

ОБНИНСКИЙ ИНСТИТУТ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИФИ» (ИАТЭ НИЯУ МИФИ)

На правах рукописи

Атрощенко Ирина Григорьевна

**ТЕРМОСТОЙКИЙ МНОГОСЛОЙНЫЙ РАДИОПРОЗРАЧНЫЙ
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ
ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Научный руководитель:

кандидат физико-математических

наук, доцент

Степанов Петр Александрович

Обнинск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ТЕРМОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ (ФОСФАТНЫХ) СВЯЗУЮЩИХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	16
1.1. Определение композиционного материала	16
1.2. Связующие на основе неорганических смол (фосфатные связки).....	18
1.3.Текстурированные наполнители для термостойкого композиционного материала	34
1.4.Термостойкие композиционные материалы на основе неорганических (фосфатных) связующих	41
1.5. Выводы по Главе 1.....	49
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВМАТЕРИАЛОВ.....	51
2.1. Синхронный термический анализ	51
2.2. Качественный рентгенофазовый анализ.....	53
2.3. Микроструктурный и рентгеноструктурный микроанализ	54
2.4. Определение среднего температурного коэффициента линейного расширения	55
2.5. Определение структурных характеристик материала.....	57
2.6. Определение физико-механических характеристик композиционного материала в широком диапазоне температур.....	59
2.6.1. Предел прочности при статическом изгибе образцов композиционного материала.....	59
2.6.2. Предел прочности при осевом сжатии образцов композиционного материала.....	61

2.6.3. Прочность при межслоевом сдвиге образцов композиционного материала.....	62
2.7. Определение диэлектрических характеристик материала.....	64
2.8. Определение теплофизических характеристик.....	66
2.8.1. Определение удельной теплоемкости.....	66
2.8.2. Определение коэффициента температуропроводности и теплопроводности.....	68
2.9. Выводы по Главе 2	69
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МНОГОСЛОЙНОГО ТЕРМОСТОЙКОГО РАДИОПРОЗРАЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМОХРОМФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО.....	71
3.1. Выбор композиционного материала для применения в конструкциях высоконагруженных головных элементах современных летательных аппаратов	71
3.2. Исследование свойств алюмохромфосфатного связующего и композиционного материала на его основе, оптимизация термических характеристик.....	75
3.3. Разработка многослойного термостойкого радиопрозрачного композиционного материала, определение физико-технических характеристик.....	96
3.4. Выводы по Главе 3.....	102
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТРЕХСЛОЙНОЙ КОНСТРУКЦИИ.....	105
4.1. Развитие производства теплоизоляционных материалов на отечественном рынке.....	105
4.2. Исследование и выбор теплоизоляционного материала для применения в качестве среднего слоя трехслойной конструкции	110
4.3. Выводы по Главе 4	115

	Стр.
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ.....	116
5.1. Разработка конструкции и технологии изготовления теплозащитного экрана.....	116
5.2. Определение теплового расширения и расчет максимально допустимого значения расширения теплозащитного экрана	121
5.3. Проведение наземных испытаний элемента летательного аппарата....	126
5.3.1. Проведение теплопрочностных испытаний элемента летательного аппарата.....	126
5.3.2. Проведение испытаний на воздействие кинетического нагрева элемента летательного аппарата	129
5.4. Выводы по Главе 5	132
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Одним из важных элементов современных ракет, управляемых методом радиолокационного наведения, является антенный радиопрозрачный обтекатель (РПО), который защищает антенный блок от аэродинамических факторов, принимает на себя основные тепловые и силовые нагрузки при маневрах, определяет точность наведения на цель [1].

С учетом функционального назначения к радиопрозрачным обтекателям предъявляется достаточно большой комплекс требований. Например, обеспечение требуемых радиотехнических характеристик определяет толщину стенки оболочки, что, в свою очередь, накладывает ограничения на прочностные и теплофизические характеристики обтекателя [2].

Разработка конструкции обтекателей выполняется с учетом высоких требований по уровню стабильности диэлектрических свойств радиопрозрачных материалов и конструкции стенки оболочки обтекателей, обеспечивающих минимальное искажение электромагнитного поля в заданном спектре частот во всех условиях эксплуатации. Учитывая необходимость обеспечения рабочей температуры среды, окружающую радиотехническую аппаратуру, материалы обтекателей должны обладать хорошими теплоизолирующими свойствами, основными из которых являются низкая теплопроводность и относительно высокая теплоемкость [1, 2].

Для изготовления антенных обтекателей ракет применяются керамические и композиционные материалы (КМ).

Из керамических материалов в настоящее время широко применяются высокоглиноземистая и кварцевая керамика, а также стеклокристаллические материалы (ситаллы), получаемые путем высокотемпературного обжига [3]. Перспективным керамическим материалом для производства радиопрозрачных антенных обтекателей является нитридная керамика. Керамические материалы

и ситаллы обладают высокой термостойкостью, огнеупорностью низкой теплопроводностью и стабильными диэлектрическими характеристиками вплоть до температур 1800 °С (нитридная керамика). К недостаткам керамических материалов относится низкая ударная вязкость и трещиностойкость, высокая плотность, и, как следствие, большая масса конечного изделия, трудоемкая и дорогая технология изготовления изделий сложной конфигурации.

Из радиопрозрачных КМ широко используются полимерные КМ на основе стеклянных, кварцевых или кремнеземных наполнителей и органического связующего (фенолоформальдегидных, эпоксидных, кремнийорганических и др.).

Достоинством КМ является возможность изготовления многослойных конструкций на их основе, где производится комбинирование обшивок однородного КМ с более разряженным композиционным материалом, таким как теплозащитные материалы или стеклосотопласты. Помимо более стабильных диэлектрических характеристик многослойной конструкции относительно монослойной, преимуществом также является уменьшение массы.

Однако применение полимерных КМ, работающих при температуре эксплуатации не более 400 °С не может в полной мере удовлетворить все возрастающие требования по условиям эксплуатации современных летательных аппаратов (ЛА).

Проблема разработки новых КМ с повышенной термостойкостью и на их основе перспективных элементов современных ЛА с высокими эксплуатационными характеристиками связана главным образом с ограниченным количеством технологически отработанных связующих, свойства которых и определяют в большей степени характеристики КМ и изделий.

Потребность в материалах, работающих при более высоких температурах, определила необходимость разработки композиционных материалов на основе

неорганических матриц, в частности, фосфатных связующих [4].

Внимание к области термостойких неорганических материалов связано с потребностью заменить известные керамические материалы, из которых трудно получать изделия сложной формы из-за хрупкости и высоких температур и давлений, необходимых для их производства. Многообразие наполнителей, а также схем армирования, методов получения композитов позволяет регулировать прочностные, теплофизические, радиотехнические и другие характеристики композиционного материала и изделий на их основе.

Для ракет различных классов, работающих на скоростях 5–12М, температура на поверхности обтекателя может достигать 2000 °С, а силовые нагрузки – 10 т. Для таких ракет в качестве материала для антенного обтекателя выбирают керамику.

Антенный обтекатель подвергается экстремальным нагрузкам со стороны набегающего аэродинамического потока, приводящего к значительному нагреву наружной поверхности керамической оболочки в течение всего времени полета, а температуры, воздействующие на элементы радиолокационной головки самонаведения (РГСН), могут достигать 600 °С и выше, при этом, актуальным вопросом является обеспечение соединения керамического материала с металлом: из-за различных температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) материалов в местах их соединения возникают высокие напряжения, приводящие к разрушению керамики в условиях эксплуатации.

Одной из эффективных мер по снижению тепловой нагрузки на элементах РГСН в конструкциях перспективных ЛА является использование радиотехнических теплозащитных экранов (ТЗЭ). ТЗЭ могут представлять собой конструкции с теплозащитным силовым поясом для соединения керамической оболочки с металлическим шпангоутом.

Использование термостойких КМ для изготовления ТЗЭ является перспективным в связи с возможностью комбинирования слоев материалов в зависимости от необходимых задач. Возможность реализации многослойной

конструкции ТЗЭ из термостойких КМ обеспечит максимальные радиотехнические и теплозащитные характеристики, а применение термостойких КМ в качестве промежуточного слоя между материалом шпангоута и керамической оболочкой будет способствовать снижению скорости прогрева материала шпангоута.

Применение в качестве материала экрана термостойких композиционных материалов на основе фосфатных связующих является перспективным.

Степень разработанности темы диссертации. Существенный вклад в изучение фосфатных связующих внесли Ван Везер, В.А. Копейкин, А.П. Петрова, И.Л. Рашкован, М.М. Сычев и др. Их работы содержат фундаментальные основы, описывающие процессы, протекающие в фосфатных связующих (термические превращения, процессы дегидратаций и др.).

Известны термостойкие КМ на основе неорганических (фосфатных) связующих и текстурированных тканевых наполнителей: материалы типа «СТАФ» (ГНЦ РФ «ВИАМ»), ХАФСкв (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»), МСП-К (АО «Композит») и др., технология и особенности их изготовления, физико-технические характеристики материалов. По комплексу физико-технических характеристик материал ХАФСкв (на основе кварцевой ткани ТС8/3-КТО и алюмохромфосфатного связующего) является наиболее перспективным для изготовления высоконагруженных элементов ЛА.

В литературе отсутствует информация по исследованию теплового расширения КМ перпендикулярно армирующим слоям, в качестве характеристики ТКЛР принято считать изменение длины образцов, не описаны микроструктурные изменения, протекающие в КМ на основе неорганических (фосфатных) связующих и тканевых наполнителей при различных термообработках и их влияние на физико-технические характеристики КМ.

Исследования КМ ХАФСкв и изделий на его основе показали факт резкого увеличения геометрических размеров материала перпендикулярно армирующим слоям при нагреве выше максимальной температуры термообработки, в процессе проведения наземных испытаний, имитирующих

режим высокоскоростного прогрева при эксплуатации, происходили разрушения керамических элементов РПО, вызванные распором конструкции соединения из-за теплового расширения теплозащитного экрана, изготовленного из материала ХАФСкв.

Данный факт поставил под сомнение возможность использования стандартных решений и применения металлических материалов (сплавов) и КМ в конструкциях соединений РПО для перспективных ЛА.

Целью диссертационной работы была разработка многослойного композиционного материала на основе алюмохромфосфатного связующего и технологии его изготовления с регулируемым анизотропным термическим расширением, разработка на основе композиционного материала теплозащитного экрана головного элемента летательного аппарата.

Для достижения данной цели были сформулированы и решались следующие **задачи**:

1. Исследование особенности микроструктуры, элементного и фазового состава композиционного материала на основе неорганического алюмохромфосфатного связующего; исследование взаимосвязи изменений микроструктуры связующего и композиционного материала на его основе с изменениями физико-технических характеристик материала

2. Исследование термического расширения композиционного материала на основе неорганического связующего перпендикулярно армирующим слоям материала. Проведение оценки анизотропии термического расширения композиционного материала при использовании различных наполнителей (тканевых, цельнотканых).

3. Разработка многослойного композиционного материала на основе алюмохромфосфатного связующего и технологии его изготовления с регулируемым анизотропным термическим расширением. Исследование физико-технических характеристик нового многослойного композиционного материала.

4. Разработка на основе многослойного композиционного материала теплозащитного экрана головного элемента летательного аппарата. Разработка технологии изготовления теплозащитного экрана на основе многослойного композиционного материала с оптимизированными физико-техническими характеристиками.

5. Проведение испытаний теплозащитного экрана, определение критериев по максимально допустимому значению термического расширения композиционного материала для узла соединения элемента летательного аппарата. Проведение комплекса испытаний, имитирующих условия эксплуатации, оценка эффективности снижения тепловой нагрузки, подтверждение работоспособности и эксплуатационной надежности теплозащитного экрана и головного элемента перспективного летательного аппарата.

Научная новизна состоит в том, что в ней впервые:

1. Установлен процесс фрагментации фаз ($AlPO_4$) в композиционном материале на основе неорганического алюмохромфосфатного связующего и текстурированных наполнителей (кварцевой и многослойной кремнеземной ткани).

2. Выявлено необратимое термическое расширение композиционного материала на основе алюмохромфосфатного связующего перпендикулярно армирующим слоям. Установлена связь между температурой термообработки композиционного материала и началом необратимого термического расширения материала (выход реакционно связанной воды и фрагментация фаз в композиционном материале)

3. Показано, что фазовая фрагментация в алюмохромфосфатном связующем приводит к увеличению физико-механических свойств композиционного материала в области более высоких температур.

4. Показана перспективность применения комбинации различных текстурированных наполнителей для оптимизации термических и физико-механических характеристик термостойкого композиционного материала на

основе алюмохромфосфатного связующего. Физико-механические характеристики многослойного КМ в температурном диапазоне 450 - 600°C в направлении основы кварцевой ткани выше, чем у материала ХАФСкв (предел прочности при изгибе на 28 – 69 %, при сжатии на 5 - 14%), в температурном диапазоне 20 – 600 °С в направлении утка (система нитей, расположенных поперек нитей основы) кварцевой ткани (предел прочности при сжатии на 20 – 50%, прочности при межслоевом сдвиге на 130 – 230%). Тепловое расширение многослойного КМ перпендикулярно армирующим слоям уменьшилось на 55 % относительно материала ХАФСкв.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется следующим:

-разработан многослойный радиотехнический термостойкий композиционный материал на основе алюмохромфосфатного связующего с регулируемым анизотропным термическим расширением и стабильными физико-техническими характеристиками в широком диапазоне температур;

-подтверждена эффективность применения многослойного термостойкого композиционного материала для теплозащитного экрана головного элемента перспективного летательного аппарата для снижения тепловой нагрузки на антенном оборудовании, работоспособность конструкции в условиях высокоскоростного нагрева;

- разработаны методики по оценке относительного удлинения образцов композиционного материала перпендикулярно армирующим слоям, по определению прочности при межслоевом сдвиге композиционных материалов в широком диапазоне температур;

- разработана методика по определению теплового расширения теплозащитного экрана.

Методология и методы исследования. Работа выполнена с использованием современных физических методов исследования, что наряду с подробным теоретическим обоснованием наблюдаемых закономерностей свидетельствует о высокой степени достоверности полученных результатов.

