основе тугоплавких оксидов, изменение его структуры и морфологии в условиях сильно неравновесного температурного и светового поля» при поддержке Министерства инновационного развития Республики Узбекистан и Российского фонда фундаментальных исследований.

Библиографический список

1. **Гращенков, Д. В.** Стратегия развития композиционных и функциональных материалов / Д. В. Гращенков, Л. В. Чурсова // *Авиационные материалы и технологии*. — 2012. — № S. — С. 231–242. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
2. **Луговой, А. А.** Температуропроводность градиентного теплоизоляционного материала / А. А. Луговой, В. Г. Бабашов, Ю. В. Карпов // *Труды ВИАМ*. — 2014. — № 2. — С. 02. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
3. **Гращенков, Д. В.** Исследование термохимического потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал / Д. В. Гращенков, С. А. Евдокимов, Б. Е. Жестков [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. — 2017. — № 2 (47). — С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. **Бабашов, В. Г.** Фазовые превращения в высокотемпературных волокнистых материалах в результате воздействия неравновесного температурного и све-

тового потока / В. Г. Бабашов, С. Х. Сулейманов, С. Ю. Скрипачев [и др.] // *Стекло и керамика*. — 2019. — № 10. — С. 14–22. <http://www.glass-ceramics.ru/archive.php>.

5. **Riskiev, T. T.** Double mirror polyheliostat solar furnace of 1000 kW thermal power / T. T. Riskiev, S. Kh. Suleimanov // *Solar Energy Materials*. — 1991. — Vol. 24. — P. 625–632. DOI: 10.1016/0165-1633(91)90096-4.

6. **Каблов, Е. Н.** Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Ю. А. Ивахненко // *Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн.* — 2013. — № 2. — Ст. 05. <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/8.pdf>. ■

Получено 03.06.20

© С. Х. Сулейманов, В. Г. Бабашов, М. У. Джанклич,
В. Г. Дыскин, М. И. Дасковский, С. Ю. Скрипачев,
Н. А. Кулагина, Г. М. Арушанов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ФОРУМ ПО ОГНЕУПОРНЫМ МИНЕРАЛАМ 2021

REFRACTORY MINERALS

FORUM 2021

ONLINE

16–17 марта 2021 г.



Темы:

- Разведка и разработка новых минеральных источников
- Стратегии поиска полезных ископаемых потребителями
- Разработка и использование синтетических минералов
- Тенденции и разработки на рынке огнеупоров
- Повышенная эволюция и использование переработанных материалов
- Корпоративная реструктуризация и консолидация
- Вертикальная интеграция и диверсификация
- Более тесное сотрудничество между поставщиками и потребителями
- Достижение низких выбросов CO₂
- Логистика

Доклады (подтвержденные):

- Фьючерсы на огнеупоры: круговая экономика, изменение климата и его влияние на рынки огнеупорных минералов
- Перспективы поставок андалузита
- Тенденции развития огнеупорных бокситов
- Последняя информация о поставках бокситов First Bauxite из Гайаны

<http://informed.com/get-informed/forums/refractory-minerals-forum-2021-online/>