Основные результаты диссертации были изложены в статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, патентах, а также доложены и обсуждены на научно-технических конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты микроструктурных исследований алюмохромфосфатного связующего и композиционного материала на его основе с разными температурами термообработки
2. Результаты исследований необратимого относительного расширения композиционного материала перпендикулярно армирующим слоям в широком температурном диапазоне
3. Экспериментальные результаты определения физико-технических характеристик композиционного материала, связанные с фазовой фрагментацией алюмохромфосфатного связующего в материале, в широком температурном диапазоне
4. Экспериментальные результаты применения многослойного композиционного материала для моделирования и реализации конструкции теплозащитного экрана головного элемента летального аппарата

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса различных экспериментальных методов исследований (термический, рентгенофазовый, микроструктурный анализ, рентгеноструктурный микроанализ) материала и его компонентов, физико-механические, теплофизические, диэлектрические измерения КМ, а также комплексом наземных испытаний макетов изделий (теплопрочностные, радиотехнические и др.).

Личный вклад автора. Автор лично участвовал в постановке задач, проведении экспериментов, проводил анализ полученных результатов. Автором разработана технология изготовления термостойкого многослойного материала, технологический процесс изготовления изделия с применением разработанного материала.

Постановка задач и анализ результатов решения проведены совместно с

научным руководителем Степановым П.А. Основные результаты диссертационного исследования получены автором самостоятельно.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XIII международном семинаре «Структурные основы модифицирования материалов» (Обнинск, 2015 г.), международной конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск 2017 г.), Всероссийской молодежной конференции «Новые материалы и технологии для ракетно-космической и авиационной техники» (Звездный городок, 2018 г.), Всероссийском молодежном конкурсе научно-технических работ в рамках Всероссийской конференции «Орбита молодежи и перспективы развития российской космонавтики» (Красноярск, 2018 г.), международной конференции «Деформирование и разрушение композиционных материалов и конструкций» (Москва, 2018 г.), VI Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов» (Уфа, 2021).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 11 работах, в том числе в 3 статьях в ведущих рецензируемых журналах из перечня ВАК, 2 патентах, в 6 работах в иностранных журналах и тезисах докладов международных научно-технических конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений.

В первой главе описаны процессы формирования композиционных материалов, стадии формирования межфазных соединений. Рассмотрены имеющиеся к настоящему времени результаты экспериментальных и теоретических исследований фосфатных связующих, процессы дегидратации и термических превращений, протекающие в них. Описаны виды и свойства наполнителей, которые могут быть применены в радиопрозрачных композиционных материалах. Приведены разработанные к настоящему

времени термостойкие композиционные материалы на основе неорганических (фосфатных) связующих.

Во второй главе описаны методы исследования свойств материалов, применяемых при разработке многослойного термостойкого КМ (термический, рентгенофазовый, микроструктурный анализ, рентгеноструктурный микроанализ материала и его компонентов), методы определения прочностных, теплофизических, структурных и диэлектрических характеристик материала, а также применяемое при исследованиях оборудование. В ходе выполнения работ были разработаны методики по определению среднего температурного коэффициента линейного расширения (относительного удлинения образцов перпендикулярно армирующих слоев) и определению прочности при межслоевом сдвиге КМ в широком температурном диапазоне.

В третьей главе приведены результаты микроструктурных исследований АХФС и КМ на его основе с разными температурами термообработки, результаты исследований необратимого термического расширения композиционного материала перпендикулярно армирующим слоям в широком температурном диапазоне.

Описана разработка термостойкого многослойного радиопрозрачного КМ, проведены исследования физико-технических характеристик материала, показано влияние микроструктурных изменений, происходящих в КМ при увеличении режима термообработки на изменение физико-механических характеристик.

В четвертой главе приведен обзор развития отечественного производства теплоизоляционных материалов. Проведены исследования различных теплоизоляционных материалов, по результатам которых выбран материал для применения в качестве среднего слоя радиопрозрачной термостойкой трехслойной конструкции головного элемента ЛА.

В пятой главе описана конструкция и технология изготовления теплозащитного экрана головного элемента ЛА, где в качестве материала силового пояса применен разработанный термостойкий многослойный КМ.

Описана разработанная методика по оценке теплового расширения силового пояса, проведены расчеты и определены критерии максимально допустимого расширения. Приведены результаты комплекса наземных испытаний макетов головного элемента ЛА, имитирующих условия эксплуатации. Подтверждена эффективность ТЗЭ и работоспособность головного элемента ЛА.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 153 страницы, включая 56 рисунков и 13 таблиц. Список литературы содержит 85 источников.

ГЛАВА 1. ТЕРМОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ (ФОСФАТНЫХ) СВЯЗУЮЩИХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В Главе 1 описаны процессы формирования композиционных материалов, стадии формирования межфазных соединений. Рассмотрены имеющиеся к настоящему времени результаты экспериментальных и теоретических исследований фосфатных связующих, процессы дегидратации и термических превращений, протекающие в них.

Описаны виды и свойства наполнителей, которые могут быть применены в радиопрозрачных композиционных материалах.

Приведены разработанные к настоящему времени термостойкие композиционные материалы на основе неорганических (фосфатных) связующих.

1.1. Определение композиционного материала

Композиционные материалы представляют собой гетерогенные (гетерофазные системы), образованные объемным сочетанием двух или более разнородных по химической природе компонентов с четкой границей раздела между ними. Матрица обеспечивает монолитность композита, фиксирует форму изделия и взаимное расположение армирующего компонента, распределяет действующие напряжения по объему материала. Природа матрицы определяет уровень рабочих температур композита, устойчивость композита к воздействию внешней среды, химическую стойкость, теплофизические, электрические и другие свойства [5, 6].

Армирующие компоненты, применяемые в конструкционных композитах должны удовлетворять комплексу технологических и эксплуатационных

требований, к которым относятся требования по прочности, жесткости, плотности, стабильности свойств в определенном температурном интервале, интервале, химической стойкости и т.п. [5, 6].

В формировании свойств композиционных материалов важную роль играет характер межфазного взаимодействия компонент. Зона на границе раздела компонентов (матрица-наполнитель) имеет структуру и свойства, отличные от основных фаз (Рисунок 1.1).

Граница раздела фаз обеспечивает адгезионное взаимодействие контактирующих фаз и очень часто является наиболее слабым местом материала. Максимальная прочность достигается, если между матрицей и наполнителем происходит образование твердых растворов или химических соединений.

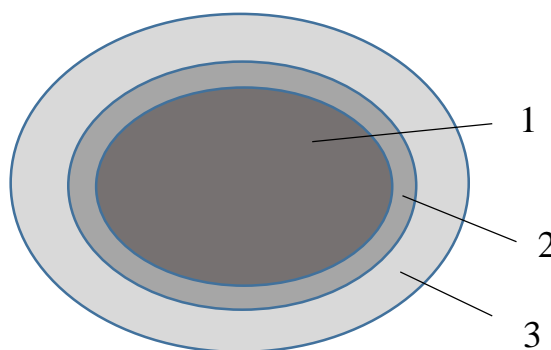


Рисунок 1.1.

Схема КМ: 1 – наполнитель, 2 – межфазный слой, 3 – матрица

При конструировании КМ для формирования адгезионных межфазных соединений имеются 3 стадии [7, 8]:

- создание физического контакта;
- активация поверхностей в момент образования связей;
- развитие релаксационных процессов в связующем.

Первая стадия зависит от вязкости адгезива, чистоты поверхности, технологических параметров, таких, как температура и давление. Поверхность наполнителя практически всегда содержит адсорбированные вещества и имеет несколько слоев дефектных макромолекул и надмолекулярных структур.

Вторая стадия связана с возникновением межмолекулярных и химических связей. Свойства КМ будут зависеть от времени нахождения соединенных компонентов в физическом контакте и степени их активации. Это может быть достигнуто при условии хорошего смачивания связующим поверхности наполнителя, а также при определенном соотношении между модулем упругости матрицы и наполнителя. Затраты энергии на второй стадии необходимы для активации поверхности и сближения молекул до расстояния действия межмолекулярных сил.

На третьей стадии происходит образование адгезионного соединения, определяемого диффузными процессами. В результате происходит выравнивание переходной области, релаксация внутренних напряжений и формирование конечной структуры композита [9, 10].

Силы межфазного взаимодействия – это водородные, адсорбционные, донорно-акцепторные силы и силы Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. Суммарный вклад водородных, адсорбционных и Ван-дер-Ваальсовых сил, несмотря на их незначительную величину по сравнению с химическими связями, является большим [11, 12]. Для формирования адсорбционных сил и адсорбционных слоев с повышенными физико-механическими характеристиками применяют методы повышения активности поверхности наполнителей. Один из таких методов – нанесение специальных добавок – аппретов. Например, наиболее часто встречающиеся составы для аппретов – кремнийорганические соединения типа $RSiX_3$ [11-13].

1.2. Связующие на основе неорганических смол (фосфатные связки)

Внимание исследователей к области термостойких неорганических материалов связано с потребностью заменить известные керамические материалы, из которых трудно получать изделия сложной формы. Анализ научно-технических публикаций в области стеклопластиков с неорганической матрицей позволяет сделать вывод, что ряд зарубежных исследований был

направлен на создание неорганических матриц, отверждаемых в относительно мягких условиях, при температурах предпочтительно не выше 200 °С и невысоком давлении, которые позволили бы использовать типичное оборудование для производства на основе этих матриц стеклопластиков с рабочими температурами до 1000 °С и выше - при использовании более термостойкого армирования [14].

Из всего спектра термостойких неорганических систем наиболее подходящими для применения в конструкции радиотехнического назначения являются фосфатные связки.

Фосфатные связки – это растворы фосфатов, обычно получаемые нейтрализацией ортофосфорной кислоты окислами или гидроокисями. В состав связок можно вводить различные инертные наполнители, с помощью которых регулировать механические, теплофизические, электрофизические и другие свойства.

История исследования и разработки фосфатных материалов начинается в конце XIX века с исследований зубных цементов. Работы, выполненные на рубеже XIX и XX столетий, в основном были посвящены изучению цинкфосфатных и магнийфосфатных композиций, предназначенных для стоматологии. Позднее Кингери показал, что способностью к отверждению при относительно низких температурах с образованием прочных монолитных структур обладают фосфаты и другие поливалентные металлы [15]. Начиная с 70-х годов прошлого века благодаря фундаментальным исследованиям Брукхейвенской национальной лаборатории (США) фосфатные материалы стали применяться в строительстве. Еще через 20 лет исследователи из Аргоннской национальной лаборатории предложили использовать фосфатные материалы для иммобилизации и консервации радиоактивных и токсичных отходов [16].

В настоящее время одним из основных направлений применения фосфатных материалов является теплотехника. Большое количество исследований [17-20] посвящены разработкам огнеупорных и

теплоизоляционных материалов: компонентов футеровки, поризованных бетонов, высокотемпературных клеев, составов для изготовления литейных форм и др.

Одной из отличительных особенностей фосфатов является их способность к образованию полисоединений, стойких в водных растворах. Фосфаты поливалентных металлов образуют водные растворы высокой вязкости, содержащие, как полагают, растворимые полимеры, агрегированные благодаря высоким зарядам анионов и катионов [21].

В работе [21] показано, что при растворении в ортофосфорной кислоте приблизительно 1,0 – 1,5 молей Al_2O_3 на каждый моль P_2O_5 получается чрезвычайно вязкий раствор, при высушивании образующий аморфное вещество. Этот аморфный материал диспергируется в воде с образованием клейкого раствора, в котором взаимодействие между ионами алюминия и ортофосфата приводит к образованию пространственной структуры, представляемой Ван Везером в виде агрегированных полимеров (Рисунок 1.2), стабильность и степень полимеризации которых зависит от pH среды. На основании имеющихся сведения относительно агрегированных полимеров ортофосфорных солей алюминия их можно считать переходной структурой между гетерополикислотами и растворимыми комплексами ионов алюминия и ортофосфата, существующими в концентрированных растворах [21].

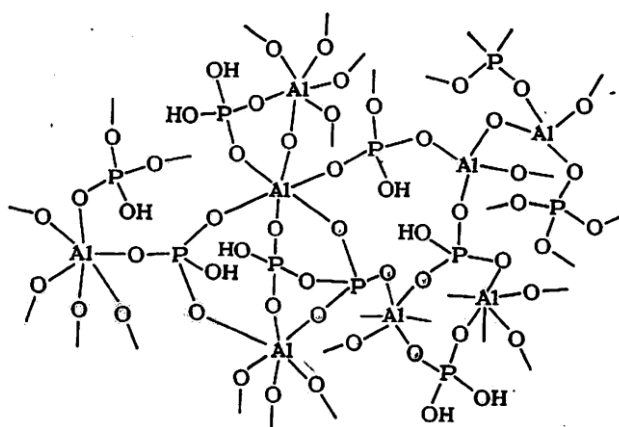


Рисунок 1.2.

Схематическое изображение агрегированного полимера кислого ортофосфата алюминия [21]

Одной из особенностей фосфатных связующих, обусловивших их широкое применение, является способность образовывать достаточно прочные структуры при относительно невысоких температурах и сохранять прочностные характеристики при нагревании до высоких температур [22]. При применении фосфатных связующих в составе композиционных материалов появляется возможность повысить их термическую стойкость по сравнению с органическими связующими, которые претерпевают термическую деструкцию вследствие окисления при температуре не более 250 – 300 °С [23].

Способность связующего не терять своих свойств после термических превращений или других структурных изменений определяется тем, что его структура остается неупорядоченной, сохраняется ее объемная непрерывность, а также определенная «гибкость» и адгезия к наполнителю [22].

Термическая устойчивость неорганических фосфатных полисоединений связана с прочным удержанием молекул кристаллизационной воды в структуре и постепенным, по мере роста температуры, ее высвобождением, что способствует дальнейшей аморфизации и стеклованию неорганических фосфатных связующих без потери адгезионных свойств [24].

Независимо от типа фосфатного композиционного материала, его свойства в большей степени закладываются в процессе синтеза связующего. На этой стадии определяется химический состав затворителя: концентрация фосфорного ангидрида, природа катионов металлов и их концентрации, тип и концентрации регуляторов pH, стабилизаторов, ингибиторов, восстановителей и т.д. Режим синтеза определяет структуру раствора, и, как следствие, реологические свойства связующего, живучесть цементирующего состава, деформации при твердении и прочность конечного материала [16].

Основным процессом при синтезе фосфатных связующих является растворение в фосфорных кислотах (чаще всего применяется H_3PO_4) окисных соединений. Вследствие того, что синтез ряда фосфатных связующих связан с реализацией метастабильных состояний, на свойства конечных продуктов влияет не только выбор состава, но и способ синтеза: варьирование параметров

процесса приводит к различным по стойкости состояниям системы [23].

Хромфосфатные связующие (ХФС) получают при взаимодействии CrO_3 с ортофосфорной кислотой, такие растворы содержат ион Cr^{6+} . Для получения хромосфатных растворов, содержащих Cr^{3+} , в 80% -ную H_3PO_4 вводят Cr_2O_3 или гидроокись хрома при нагревании или используют отходы электрополировального производства, содержащие Cr_2O_3 и H_3PO_4 [23].

Однако синтез хромфосфатных связующих на основе окисных соединений трехвалентного хрома осложняется из-за низкой растворимости последних и образования в системе малорастворимых осадков. Эти затруднения можно преодолеть, применяя для синтеза соединения с более высокой степенью окисления хрома, например, шестивалентного с их последующем восстановлением в растворе. Был разработан метод синтеза хромфосфатных связующих на основе реакции гомогенного окисления-восстановления, где в качестве восстановителя они применяли фосфористую кислоту. Принцип этого метода может быть успешно использован при синтезе других фосфатных связующих, например, совмещенных [23].

Совмещенными называют фосфатные связующие, содержащие катионы различных металлов. Варьируя катионный состав связующих, можно получать растворы с необходимым комплексом свойств [25].

Наибольшее распространение во всех областях техники нашли алюмофосфатные связующие (АФС). Среди их безусловных преимуществ следует отметить экологичность и экономичность [16]. Благодаря высокой температуре плавления фосфатов алюминия, на его основе удастся получать изделия, с температурой эксплуатации вплоть до 1900°C .

Растворы алюмофосфатных связующих являются метастабильными, что приводит к образованию осадков при хранении и разбавлении. Кроме того, использование материалов на основе алюмофосфатных связующих ограничено их недостаточной прочностью [23].

Алюмохромфосфатные связующие (АХФС) более стабильны в процессе хранения, имеют высокую термическую стойкость, хорошую совместимость с

различными наполнителями. В случае композиции на основе алюмохромфосфатных связующих для образования труднорастворимых в воде продуктов требуется сравнительно невысокая температура термической обработки, которая в ряде случаев не превышает 100 °С.

Алюмохромфосфаты сохраняют аморфный характер в более широком температурном интервале, чем алюмофосфаты, и этот интервал тем шире, чем выше содержание хрома. Наличие хрома в растворах улучшает смачивание наполнителей в огнеупорных массах и шлакообразующее действие [23].

Благодаря этим факторам алюмохромфосфатное связующее применяется более широко, по сравнению с другими, специально синтезируемыми фосфатными связующими. АХФС выпускают в жидком и сухом видах [26].

Аморфные препараты Al-Cr-фосфатов, полученные при сушке около 100 °С сохраняют аморфное состояние до 950 °С. Возможно, этот эффект обусловлен наличием ОН-групп, которые согласно данным ИК спектроскопии еще обнаруживаются при невысоких температурах [23].

Характер дегидратации фосфатных связующих зависит как от состава, так и от условий нагревания, в связи с чем данные о свойствах и термических превращениях различных фосфатов, представляемых разными исследователями, не однозначны [23, 25].

В работе [27] приведены результаты изучения вязкости и стабильности связующих системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ в зависимости от состава. Вязкость свежеприготовленных фосфатных растворов определяли с помощью капиллярного вискозиметра при разных перепадах давления на концах капилляров. Стабильность связующих определяли по продолжительности хранения растворов до появления в них заметной опалесценции.

Состав изучаемых связующих изменяли в пределах, определяемых следующими величинами мольных соотношений: $\alpha = \text{P}_2\text{O}_5 / \text{Me}_2\text{O}_3$ от 1,13 до 2,26, где $\text{Me}_2\text{O}_3 = r \text{Al}_2\text{O}_3 + (1-r) \text{Cr}_2\text{O}_3$ при $0 \leq r \leq 1$. Крайними представителями ряда полученных систем были алюмо- и хромфосфатные связующие [23].

По внешнему виду связующие представляли собой более или менее

вязкие прозрачные растворы. Хромсодержащие растворы имели зеленую окраску. При низкой кислотности ($\alpha < 1,13$) растворы уже в процессе синтеза становились мутными за счет выделения кристаллической фазы и в дальнейшем не исследовались [23].

Зависимость между составом связующих и их вязкостью представлена на Рисунке 1.3. При прочих одинаковых условиях, т.е. при постоянной кислотности растворов, одинаковой концентрации полуторных окислов и постоянной температуре, вязкость алюмохромфосфатных связующих сильно зависит от относительного содержания Al_2O_3 в смешанных фосфатах, а именно с увеличением r от 0 (хромфосфатные связующие ХФС) до 0,8 вязкость растворов быстро увеличивается, вблизи значения $r = 0,8$ проходит через максимум и далее вплоть до $r = 1$ (алюмофосфатные связующие) резко убывает [23].

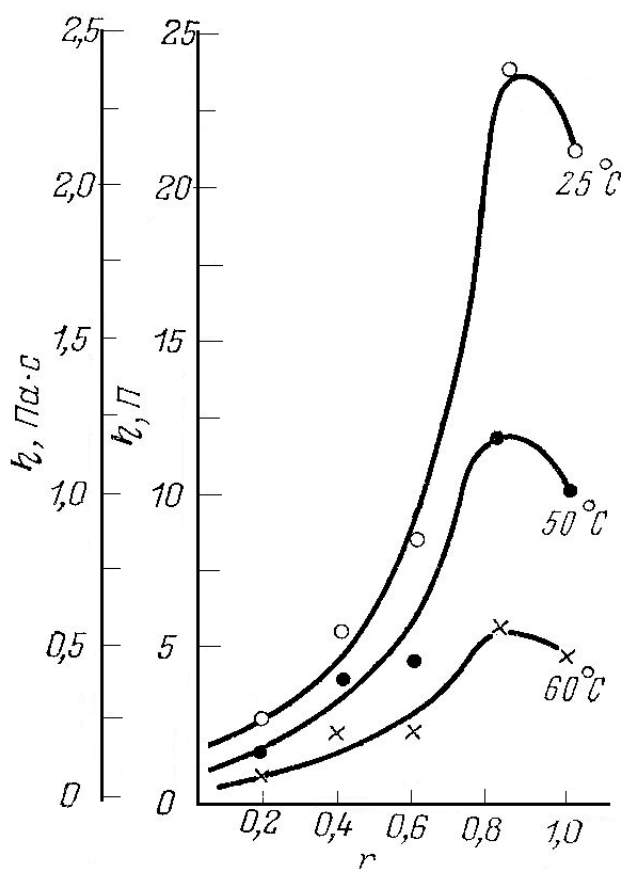


Рисунок 1.3.

Зависимость вязкости АХФС от содержания Al_2O_3 (r) при различных температурах [23]

В работе [23] установлено, что вязкость АХФС уменьшается с повышением температуры и увеличением содержания воды (Рисунок 1.4). Данный факт свойственен также АФС и ХФС.

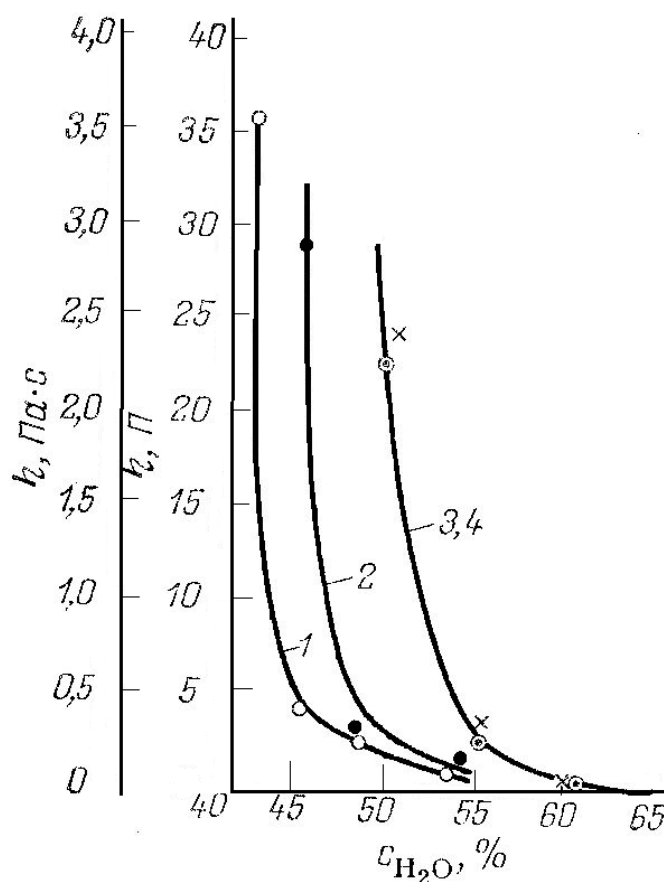


Рисунок 1.4.

Зависимость вязкости АХФС от содержания воды при 25 °С и $\alpha = 2,26$ при различном содержании Al_2O_3 ($r=0$ (1), $r=2$ (2), $r=0,8$ (3,4)) [23]

Отмечено, что прогрессирующее замещение Al на Cr приводит к падению вязкости растворов. Помимо этого, оно вызывает существенное изменение стабильности: АХФС ($\alpha = 2.26$) отличаются значительно большей стабильностью, чем АФС при той же кислотности. В последнем случае начало кристаллизации отмечено на 30 сутки, тогда как хромсодержащие растворы оставались гомогенными даже спустя 200 суток. Разбавленные водой АХФС также оказались весьма стойкими системами, в то время как при разбавлении АФС ускоряется выпадение твердой фазы [23].

При уменьшении кислотности АХФС ($\alpha < 2.26$) стабильность связующих падает, но у систем с большим содержанием хрома, несмотря на переменное значение α , стойкость при хранении сохраняется.

Структура алюмохромфосфатов представлена на Рисунке 1.5.

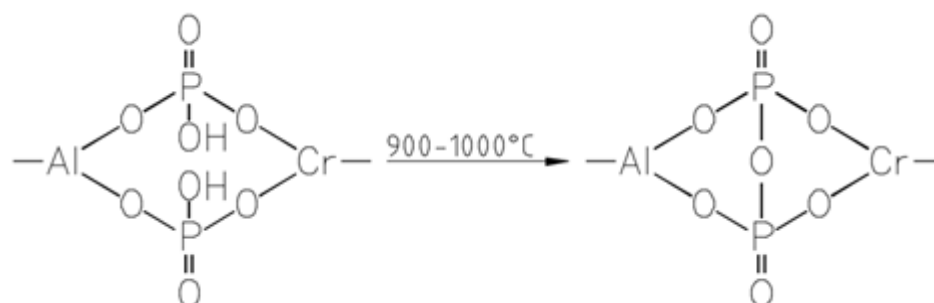


Рисунок 1.5.

Структура алюмохромфосфатов [23]

В работе [28] было изучено влияние технологии синтеза и состава связующих системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ на кинетику их деградации в изотермических условиях и стойкость продуктов термической обработки в нейтральных и кислых водных растворах.

Кинетику дегидрадации изучали по потерям масс при нагревании исследуемых образцов в печи в изотермических условиях. Образцы, предварительно охлажденные в эксикаторе, периодически взвешивали. Стойкость продуктов термической обработки связующих при различных температурах определяли путем изучения водных вытяжек, полученных растворением 0,5 г продукта в 100 мл жидкости при кипячении в течение 30 мин. В качестве растворителя применяли дистиллированную воду и 2 г раствор соляной кислоты.

Перед проведением исследований был определен исходный состав связующих и водных вытяжек (содержание Al, Cr, P_2O_5).

Исследовались алюмофосфатные, хромфосфатные и алюмохромфосфатные связующие на основе технического сырья с соотношением $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{R}_2\text{O}_3$ равным 2,4 [23].

Анализ кривых дегидратации связующих, построенных в координатах относительные массы потери массы – продолжительность испытаний для температур от 100 до 500 °С, показал, что характер дегидратации растворов при 100 °С определяется влиянием катиона: при равных концентрациях дегидратация алюмохромфосфатного связующего с отношением $Al_2O_3 / Cr_2O_3 = 3/1$ и хромфосфатного связующего протекает более интенсивно по сравнению с алюмофосфатным. При более высоких температурах кривые дегидратации связующих с близкими значениями содержания воды аналогичны. При увеличении содержания воды в связующих от 45- 48 % до 57-58% резко изменяется вид кривых скорости дегидратации, что связано, вероятно, с тем, что в указанном интервале уменьшения концентрации растворенных окислов происходит изменение структуры растворов, о чем свидетельствует перегиб на кривой зависимости вязкости АХФС от разбавления [27].

АХФС при 150 °С дают продукты дегидратации, стойкие в нейтральной среде, а при температуре свыше 300 °С – в кислой [23].

Для исследования фазового состава продуктов термической обработки фосфатных связующих применяют кристаллооптический и рентгенофазовый анализы, ИК-спектрометрию и электронную микроскопию.

В работах [29-32] было описано изучение фазового состава продуктов дегидратации АФС с отношением P_2O_5/Al_2O_3 , равным 2,3. Высушенный без нагревания продукт представляет собой твердое, в основном, кристаллическое вещество белого цвета, содержащее, по данным рентгенофазового анализа, соединение $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ – алюмофосфорную кислоту.

Термограмма исходного препарата АФС (Рисунок 1.6) имеет два эндотермических эффекта: первый - при 140 °С, соответствующий потере кристаллизационной воды, и второй – при 240 °С, соответствующей потере части конституционной воды. При наблюдении под микроскопом установлено, что при 140 – 150 °С появляется новая фаза, которая при 170 °С составляет основную массу продукта [23].

Рентгенограмма продукта, полученного при нагревании до 170 °С, содержит линии AlPO_4 (в форме кристобалита и берлинита) и неполный комплекс линий, отвечающих соединению $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (В) [23].

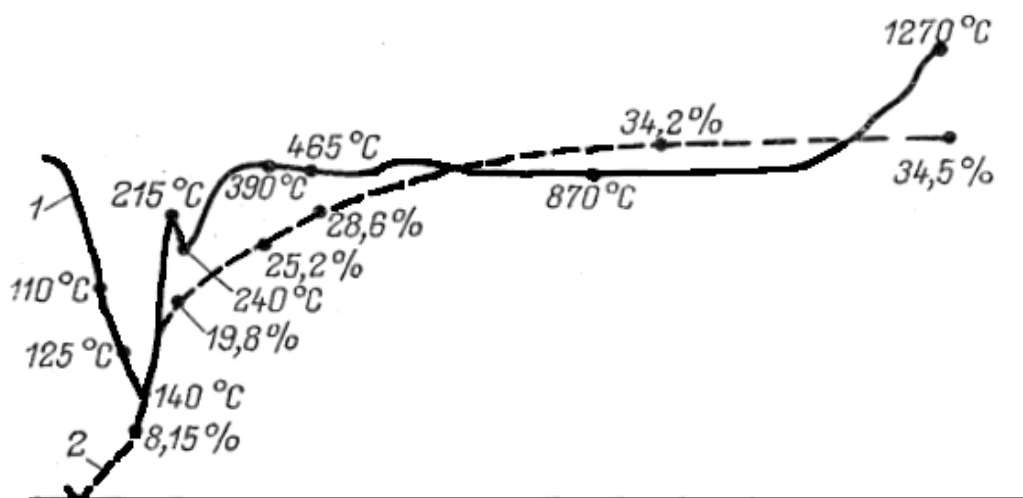


Рисунок 1.6.

Термограмма препарата АФС, высушенного без нагревания:

1 – дифференциальная кривая нагрева, 2 – потери массы [23]

После нагревания при 220 °С АФС состоит из двупреломляющих кристаллов с интенсивной поляризационной окраской; аморфной (изотропной) фазы в образце нет [23].

Появление изотропной фазы в малом количестве наблюдалось под микроскопом после нагревания до 240 °С; по данным рентгенофазового анализа кристаллическая фаза представлена AlPO_4 (в форме кристобалита и берлинита) и $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ [23].

Рентгенограмма пробы после нагревания при 250 °С отличается от рентгенограммы пробы, нагретой при 240 °С, резким ослаблением интенсивности комплекса линий, отвечающих фазе $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, в то время как линии других фаз остались без изменения [23].

Исходя из этого, можно сделать вывод, что в температурном диапазоне от 240 до 250 °С кристаллы $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ превращаются в рентгеноаморфный продукт. По данным кристаллооптического анализа после нагревания до

250 °С количество изотропной фазы возрастает и составляет более половины образований.

Рентгенограмма пробы после нагревания при 250 °С отличается от рентгенограммы пробы, нагретой при 240 °С, резким ослаблением интенсивности комплекса линий, отвечающих фазе $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, в то время как линии других фаз остались без изменения [23].

Следующий этап термического разложения связующего интересен тем, что при 250 – 300 °С происходит твердение алюмофосфатных материалов. Они приобретают прочность и стойкость к воздействию влаги [23]. По данным [33], при этом превращении реализуется способность кислых алюмофосфатов приобретать беспорядочную структуру, т.е. вещество становится аморфным. Способность цементирующего материала не терять своих свойств после превращений или других структурных изменений обусловлена, по мнению автора работы [33] тем, что структура остается беспорядочной и сохраняется ее объемная непрерывность; это условие должно соблюдаться лишь в той степени, чтобы сохранилась определенная гибкость и достаточное количество остаточных силовых полей, способствующих адгезии [23].

В образцах, нагретых до 270 и 280 °С, преобладает аморфная (изотропная) фаза: кристаллическая фаза по данным рентгенофазового анализа представлена $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}(2-3)\text{H}_2\text{O}$ и AlPO_4 (в форме кристобалита и берлинита) [23].

Термограмма пробы, предварительно выдержанной при 270 °С, имеет эндотермические эффекты с пиками 170, 405 и 520 °С, соответствующие обезвоживанию соединения $\text{H}_2(\text{AlP}_3\text{O}_{10})(2-3)\text{H}_2\text{O}$ и переходу к $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (В) [23].

На рентгенограмме пробы, после нагревания при 300 °С, присутствуют комплексы линий, отвечающих AlPO_4 (в форме кристобалита и берлинита), неполный комплекс линий, отвечающих соединению $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (В), кроме того зарегистрированы довольно сильные интенсивные линии 0,808; 0,495; 0,454; 0,308; 0,281нм, которые можно приписать соединению $\text{H}_2(\text{AlP}_3\text{O}_{10})(2-3)\text{H}_2\text{O}$ [23]. По результатам исследований можно сделать вывод

о наличии соединения в пробе, однако отсутствие таких линий как 0,3479; 0,3399 и 0,3308 свидетельствуют о неполном формировании структуры соединения.

Формирование структуры соединения $H_2(AlP_3O_{10})(2-3)H_2O$ полностью завершается к 400 °С, что подтверждается совпадением рентгенограммы пробы, нагретой до этой температуры, с данными, приведенными в работе [23]. Также в пробе, нагретой до температуры 400 °С, присутствует $AlPO_4$ в форме кристобалита и берлинита.

Рентгенограмма пробы, выдержанной при 500 °С, отличается от рентгенограммы продукта прокаливания при 400 °С тем, что уменьшается интенсивность линий, отвечающих соединению $H_2(AlP_3O_{10})(2-3)H_2O$, появлением сильной новой линии 0,551 нм, а также довольно интенсивных линий 0,592; 0,510; 0,445 нм, которые могут быть приписаны соединению $Al(PO_3)_3(B)$ [23].

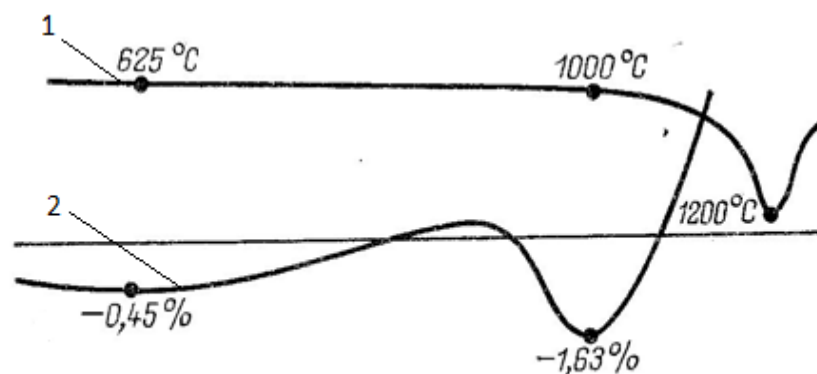
Дегидратация продуктов термического разложения происходит до температуры 800 °С, о чем свидетельствуют потеря массы при нагревании.

Рентгенограмма пробы, выдержанной при 800 °С, резко отличается от всех предыдущих. Расчет и идентификация ее показали, что она состоит в основном из тетраметафосфата алюминия $Al(PO_3)_3(A)$ с кубической кристаллической решеткой и небольшого количества $AlPO_4$ кристобалита [23].

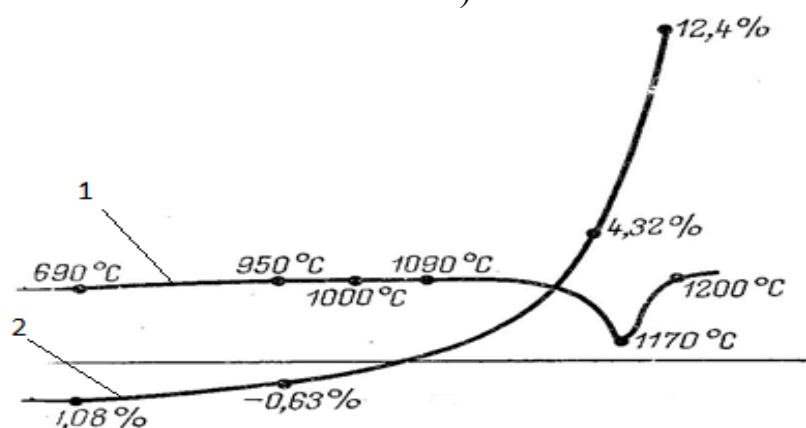
Рентгенограммы проб, подвергнутых обжигу при 1000 и 1200 °С почти идентичны между собой и имеют комплекс линий, отвечающих соединениям $Al(PO_3)_3(A)$ и $AlPO_4$ -кристобалиту, причем интенсивность линий $AlPO_4$ - кристобалита возрастает в пробе, прокаленной при 1200 °С, вследствие частичного разложения тетраметафосфата алюминия при 1000 - 1200 °С на $AlPO_4$ -кристобалит и P_2O_5 , а также перехода низкотемпературной формы $AlPO_4$ в высокотемпературную – фосфокристобалит [23].

Из сопоставления анализа исходного продукта (содержание Al_2O_3 – 16,5%, P_2O_5 – 51,1%, H_2O – 32,4%) с потерями при нагревании до 1200 °С, следует, что при этих температурах улетучивается лишь небольшое

количество P_2O_5 – около 2% от массы связующего. Одновременно, наблюдается спекание материала, что связано с переходом метафосфата алюминия в очень вязкое стекло. Термограммы проб, предварительно подвергнутых обжигу при 800, 1000, 1200 °С имеют эндотермический эффект около 1200 °С, сопровождаемый резким увеличением усадки вещества, что говорит о спекании материала (Рисунок 1.7) [23].



а)



б)

Рисунок 1.7.

Термограмма пробы, предварительно прокаленной при 800 (а) и 1000 °С (б):

1 – дифференциальная кривая нагрева, 2 – изменение усадки [23]

Возникающий при 800 °С тетраметафосфат алюминия $Al(PO_3)_3(A)$ составляет основную массу продукта и при 1200 °С, причем начиная с 1000 °С идет его спекание и частичное разложение [23].

Область существования метафосфата алюминия включает температуру

1340 °С, термографический анализ (Рисунок 1.5) вплоть до 1270 °С не фиксирует резких потерь массы, значительных при разложении метафосфата алюминия [23].

Потери массы, связанные с выделением P_2O_5 , в температурном диапазоне 1300 – 1500 °С составляют 50%.

Конечный продукт термических превращений исследуемого связующего после обжига при 1500 °С представляет собой нормальный фосфокристобалит [23].

В работах [34, 35] показано, что скорость нагрева композиции АФС существенно влияет на характер процессов взаимодействия компонентов и фазовые превращения.

Характер термических превращений АХФС отличается от превращений алюмофосфатных растворов прежде всего тем, что аморфная фаза существует не в узком интервале (250 – 280 °С), а занимает всю температурную область до 800 °С. Именно этим можно объяснить более высокие технологические свойства АХФС, которые можно отнести к классу неорганических полимеров с температурой службы выше 1500 °С [36].

Продукты термического разложения АХФС исследованы в работах [27, 37]. По данным термогравиметрического анализа при нагревании до 100 °С из АХФС удаляется до 3% гигроскопической воды. Основное количество воды (32–33%), в том числе и кристаллизационной, удаляется в интервале 100–340°С с большим эндотермическим эффектом (максимум при 140–150 °С). При дальнейшем нагревании вода удаляется постепенно и при 1000 °С общее количество выделившейся воды составляет 37 – 38% [23].

По результатам работы [27] АХФС при нагревании до 900 °С представляет собой рентгеноаморфный продукт. При исследовании технического сырья авторы работ [37] отмечали более раннее начало кристаллизации.

Высушенное при комнатной температуре АХФС представляет собой стекло с показателем преломления $1,522 \pm 0,003$ и содержит незначительное

количество гидратов AlPO_4 [23].

Преобладающей фазой в пробах, подвергнутых термической обработке в интервале температур 20 – 900 °С, является стекло. В интервале 500 – 800 °С наблюдается расслоение отдельных участков стекла с образованием микроликвационной структуры. Различие в показателях преломления стекла от 1,529 до $1,539 \pm 0,003$ подтверждает его неоднородный состав [23]. Авторы [23] связывают этот факт с содержанием ионов хрома в стекле с более высоким показателем преломления.

Повышение температуры термической обработки АХФС приводит к кристаллизации фосфатов алюминия и фосфатов хрома. Уже при 400 °С в стекле установлена зачаточная субмикроскопическая кристаллизация, которая может быть отнесена к началу образования алюмофосфатов [23].

При 500 – 800 °С достаточно точно определяются поляризующие кристаллы пиррофосфата алюминия, при 800 °С наряду с ними идентифицирован ортофосфат алюминия в виде берлинита и кристаллы метафосфата алюминия в форме (B), которые при 900 °С переходят в А-модификацию. Метафосфаты алюминия присутствуют в пробах, подвергнутых обжигу при 1100 °С, а пиррофосфат алюминия и берлинит переходят в фосфокристобалит. С повышением температуры термической обработки происходит рост кристаллов фосфокристобалита, а при 1700 – 1750 °С отмечается его поляризация [23]. Поляризация кристаллов и понижения показателя преломления, по мнению авторов [23], свидетельствуют об образовании дефектов в структуре, которое связано с длительным высокотемпературным обжигом. Для подтверждения того, что поляризующие кристаллы также являются кристобалитом были сняты термограммы проб АХФС, подвергнутых обжигу при 1600 и 1700 °С. Эндотермический эффект, связанный с полимерным превращением фосфокристобалитом, наблюдается на термограммах при 225 и 230 °С [23].

При 900 – 1000 °С происходит существенное изменение в фазовом составе продуктов термической обработки. В связи с интенсивной

кристаллизацией стекло полностью заполняется субмикроскопическими кристаллами, среди которых, наряду с алюмофосфатами, очевидно, начинается образование фосфатов хрома. В незначительном количестве были обнаружены кристаллы гексагидрата ортофосфата хрома. Хотя основное количество воды из гидратированных фосфатов хрома содержит цеолитную воду, которая выделяется при нагревании без изменения его кристаллической структуры. При охлаждении некоторая часть кристаллов поглощает воду и выделяется опять в виде гексагидрата ортофосфата хрома [23].

Повышение температуры термической обработки выше 1000 °С окончательно разрушает цеолитную структуру гексагидрата хрома и приводит к образованию сперва метастабильной β -формы, а затем стабильной модификации α -CrPO₄ [23].

Выше 1300 °С начинается термическая диссоциация фосфатов алюминия и хрома, сопровождающаяся выделением P₂O₅ и образованием сначала вторичного расплава, а затем, при 1600 °С и выше – окислов Al₂O₃ и Cr₂O₃. При 1700 – 1750 °С окислы алюминия и хрома частично взаимодействуют, образуя твердые растворы [23].

Таким образом, сравнивая АФС и АХФС можно отметить, что АФС является метастабильным при хранении и разбавлении за счет выделения осадка, а введение в состав связующего хрома (АХФС) повышает его стабильность и увеличивает срок годности материала. Материалы на основе АФС имеют недостаточную механическую прочность.

АХФС имеют высокую термическую стойкость, и хорошую совместимость с различными наполнителями, что обусловлено более широким диапазоном наличия аморфной фазы.

1.3. Текстурированные наполнители для термостойкого композиционного материала

Механические свойства КМ определяются уровнем упруго-прочностных

свойств стеклянных волокон и матриц, их соотношением и прочностью связи по границе раздела, а также рядом факторов, влияющих на реализацию в композитах упруго-прочностных свойств компонентов – в первую очередь армирующих волокон [38]. Основными факторами являются дефектность армирующих волокон и их геометрические размеры, взаимное влияние волокна и матрицы, напряженность компонентов, макроструктурные несовершенства композита [39].

Свойства стеклянных волокон во многом определяются их составом. В зависимости от основного назначения выделяют несколько типов стеклянных волокон [38, 40]: E (electrical) – низкой электрической проводимости; S (strength) – высокой прочности; AR (alkali resistant) – высокой щелочестойкости; D (dielectric) – низкой диэлектрической проницаемости; C (chemical)- высокой химической стойкости; M (modulus) – высокой упругости; кварцевые – высокой термостойкости и радиопрозрачности. Свойства основных видов волокон представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

Свойства стеклянных волокон [41]

Свойства	Значения свойств для волокон типа					
	E	S (ВМП)	AR	C	D	кварц
Температура размягчения, °С	830-860	1056	-	880	770	-
Температура плавления, °С	1066-1077	1500	1180-1200	1159-1166	-	1670
Плотность, г/см ³	2,54-2,55	2,48-2,49	2,6-2,7	2,66-2,68	2,16	2,15
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha \times 10^6 \text{ K}^{-1}$	4,9-6,0	2,9	7,5	5,9	3,1	0,54
Предел прочности при растяжении, МПа	3100-3500	4380-4590	3100-3500	2800-3000	2410	3400
Модуль упругости при растяжении, ГПа	76-78	88-91	72-74	80-83	52	69
Удлинение до разрыва, %	4,5-4,9	4,5-4,9	2,0-2,4	4,5-4,9	-	5

Для производства стеклянного волокна, применяемого в качестве основы для изготовления армирующего материала в производстве радиопрозрачных изделий используют стекла различного химического состава: алюмоборсиликатные, магнийалюмосиликатные (высокопрочные, высокомодульные), кремнеземные стекла, кварцевые и др. [41].

Основным компонентом для большинства марок стекла является диоксид кремния (SiO_2), образующий основной каркас в этом материале. Для придания стеклу необходимых технологических и эксплуатационных свойств, в его состав вводят различные добавочные компоненты. Для понижения температуры плавления стекла и вязкости его расплава вводят окислы щелочных и щелочноземельных металлов. Введение окиси алюминия Al_2O_3 приводит к уменьшению склонности стекла к рекристаллизации, повышению атмосферостойкости стеклянного волокна и улучшению его текстильных свойств. Наличие B_2O_3 приводит к понижению коэффициента термического расширения стекла, улучшению условий образования из него волокна и повышению атмосферо- и водостойкости [40].

Основным компонентом для большинства марок стекла является диоксид кремния (SiO_2), образующий основной каркас в этом материале. Для придания стеклу необходимых технологических и эксплуатационных свойств, в его состав вводят различные добавочные компоненты. Для понижения температуры плавления стекла и вязкости его расплава вводят окислы щелочных и щелочноземельных металлов. Введение окиси алюминия Al_2O_3 приводит к уменьшению склонности стекла к рекристаллизации, повышению атмосферостойкости стеклянного волокна и улучшению его текстильных свойств. Наличие B_2O_3 приводит к понижению коэффициента термического расширения стекла, улучшению условий образования из него волокна и повышению атмосферо- и водостойкости [40].

Кварцевые волокна вырабатываются путем вытягивания предварительно подготовленных штабиков (стержней) из природного кварца с высоким содержанием SiO_2 . Кремнеземные волокна получают путем экстракции

щелочных и щелочноземельных элементов кислотнo-содержащими реагентами из нитей, либо готовых стеклотканей, изготовленных из специальных составов стекла. После извлечения основной масс указанных элементов, содержание SiO_2 в стекле достигает 95 – 98 % [41].

Прочностные свойства стекловолокон зависят от химического состава стекла, технологии их получения, наличия механических повреждений на поверхности волокон, их диаметра и длины. С увеличением диаметра волокон их прочность падает [42].

Прочность и модуль упругости стеклянных волокон можно повысить путем ведения в состав стекломассы окислов магния, бериллия, титана, циркония, меди. Например, высокопрочные и высокомодульные волокна магнийалюмосиликатного состава имеют прочность 30 – 60 %, а модуль упругости на 20 – 30% выше, чем у волокон из алюмоборосиликатного стекла типа Е [38].

Термостойкость алюмоборосиликатного стекла составляет 450 – 500 °С, а некоторых высокомодульных и высокопрочных стекол - до 700 °С. Высокой термостойкостью (до 1100°С) обладает кремнеземное волокно. Термостойкость волокон из кварцевого стекла достигает 1200 °С.

Для изделий радиотехнического назначения чаще всего применяют волокна из стекла Е с минимальным содержанием щелочных оксидов, синтезированные на основе оксидов кальция и алюминия (система $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$). Для изготовления радиопрозрачных изделий, обладающих улучшенными радиотехническими характеристиками, используются кварцевые волокна, имеющие наилучшие диэлектрические показатели [41].

В связи с гидрофильностью стеклянных волокон, на их поверхности всегда содержится некоторое количество абсорбированной влаги. Наличие щелочей и влаги оказывает негативное влияние на характер и время отверждения связующего, а также на характер адгезии связующего с поверхностью стекловолокон. Для изменения свойств поверхности

стекловолокон их обрабатывают аппретами или замасливателями. Различают два вида замасливателей: текстильные и «прямые» (гидрофобно-адгезионные). Первые служат только для обеспечения текстильной переработки первичной стеклянной нити и состоят из клеящих и поверхностно-активных, а также пластифицирующих (или смазывающих) веществ, обычно растворенных или эмульгированных в воде, реже – в органических растворителях [41].

Замасливатели защищают волокна от разрушения при трении друг о друга при текстильной переработке и о поверхности оборудования, от склеивания их в нить, от воздействия влаги, облегчают размотку и кручение нитей, препятствуют накоплению заряда статического электричества при трении и т.д. [42,43]. Для удаления с поверхности стекловолокна текстильных замасливателей стеклоткань промывают в различных растворах или подвергают термической обработке [41].

Гидрофобно-адгезионные («прямые») замасливатели, содержащие аппреты, способствуют увеличению смачиваемости стекловолокна связующим, снижению пористости материалов, повышению адгезионной связи связующего со стекловолокном. Применение аппретов в составе «прямых» замасливателей способствует улучшению и стабилизации физико-механических и диэлектрических свойств стеклопластиков при эксплуатации в наиболее неблагоприятных климатических условиях [41].

Наиболее широкое распространение в качестве аппретов получили кремнийорганические композиции. В работе [44] полагают, что мономерные кремнийорганические соединения поликонденсируются на волокнах с образованием трехмерной сетки [38]. Кремнийорганические аппреты эффективны при создании композиционных материалов с полимерными и неорганическими матрицами.

Помимо описанных выше замасливателей, для создания КМ на основе неорганических фосфатных связующих, с целью защиты наполнителя от агрессивного воздействия кислой среды применяются различные аппреты. Широкое применение получили кремнийорганические аппреты на основе

кремнийорганических смол и различных растворителей, при этом количество кремнийорганической смолы в составе аппрета варьируется от 5 до 15 %.

В производстве композиционных материалов радиотехнического назначения в основном применяются ткани из текстильных крученых нитей, из жгутов (ровингов) полотняного, сатинового, саржевого и кордного плетения (Рисунок 1.8) [41].

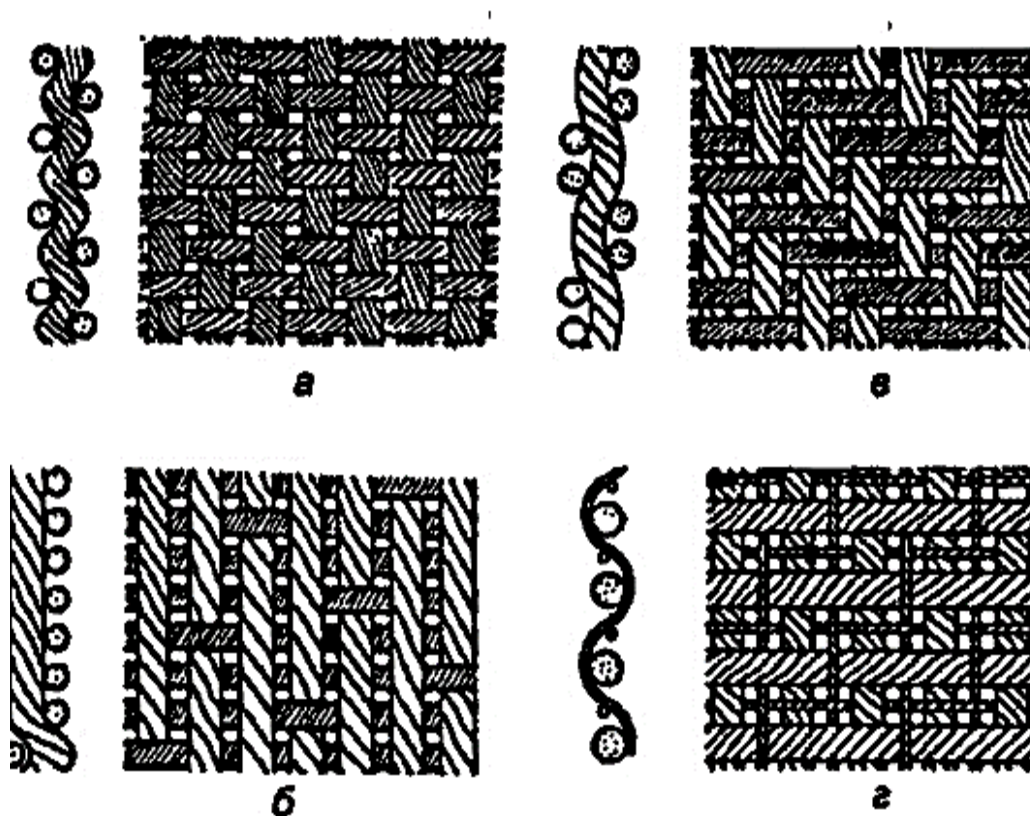


Рисунок 1.8.

Виды плетений стеклянных тканей:

а) полотняное, б) сатиновое, в) саржевое, г) кордное [41]

Ткани полотняного (гарнитурного) переплетения, уток и основа которой взаимно переплетаются через одну нить, обладают самой меньшей величиной сдвига нитей [41]. Такая ткань стабильна как по плотности утка и основы, так и по расходу пряжи [45].

В тканях сатинового переплетения каждая нить основы и утка проходит соответственно над несколькими нитями утка и основы в зависимости от рапорта переплетения, т.е. над тремя, пятью, семью или большим количеством

нитей. Такие ткани имеют большую гибкость и рыхлость, но, с другой стороны, и большую величину изменения расстояния между соседними нитями [41]. Ткань сатинового плетения обладает максимальной изотропной прочностью в композите [45].

В тканях саржевого переплетения каждая нить основы и утка переплетаются через две нити. В кордных тканях прочность в одном направлении (чаще всего по основе) значительно выше за счет большего числа нитей в этом направлении [41].

Таким образом, прочность ткани, ее подвижность зависят от вида переплетения, плотности по основе и утку, а также крутки, толщины нити и других структурных параметров [41].

Для изготовления сложнопрофильных изделий наибольшей технологичностью обладают стеклянные ткани сатинового плетения, так как такие ткани обладают большей гибкостью и поддаются укладке по требуемому контуру заготовки изделия без нарушения целостности слоя.

Для изготовления радиопрозрачных изделий кроме однослойных тканей широко используются также многослойные [46]. Использование многослойных тканей в качестве армирующего материала позволяет устранить ряд недостатков, присущих стеклопластикам слоистой структуры на основе однослойных тканей. В первую очередь увеличивается сопротивление сдвигу, благодаря введению поперечных связей в армирующем материале. Кроме того, возрастает сопротивление расслаивающим нагрузкам (отрыву, скалыванию, торцевому удару) [41].

Применение многослойных тканей позволяет также упростить технологию изготовления крупногабаритных изделий, снизить трудоемкость их изготовления. Все требуемые свойства многослойных тканей обеспечиваются применением различных составов стекол, а также параметрами строения многослойных тканей: базовым переплетением, плотностью нитей по основе и утку, глубиной перевязки слоев, линейной плотностью нитей основы и утка, величиной крутки нитей (Таблица 2) [41].

При изготовлении радиопрозрачных изделий из многослойных тканей большое значение имеет пористость стеклонаполнителя, определяющая его способность пропитываться, а также деформироваться (уплотняться) под воздействием сжимающих нагрузок. При воздействии на пакет стеклоткани сжимающих нагрузок его толщина и, соответственно, пористость уменьшаются [41].

Таблица 2.

Марки и характеристики кремнеземных и кварцевых многослойных тканей [41]

Марка ткани	Толщина ткани под нагрузкой, 1кГс/см ² , мм	Масса 1 м ² , кг	Число слоев в ткани	Плотность ткани, число нитей/10 см			Разрывная нагрузка по основе, кН
				по основе	по утку		
					в ткани	в наружном слое	
Кремнеземная МКТ							
2,5	2,4	2,5	5	360	275	55	5,39
3,0	2,9	3,0	4	240	280	40	6,86
4,2	4,0	4,1	7	600	420	60	10,8
5,0	4,8	5,0	7	480	357		11,0
5,25	5,0	5,15	7	480	357	51	10,8
Кварцевая МКТВ							
5,1	4,9	5,1	7	480	308	44	5,10

Для создания КМ на основе неорганических фосфатных связующих (АХФС) радиотехнического назначения с температурой эксплуатации выше 400 °С длительно могут быть применены текстурированные наполнители на основе кварцевых и кремнеземных волокон. С целью защиты наполнителей от агрессивного воздействия кислой среды фосфатных связующих необходимо применение аппретов на основе кремнийорганических смол и различных растворителей.

1.4. Термостойкие композиционные материалы на основе неорганических (фосфатных) связующих

При получении композиционных материалов следует учитывать

снижение прочности стеклянного волокна при контакте с кислой средой фосфатных связующих.

Кварцевые и кремнеземные волокна корродируют и разрушаются при воздействии ортофосфорной кислоты или ее кислых растворов после нагревания до 300 °С. На поверхности волокон появляются очаги травления, кристаллические образования и микротрещины, поэтому перед нанесением фосфатного связующего стеклянную ткань аппретируют пропиткой в слабых кремнийорганических и органических растворах [23].

Известен конструкционный прессматериал на основе совмещенных кислых фосфатов алюминия и хрома в качестве связующего, армирующего стекловолоконного наполнителя и активных глиноземистых порошковых наполнителей (авт. св. СССР №510457, 1976 г) [47]. Данный материал имел множество недостатков, например, многокомпонентность, что исключало его возможность использования при высоких температурах, применение ядовитых и экологически вредных соединений хрома, влияние кислых фосфатов на армирующее стекловолокно, что приводило к резкому снижению прочности материала при повышенных температурах.

Известна композиция для изготовления высокотемпературного электроизоляционного стеклотекстолита на основе стеклоткани, алюмохромфосфатного связующего и порошка оксида кремния [47]. Прочность при изгибе в температурном диапазоне 25 – 500 °С полученного материала составляла 875 кгс/см², при 600 °С – 575 кгс/см². Цикл отверждения материала – 7 суток при температуре 80 °С, 3 суток при 150 °С и 0,5 ч при 300 °С. За счет воздействия кислого связующего происходило разрушение волокон наполнителя, что приводило к ухудшению прочностных характеристик.

В ГНЦ РФ «ВИАМ» проводились работы по созданию композитов и клеев на основе разработанного модифицированного алюмофосфатного связующего САФС [48]. На первых этапах разрабатываемый материал «СТАФ» имел низкую механическую прочность вследствие терморазупрочнения стекловолоконного наполнителя и разрушения его в результате

корродирующего воздействия фосфорной кислоты в связующем [49].

Отмеченные недостатки стеклотекстолита «СТАФ» на алюмофосфатной матрице в значительной мере были устранены использованием стеклотканей со специальными неорганическими покрытиями (стеклотекстолит марки «СТАФ-1») и комбинированным неорганическим и полимерным покрытием (стеклотекстолит марки «СТАФ-2») [49].

Стеклотекстолиты «СТАФ-1» и «СТАФ-2» это композиционные материалы, получаемые методом горячего прессования кремнеземной ткани КТ-11С8/3-ТО-ОП-1, пропитанной модифицированной алюмофосфатной композицией на основе алюмофосфатного связующего САФС с порошкообразными наполнителями – плавленным кварцем, окисью алюминия и др. [49]. Температура эксплуатации стеклотекстолитов от -130 до +700 °С.

Технология изготовления заключается в нанесении алюмофосфатной композиции на защищенную стеклоткань, с последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 50–70 мин, после чего заготовка помещается в пресс и формуется по заданному режиму с конечной температурой отверждения 275 °С в течение 2 ч. Отпрессованный стеклотекстолит подвергают термообработке при температуре 400 °С в течение 2 ч.

На основе армирующих наполнителей новых структур и модифицированной алюмофосфатной композиции были разработаны стеклотекстолиты «СТАФ-3» и базальтопластик «СТАФ-4» [49].

Преимуществом стеклотекстолита «СТАФ-3» перед «СТАФ-1» и «СТАФ-2» являются повышенная рабочая температура и ресурс работы, более высокая механическая прочность, а также возможность изготавливать детали сложной конфигурации, в том числе двойной кривизны [49].

К преимуществам базальтопластика «СТАФ-4» перед другими марками стеклотекстолитов типа «СТАФ» относятся снижение стоимости материала за счет исключения нанесения двойного неорганического покрытия на базальтовую ткань, а также меньшая плотность. Базальтопластик «СТАФ-4» используется для изготовления деталей конструкционно-теплозащитного

назначения, в том числе двойной кривизны. Материал может эксплуатироваться при температуре 600 °С длительно [49].

Одним из предприятий, занимающихся разработкой композиционных материалов на основе неорганических (фосфатных) связующих является АО «Ракетная космическая корпорация «Энергия» им. С.П. Королева».

В патенте [50] описана композиция для изготовления высокотемпературного электроизоляционного стеклотекстолита (патент RU 2076086, 1997).

Особенность изготовления заключается в использовании стеклоткани с содержанием SiO_2 не менее 98%, что обеспечивает сохранение армирующего эффекта до температуры 900 °С, алюмофосфатного связующего с молярным соотношением $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ в пределах 3,0 - 3,2, для обеспечения необходимой огнеупорности стеклотекстолита при хороших технологических свойствах и возможностью длительного (до 6 месяцев) хранения связующего без изменения его характеристик, а также порошка оксида алюминия с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менее 95%. Применение глиноземистого наполнителя предпочтительно в виде электроплавленного корунда с содержанием 95% обеспечивает высокую рабочую температуру и хорошую межслоевую адгезию, что обуславливает высокие показатели прочности материала при сжатии параллельно слоям стеклоткани [50].

Материал, изготовленный при применении композиции, описанной в патенте [50], имеет плотность 1900-2000 кг/см³, диэлектрическую проницаемость 4,0 при частоте 10¹⁰ Гц, предел прочности при изгибе 1010 кгс/см² при сжатии 730 кгс/см², при растяжении 810 кгс/см² [50].

В патенте [51] описан способ изготовления высокотемпературного электроизоляционного стеклотекстолита (патент RU 2132833, 1997), который включает в себя пропитку стеклоткани 15% раствором кремнийорганической смолы, нанесение суспензии, состоящей из алюмофосфатного связующего и электрокорунда, на заготовки стеклоткани. После нанесения суспензии заготовки подвергаются подсушке при температуре 20 - 120 °С в течение

5 – 7 ч. Прессование при конечной температуре 270 °С производят под давлением 1,0 -5,0 МПа [51].

При сушке стеклотекстолита при температуре 120 °С композиция теряет до 80 % свободной и связанной воды, при этом оставшаяся вода составляет 20%. Данный факт приводит к высокой пористости полученного стеклотекстолита (до 25%).

Разработанная АО «Ракетная космическая корпорация «Энергия» им. С.П. Королева» композиция стеклотекстолита и способ его изготовления (патент RU 2211201, 2003) исключает предварительную сушку до 120 °С [52]. Стеклоткань с содержанием SiO₂ не менее 98% пропитывают 15% раствором кремнийорганической смолы, после чего наносят композицию, состоящую из алюмофосфатного связующего с молярным соотношением P₂O₅/Al₂O₃ в пределах 2,5 – 3,0 и порошка оксида алюминия. Соотношение компонентов: стеклоткань – 20-22 мас.%, алюмофосфатное связующее – 38–40 мас.%, порошок оксида алюминия – 38-40 мас. %

После нанесения композиции на стеклоткань, ее просушивают при 20- 25 °С в течение 24 ч, затем дополнительно сушат при 160 – 180 °С в течение 1 ч, с последующим проведением прессования под давлением 7,0 – 9,0 МПа при конечной температуре 270 °С.

Полученный стеклотекстолит по патенту [52] обладает повышенной прочностью и плотностью, а способ изготовления позволяет снизить себестоимость, уменьшить расход сырьевых материалов и улучшить экологическую безопасность производства.

В патенте [53] описан способ изготовления высокотемпературного электроизоляционного стеклотекстолита (патент RU 2162458, 2001), который включает пропитку стеклоткани 15% раствором кремнийорганической смолы, нанесение композиции, состоящей из алюмофосфатного связующего и порошка оксида алюминия на заготовки стеклоткани с последующим проведением режима термообработки при 270 °С с выдержкой под давлением 10 кгс/см². Время выдержки под давлением рассчитывается исходя из толщины

набранного пакета (10 – 12 мин на 1 мм).

После проведения режима термообработки стеклотекстолит и суспензию того же состава подвергают вакуумированию, затем под вакуумом стеклотекстолит полностью погружают и выдерживают в течение 15- 20 мин. Полученный материал сушат при 20 – 25 °С в течение 6 – 12 часов и проводят повторную термообработку при конечной температуре 270 °С [53].

В процессе вакуумирования поры стеклотекстолита продуваются, дегазируясь, очищаются одновременно от пыли, ворсинок стеклоткани, а из суспензии удаляется воздух, внесенный туда вместе с порошком электрокорунда. Вакуумная пропитка стеклотекстолита композицией способствует проникновению компонентов суспензии в поры стеклотекстолита, что обеспечивает получение материала повышенной плотности с более равномерной плотностью матрицы и повышенной механической прочности [53].

Исследования под микроскопом показали, что стеклотекстолит, полученный с использованием вакуумной пропитки в суспензии имеет равномерную структуру без крупных раковин в матрице. Пропитка суспензией происходит на всю толщину стеклотекстолита, при этом наблюдается заполнение пор между волокнами [53].

Пористость полученного стеклотекстолита [53] в результате вакуумной пропитки снижается с 25% до 16 – 18%, объемная масса полученного материала составляет 2000 – 2400 кг/м³, предел прочности при сжатии параллельно и перпендикулярно слоям стеклоткани составляет 800 – 950 и 2900- 3100 кгс/см² соответственно.

В АО «Композит» разработан радиотехнический материал МСП-К (патент RU 2220930, 2004) на основе хромалюмофосфатного связующего ХАФС-3 в смеси с электроплавленным корундом в соотношении 1:1 и кварцевой или кремнеземной ткани. ХАФС-3 – хромалюмофосфатное связующее с мольным соотношением $P_2O_5/(0.6Al_2O_3+0.4Cr_2O_3) = 2.26$ [54].

Для защиты кварцевого или кремнеземного волокна от воздействия

кислой среды хромалюмофосфатного связующего ХАФС-3 стеклонаполнитель аппретируют 3–7% спиртовым раствором кремнийорганической смолы. Привес стеклоткани при использовании указанной плотности раствора составляет 2,5 – 2,9 %, что не ухудшает диэлектрические свойства материала при воздействии высоких температур и способствует сохранению прочностных свойств стеклоткани [54].

После совмещения композиции связующего со стеклонаполнителем режим отверждения происходит под прессом при удельном давлении 0,92 – 1,05 МПа и подъеме температуры до (270 ± 5) °С, с последующим проведением режима отверждения до конечной температуры 300 °С.

Проведение режима отверждения под прессом с указанной температурой обусловлено химической природой хромалюмофосфатного связующего ХАФС-3, отверждение которого происходит при удалении воды и переходе кислых фосфатов в средние. Проведение режима термообработки до 300 °С необходимо для окончательного перехода кислых фосфатов в водостойкую форму средних фосфатов, перераспределения напряжений в материале и стабилизации свойств [54].

В АО ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» разработан композиционный материал на основе неорганического алюмохромфосфатного связующего и текстурированного тканевого кварцевого наполнителя ХАФСкв [55].

Способ изготовления композиционного материала ХАФСкв (патент RU 2544356 С1, 2015) включает в себя аппретирование заготовок кварцевой или кремнеземной ткани 5 – 15% раствором кремнийорганической смолы в спиртоацетоновой смеси в соотношении 1:1. После аппретирования заготовок стеклоткань просушивают при комнатной температуре не менее 10 ч, а затем наносят приготовленную композицию, состоящую из алюмохромфосфатного связующего марки ФОСКОН-351 и порошка белого электрокорунда в количестве 55 – 65% мас и 35- 45% мас соответственно [56].

Формование композиционного материала производят под вакуумом под

удельным давлением 0,8 МПа или в замкнутой форме при нагреве до конечной температуры 170 °С с выдержкой в течение не менее 2 ч. После охлаждения дополнительно проводят термообработку по заданному режиму до конечной температуры 300 °С и выдержке при ней не менее 3 часов [56].

Процентное соотношение кремнийорганической смолы в спиртоацетоновой смеси было подобрано с учетом минимизации образования углеродных соединений при воздействии повышенных температур в материале, что негативно отражается на диэлектрических характеристиках. Подобрано оптимальное соотношение содержания алюмохромфосфатного связующего и электрокорунда. Дополнительное введение в качестве модификатора связующего кварцевого порошка улучшает теплофизические свойства, а также приводит к увеличению пористости, что негативно влияет на прочностные свойства композиционного материала в условиях повышенной влажности [57].

Сравнительные характеристики разработанных материалов приведены в Таблице 3.

Таблица 3.

Сравнительные характеристики КМ на основе фосфатных связующих

Материал	СТАФ-2	СТАФ-3	[53]	МСП-К	ХАФСкв
Температура эксплуатации, длительно	до 700 °С	до 700 °С	-	до 1200 °С кратко- временно	до 800 °С до 1200°С кратко- временно
Плотность, кг/м ³	1650-1700	1800-1850	2000-2400	1700-1850	1580-1640
Предел прочности при растяжении, МПа при 20 °С	30,5	47,0	-	89,1	108
Предел прочности при сжатии, МПа при 20 °С	75	76	80-90	56,7	66
Предел прочности при изгибе, МПа, при 20 °С	-	100	-	70-130	91
Диэлектрическая проницаемость при 10 ¹⁰ Гц	3,4	-	-	3,5-4,1	3,2
Тангенс угла диэл. потерь	0,015	-	-	-	0,007

Материалы на основе кремнеземных или кварцевых тканей и неорганического алюмохромфосфатного связующего имеют высокий уровень прочности, повышенную ударную вязкость, обладают стабильными теплофизическими свойствами при высоких температурах и сохраняют диэлектрические свойства в условиях повышенных температур.

Применение данных материалов и их модификаций является наиболее перспективным в создании конструкции радиотехнического назначения, работающих в условиях повышенных температур.

1.5. Выводы по Главе 1

1. Композиционные материалы (КМ) – гетерогенные (гетерофазные) системы, образованные объемным сочетанием двух или более разнородных по химической природе компонентов с четкой границей раздела между ними. На формирование свойств КМ оказывает влияние матрица, наполнитель, а также характер межфазного взаимодействия компонент. Зона на границе раздела «матрица-наполнитель» имеет структуру и свойства, отличные от основных фаз.

2. Из всего спектра неорганических систем наиболее подходящими для применения в высокотемпературных конструкциях радиотехнического назначения являются фосфатные связки. Особенностью фосфатных связующих является их способность к образованию полисоединений, стойких в водных растворах, а также способность образовывать достаточно прочные структуры при относительно невысоких температурах и сохранять прочностные характеристики при нагревании. Эти факты обусловлены неупорядоченной структурой фосфатов с сохранением объемной непрерывности, а также определенной «гибкостью» и адгезией к наполнителю.

Материалы на основе алюмофосфатных связующих имеют недостаточную прочность.

Алюмохромфосфатные связующие, как одни из модификаций

фосфатных, являются более стабильными в процессе хранения и также имеют высокую термическую стойкость, хорошую совместимость с различными наполнителями.

Характер термических превращений в АХФС отличается от АФС существованием аморфной фазы в более широком диапазоне (до 800 °С).

3. В качестве наполнителей для высокотермостойких КМ используются стекло-, кремнеземные, базальтовые и кварцевые волокна. Термостойкость кремнеземного волокна составляет 1100 °С, волокон из кварцевого стекла достигает 1200 °С.

Для изготовления сложнопрофильных изделий используют стеклянные ткани сатинового плетения, обладающие большей гибкостью для укладки по требуемому контуру без нарушения целостности слоя. Использование многослойных тканей упрощает технологию изготовления крупногабаритных изделий, устраняет ряд недостатков, присущих стеклопластикам на основе однослойных тканей (увеличение сопротивления сдвигу, отрыву, скалыванию, торцевому удару и др.).

С целью защиты наполнителей от агрессивного воздействия кислой среды фосфатных связующих необходимо применение аппретов на основе кремнийорганических смол и различных растворителей.

4. Известны термостойкие композиционные материалы на основе неорганических(фосфатных) связующих и технологии их изготовления: стеклотекстолиты «СТАФ» (ГНЦ РФ «ВИАМ»), стеклотекстолиты (АО «Ракетная космическая корпорация «Энергия» им. С.П. Королева»), радиотехнический материал МСП-К (АО «Композит»), радиотехнический материал ХАФСкв (ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»).

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

В Главе 2 описаны методы исследования свойств материалов, применяемых при разработке многослойного термостойкого композиционного материала (термический, рентгенофазовый, микроструктурный анализ, рентгеноструктурный микроанализ материала и его компонентов), методы определения прочностных, теплофизических, структурных и диэлектрических характеристик материала, а также применяемое при исследованиях оборудование. В ходе выполнения работ были разработаны методики по определению среднего температурного коэффициента линейного расширения (относительного удлинения образцов перпендикулярно армирующих слоев) и определению прочности при межслоевом сдвиге КМ в широком температурном диапазоне.

2.1. Синхронный термический анализ

Синхронный термический анализ (СТА) - это метод термического анализа (ТА), сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) процессе одного измерения.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – это метод ТА, основанный на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного эталона, в котором регистрируется разность температур при нагревании или охлаждении по заданной программе. Изменения температуры образца обусловлены физическими переходами и химическими реакциями, связанными с изменениями энтальпии (фазовые переходы, плавления, диссоциация, восстановление, окисление и др.), вызывающие поглощение или выделение тепла. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры, а площадь под кривой пропорциональна изменению энтальпии образца и его массе. ДСК

может использоваться для качественного, а иногда и для количественного определения теплоты реакции и оценке тепловых эффектов.

Схематическое изображение дифференциального сканирующего калориметра представлено на Рисунке 2.1.

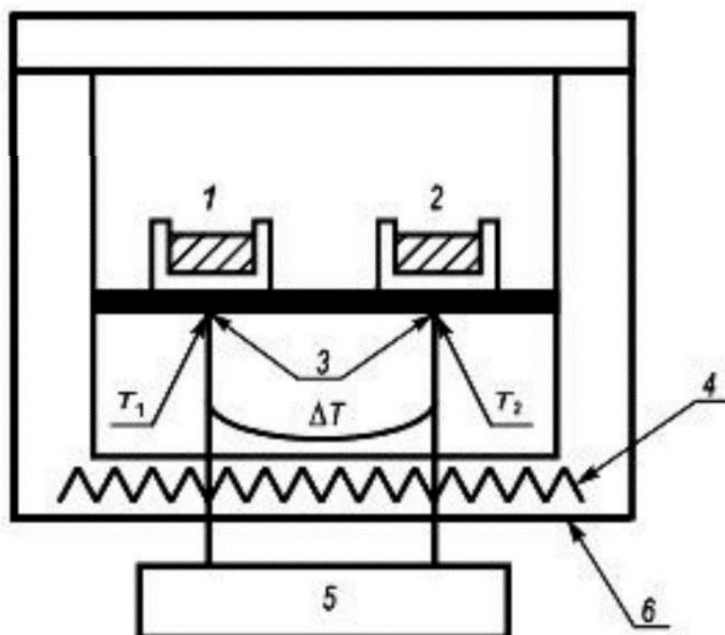


Рисунок 2.1.

Схематичное изображение дифференциального сканирующего калориметра:

1-испытуемый образец, 2- пустой тигель или стандартный образец,

3 –термопары, 4- общий нагреватель,

5 – измерительный контур для $T_{\text{обр}}$, $T_{\text{этал}}$ и ΔT , 6 – печь,

T_1 – температура испытуемого образца ($T_{\text{обр}}$),

T_2 – температура пустого тигля или стандартного образца ($T_{\text{этал}}$),

ΔT – разница температур исследуемого образца и пустого тигля или стандартного образца

Термогравиметрический анализ (ТГА) – это метод ТА, основанный на непрерывной регистрации изменения массы (взвешивании) образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. Экспериментально полученная кривая позволяет судить о термостабильности образца в начальном состоянии, веществ, образующихся на

промежуточных стадиях измерения, и остатка, если таковой имеется. Метод является эффективным при условии выделения образцом летучих веществ в результате различных физических и химических процессов.

СТА проводили на установке синхронного термоанализатора STA NETZSCH-Geratebau Gmb с использованием системы контроля температуры, циркулярного термостата и газо-вакуумной системы.

2.2. Качественный рентгенофазовый анализ

Метод рентгенофазового анализа (РФА) основан на изучении дифракции рентгеновского излучения на поликристаллических образцах и расшифровке полученных экспериментальных данных.

Каждое кристаллическое соединение обладает своей уникальной структурой, характеризующейся пространственной группой симметрии или распределением атомов в кристаллической ячейке, значениями параметров a , b , c и углов α , β , γ элементарной ячейки. Они определяют индивидуальный набор межплоскостных расстояний и значений относительных интенсивностей максимумов при дифракции рентгеновских лучей, отраженных от определенных атомных плоскостей кристаллической решетки.

Условие получения максимумов на рентгенограмме задается уравнением Вульфа-Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где d - межплоскостное расстояние,

θ – половина угла между первичным и дифрагированным пучками,

n – порядок отражения (1, 2, ...),

λ – длина волны рентгеновского излучения, известная для материала анода.

Смесь нескольких индивидуальных химических соединений дает рентгенограмму, которая представляет собой совокупность дифракционных максимумов, в зависимости от угла дифракции, характеризующих отдельные фазы.

Сущность метода заключается в сравнении значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных максимумов экспериментальной рентгенограммы материала с данными дифракционных эталонных стандартов для отдельных соединений. Это позволяет определить наличие или отсутствие конкретных кристаллических фаз в исследуемом образце.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на установке Empyrean с использованием комплекса программ Data Collector, HighScore Plus (излучение CuK_α , фильтр Ni).

2.3. Микроструктурный и рентгеноструктурный микроанализ

Среди физических методов исследования одним из информативных методов являются электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Электронная микроскопия представляет собой совокупность методов исследования (растровая, просвечивающая, аналитическая и другая электронная микроскопия) микроструктуры твердых веществ при помощи электронного микроскопа, в котором достигаемое предельное увеличение в сотни раз выше, чем в оптическом микроскопе.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) это метод определения состава вещества посредством анализа характеристического рентгеновского излучения. Метод позволяет проводить качественный и количественный анализ [57].

При проведении РСМА исследуемый образец бомбардируется высокоэнергетическими электронами (1 – 50кэВ, обычно 10-15 кэВ). В результате чего с его поверхности происходит эмиссия рентгеновского излучения. Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное или возбужденное состояние, с вакансией в оболочке. Переход в нормальное состояние происходит, когда один из

электронов внешней оболочки заполняет данную вакансию, что сопровождается изменением его энергии, а величина изменения определяется уникальной для каждого химического элемента структурой атома [58, 59].

Характеристическое рентгеновское излучение обусловлено переходами электронов между внутренними или внешними и внутренней оболочками атома. Из анализа характеристического рентгеновского излучения определяется, какие элементы входят в его состав и в каких количественных соотношениях они состоят [57, 58].

При РСМА анализируется состав микрообъема, в котором происходит возбуждение рентгеновского излучения (область генерации) электронным пучком (зондом). Размеры этого микрообъема определяются диаметром электронного пучка и свойствами исследуемого вещества. Минимальный размер области генерации составляет около одного микрона и не изменяется при дальнейшем уменьшении диаметра пучка [57, 58].

Качественный РСМА возможен благодаря тому, то что каждый химический элемент имеет набор характеристических линий с уникальными длинами волн. Процедура качественного РСМА состоит в получении спектра рентгеновского излучения образца и последующей расшифровке.

Микроструктурный анализ и РСМА образцов проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO 40 XVP и системе рентгеновского микроанализа Quantax 400 (РСМА).

2.4. Определение среднего температурного коэффициента линейного расширения

Для определения среднего температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) перпендикулярно армирующим слоям композиционного материала (относительного удлинения перпендикулярно армирующим слоям) была разработана новая методика в определении температурной зависимости геометрических размеров образца в температурном диапазоне от минус 150 до

плюс 1500 °С в статической (без продувки газом) или динамической (с продувкой газом) атмосферах.

В разработку методики положены рекомендации ГОСТ 10978-2014, DIN 51045-1:205-08 и ASTM E-228-17 [97-99].

Исследования по определению относительного удлинения образцов материала перпендикулярно армирующим слоям проводили на автоматическом горизонтальном dilatометре с толкателем DIL 402 C/SE в соответствии с руководством по эксплуатации на оборудование с регистрацией увеличения геометрических размеров образцов при непрерывном изменении температуры с заданной скоростью нагрева или охлаждения.

В качестве стандартного образца используют образец, входящий в комплект оборудования (дилатометра), изготовленный из того же материала, что и материал прободержателя (кварцевого стекла, оксида алюминия) или близкого ему по характеристикам.

При исследовании теплового расширения твердых тел различают следующие характеристики:

- относительное удлинение, ε_3 и ε_{20-T} ;
- средний температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в интервале температур от 20 °С до T , α_{20-T} , °С⁻¹;
- средний ТКЛР в интервале температур от T_1 до T_2 , $\alpha_{T_1-T_2}$, °С⁻¹.

Экспериментальное относительное удлинение ε_3

$$\varepsilon_3 = \frac{\Delta l_{20-T}}{l_0}, \quad (2.2)$$

где Δl_{20-T} – удлинение образца при изменении температуры от 20 °С до T , мм;
 l_0 – начальная длина образца при 20 °С, мм.

Относительное удлинение в интервале температур 20 °С до T , ε_{20-T}

$$\varepsilon_{20-T} = \varepsilon_3 + \varepsilon_n, \quad (2.3)$$

где ε_3 – экспериментальное относительное удлинение,

ε_n – разница между табличным и фактическим значением относительного удлинения стандартного образца, определяемая при калибровке дилатометра.

Значение среднего ТКЛР в интервале температур от 20 до T_1
 $\alpha_{20-T_1}, ^\circ\text{C}^{-1}$

$$\alpha_{20-T} = \frac{\varepsilon_{20-T}}{T-20}. \quad (2.4)$$

Значение среднего ТКЛР в интервале температур от T_1 до T_2
 $\alpha_{T_1-T_2}, ^\circ\text{C}^{-1}$

$$\alpha_{T_1-T_2} = \frac{\varepsilon_{20-T_1} - \varepsilon_{20-T_2}}{T_1 - T_2}. \quad (2.5)$$

На Рисунке 2.2 представлен образец для проведения испытаний.

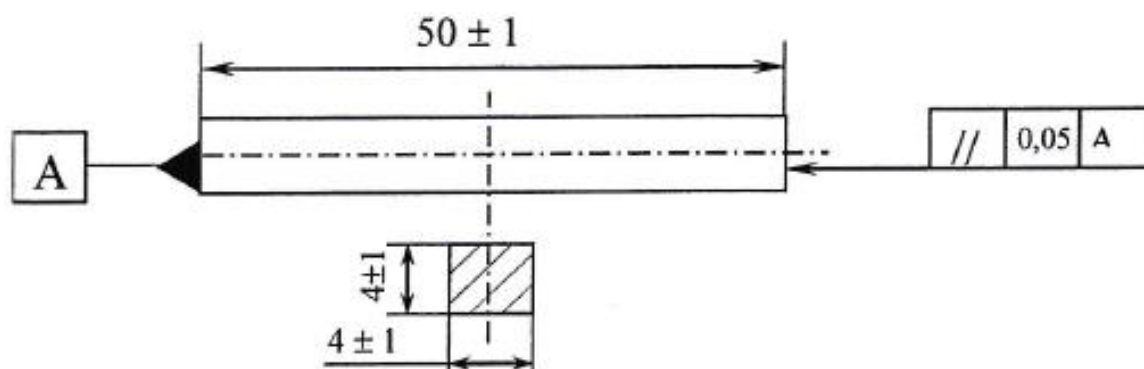


Рисунок 2.2.

Форма и размер образца

Для оценки среднего ТКЛР перпендикулярно армирующим слоям (относительного удлинения перпендикулярно армирующим слоям) образцов материала используют составной образец, состоящих из нескольких образцов с размерами $(4 \pm 1) \times (4 \pm 1)$ мм. Толщина и количество образцов, входящих в составной образец, подбирается дополнительно.

2.5. Определение структурных характеристик материала

Структурными характеристиками материала, во многом определяющими его технические свойства, являются плотность, пористость и водопоглощение.

Сущность гидростатического метода определения плотности заключается в определении объема образца по разности масс образца на воздухе и в воде и

известной плотности дистиллированной воды. Удельный вес образца (безразмерная величина) определяется делением плотности образца на плотность воды при температуре 4 °С. Преимуществом гидростатического метода определения плотности и удельного веса является возможность определения объема образцов неправильной геометрической формы.

В ГОСТ 2409-2014 [62] приведены следующие термины и определения.

Кажущаяся плотность образца $\rho_{\text{каж}}$ г/см³ (кг/м³) определяется по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас}} - m_{\text{гидр}}} \rho_{\text{жид}}, \quad (2.6)$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса высушенного испытуемого образца, г;

$m_{\text{нас}}$ – масса пропитанного жидкостью образца на воздухе, г;

$m_{\text{гидр}}$ – масса пропитанного образца, погруженного в жидкость, г;

$\rho_{\text{жид}}$ – плотность насыщающей жидкости при температуре испытаний, г/см³.

Общий объем образца – сумма объемов твердой фазы, открытых и закрытых пор в образце.

Истинный объем образца – это объем твердой фазы, выраженный в см³ или м³: Истинная плотность образца – отношение массы образца к его истинному объему, выраженная в г/см³ или кг/м³

Открытые поры в образце – это поры, насыщаемые жидкостью при проведении испытаний, закрытые поры - не насыщаемые жидкостью.

Открытая пористость, $P_{\text{отк}}$ образца – это отношение объема открытых пор в образце к его общему объему, выраженное в процентах.

$$P_{\text{отк}} = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}} 100\% . \quad (2.7)$$

Общая пористость $P_{\text{общ}}$ образца – это отношение суммарного объема открытых и закрытых пор к общему объему образца, выраженное в процентах.

$$P_{\text{общ}} = \frac{\rho - \rho_{\text{каж}}}{\rho} 100\% , \quad (2.8)$$

где ρ – истинная плотность.

Закрытая пористость образца – это отношение объема закрытых пор в образце к его общему объему, выраженное в процентах:

$$P_{\text{зак}} = P_{\text{общ}} - P_{\text{отк}} \cdot \quad (2.9)$$

Водопоглощение W образца определяется по формуле:

$$W = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} 100\% \cdot \quad (2.10)$$

Для определения кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения использовали весы типа ВМ-500 с пределом измерения от 0,01 до 520 г.

2.6. Определение физико-механических характеристик материала в широком диапазоне температур

Механические свойства композиционных материалов определяются тремя основными параметрами: прочностью армирующих волокон, жесткостью матрицы и прочностью на границе раздела слоев. Соотношение этих параметров характеризует весь комплекс механических свойств материалов и механизм его разрушения.

2.6.1. Предел прочности при статическом изгибе образцов композиционного материала

В разработку методики по определению прочностных характеристик при изгибе положены рекомендации ГОСТ 25604-82, ГОСТ 4648-2014, ГОСТ 9550-81 [63-65].

Метод испытания образцов на изгиб из композиционного материала состоит из определения:

- предела прочности при изгибе σ – отношение максимального изгибающего момента в момент разрушения образца к моменту сопротивления площади сечения при изгибе;

- модуля упругости E при нагружении образца в пределах пропорциональности прогиба от нагрузки (отношение приращения напряжения

к соответствующему приращению относительной деформации).

Сущность метода заключается в том, что испытуемый образец прямоугольного сечения, свободно лежащий на опорах, подвергают изгибу с постоянной скоростью в середине между упорами до его разрушения или до достижения образцом заданного значения относительной деформации. Схема проведения эксперимента представлена на Рисунке 2.3.

Испытания могут проводиться в воздушной среде при нормальной (от 15 до 30 °С), пониженной (минус 60 °С) и повышенной (до плюс 1500 °С) температурах.

Для определения прочности при изгибе при нагреве, образцы перед проведением испытания нагреваются в высокотемпературной печи с выдержкой в зависимости от скорости прогрева материала.

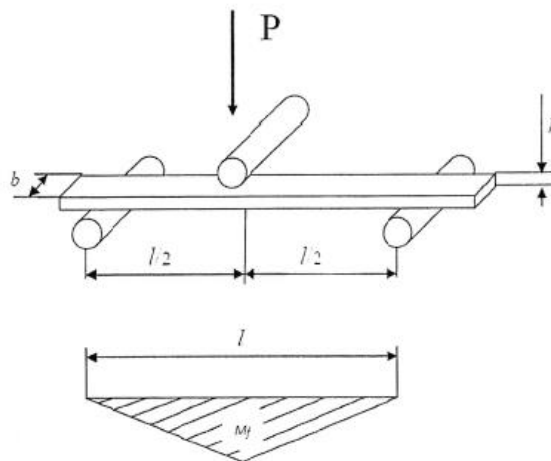


Рисунок 2.3.

Схема проведения эксперимента

Прочность при изгибе σ_i кгс/мм², i -того образца при нагрузке P_i определяют по формуле:

$$\sigma_i = \frac{3P_i}{2bh^2} l, \quad (2.11)$$

где P_i - разрушающая (максимальная) нагрузка i -того образца, кгс;

b - ширина образца, мм;

h - толщина образца, мм;

l - расстояние между опорами, мм.

Вычисляют среднее арифметическое значение предела прочности при изгибе $\bar{\sigma}_i$ по формуле:

$$\bar{\sigma}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sigma_i, \quad (2.12)$$

где n – число испытанных образцов в партии;

i – порядковый номер образца в партии.

Модуль упругости i –того образца E_i ГПа, вычисляется по формуле:

$$E_i = \frac{l^3(P_2 - P_1)}{4bh^3(z_2 - z_1)}, \quad (2.13)$$

где P_2 – нагрузка при значении относительной деформации 0,3%, кгс;

P_1 – нагрузка при значении относительной деформации 0,1%, кгс;

z_2 – значение прогиба образца, соответствующее относительной деформации 0,3%, мм;

z_1 – значение прогиба образца, соответствующее относительной деформации 0,1%, мм.

По результатам испытаний отдельных образцов вычисляют среднее арифметическое значение модуля упругости при изгибе по формуле:

$$\bar{E} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_i. \quad (2.14)$$

Испытания по определению прочности и модуля упругости при статическом изгибе проводили на универсальной электромеханической испытательной машине LFM-50.

2.6.2. Предел прочности при осевом сжатии образцов композиционного материала

В разработку методики по определению прочностных характеристик на сжатие положены рекомендации ГОСТ 9550-81, ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002) [65, 66].

Сущность метода определения предела прочности при осевом сжатии заключается в определении разрушающей (наибольшей) нагрузки специально подготовленных образцов с одновременной записью диаграммы «нагрузка-

перемещение», испытания проводят с постепенным наращиванием нагрузки до разрушения материала.

Испытания могут проводиться в воздушной среде при нормальной (от 15 до 30 °С), пониженной (минус 60 °С) и повышенной (до плюс 600 °С) температурах.

Для определения прочности при сжатии при нагреве, образцы перед проведением испытания нагреваются в высокотемпературной печи с выдержкой в зависимости от скорости прогрева материала.

Предел прочности при сжатии σ_i кгс/мм², i –того образца определяют по формуле:

$$\sigma_i = \frac{P_i}{S_i}, \quad (2.15)$$

где P_i - разрушающая (наибольшая) нагрузка i –того образца, кгс;

S_i – площадь начального сечения i –того образца, мм².

Вычисляют среднее арифметическое значение предела прочности при осевом сжатии $\bar{\sigma}_i$ по формуле:

$$\bar{\sigma}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sigma_i, \quad (2.16)$$

где n – число испытанных образцов в партии;

i – порядковый номер образца в партии.

Испытания по определению прочности при осевом сжатии проводили на универсальной электромеханической испытательной машине LFM-50.

2.6.3. Прочность при межслоевом сдвиге образцов композиционного материала

В ходе выполнения работ была разработана методика по определению прочности при межслоевом сдвиге композиционных материалов в широком температурном диапазоне. В основу методики был взят стандарт ASTM C1292-10 [67].

Испытания могут проводиться в воздушной среде при нормальной (от 15

до 30 °С), пониженной (минус 60 °С) и повышенной (до плюс 600 °С) температурах.

Прочность при межслоевом сдвиге определяют методом испытания образца с двойным надрезом. Образец с двойным надрезом равномерной ширины нагружают сжимающей нагрузкой до разрушения между двумя надрезами, выполненными в половину толщины и расположенными на заданном расстоянии от противоположных торцов. Схема проведения испытаний представлена на Рисунке 2.4.



Рисунок 2.4.

Схема испытания на сжатие образца с двойным надрезом

Для определения прочности при межслоевом сдвиге при повышенных/пониженных температурах образец помещают в климатическую камеру, при достижении температуры внутри пространства климатической камеры до заданной, образец выдерживают до полного его прогрева. При необходимости, определения времени полного прогрева образца производится экспериментально на макетном образце с установленными в нем термопарами.

При проведении испытаний образец нагружают с заданной скоростью вплоть до его разрушения.

Прочность при межслоевом сдвиге определяется i -того образца при разрушающей нагрузке определяют по формуле:

$$\tau_i = \frac{P_i}{b_i h_i}, \quad (2.17)$$

где P_i – разрушающая (максимальная) нагрузка i -го образца, Н;

b_i – ширина i -го образца, мм;

h_i – расстояние между надрезами i -го образца, мм.

Вычисляют среднее арифметическое значение межслоевой прочности при сдвиге по формуле:

$$\bar{\tau}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \tau_i, \quad (2.18)$$

где n – число испытанных образцов в партии;

i – порядковый номер образца в партии.

Испытания по определению прочности при межслоевом сдвиге проводили на универсальной электромеханической испытательной машине LFM-50.

2.7. Определение диэлектрических характеристик материала

Для определения диэлектрических характеристик материалов используется резонансный метод измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) на фиксированной частоте в диапазоне от 9 до 10^{10} Гц при квазистационарном нагреве со скоростью не более 20 °С/мин.

Измерение ϵ и $\text{tg} \delta$ выполняют методом вариации длины резонатора. Метод определения ϵ основан на измерении разности резонансных длин резонатора до и после помещения в резонатор образца диэлектрика при фиксированной частоте измерения. Метод определения $\text{tg} \delta$ основан на измерении изменения интенсивности электромагнитных колебаний при помещении в резонатор образца диэлектрика.

В качестве измерительного резонатора используется круглый цилиндрический резонатор с электромагнитными колебаниями типа H_{01n} (где n – число полуволн полной длины резонатора на частоте измерения).

Диэлектрическая проницаемость (ε_i) исследуемого образца относительно вакуума находится в результате косвенных измерений и рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon_i = \left(\frac{c}{2\pi f_0}\right)^2 \left[\left(\frac{x}{t}\right)^2 + \left(\frac{v_{11}}{a}\right)^2\right], \quad (2.19)$$

где c – скорость света в вакууме;

f_0 – резонансная частота, Гц;

t – толщина образца, мм;

$v_{11} = 3,831706$ – первый корень функции Бесселя;

$a = \frac{D}{2}$ – радиус резонатора, мм;

x – безразмерная величина, определяемая из уравнения (2.20).

$$\frac{tgx}{x} = \frac{tg[h_2(\Delta L + l)]}{h_2 l}, \quad (2.20)$$

где $h_2 = 2\pi \sqrt{\left(\frac{f_0}{c}\right)^2 \varepsilon_2 - \left(\frac{v_{11}}{\pi D}\right)^2}$ – фазовая постоянная в резонаторе без образца, мм^{-1} ;

ε_2 – диэлектрическая проницаемость среды, заполняющей резонатор;

ΔL – перемещение поршня, необходимое для восстановления резонансной частоты после помещения в резонатор образца, мм;

l – толщина образца.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) исследуемого образца рассчитывается по следующей формуле:

$$tg\delta = K_{1E}^{-1} \left(\frac{1}{Q_{0\varepsilon}} - \frac{\eta}{Q_{00}}\right), \quad (2.21)$$

где K_{1E}^{-1} – коэффициент заполнения резонатора, который равен отношению электрической энергии в исследуемом образце к полной энергии резонатора с образцом;

$Q_{0\varepsilon}, Q_{00}$ – собственная добротность резонатора с и без исследуемого образца;

η – параметр, который учитывает изменение оптических потерь в стенках резонатора после введения исследуемого образца.

2.8. Определение теплофизических характеристик

2.8.1. Определение удельной теплоемкости

Методика испытаний по определению термодинамических характеристик (теплоты и температуры фазовых переходов, удельной теплоемкости при постоянном давлении) разработана в соответствии с ГОСТ Р 56754-2015 [68].

Для определения удельной теплоемкости использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Схема прибора ДСК представлена на Рисунке 2.1.

Удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p – это количество теплоты, поглощаемое единицей массы материала при нагревании на 1К при постоянном давлении. Удельную теплоемкость c_p , Дж/(г×К), вычисляют по формуле:

$$c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p, \quad (2.22)$$

где C_p – теплоемкость образца, Дж/К;

m – масса образца, г;

dQ – количество теплоты, необходимое для повышения температуры образца массой m на dT ; при постоянном давлении, Дж.

Выражение (2.22) справедливо, если все подводимое к образцу тепло расходуется на изменение его температуры. В температурном диапазоне, в котором вещество претерпевает фазовый переход первого рода (изменение агрегатного состояния), часть тепла поглощается им без изменения температуры. Поэтому удельную теплоемкость определяют вне температурных диапазонов фазовых переходов первого рода.

Из метода ДСК [68] с учетом (2.22) следует равенство:

$$\frac{m^{sp} c_p^{sp}}{m^{cal} c_p^{cal}} = \frac{P_{\text{опыт с обр}} - P_{\text{холост хода}}}{P_{\text{калибр опыт}} - P_{\text{холост хода}}}, \quad (2.23)$$

где P – тепловой поток ($\frac{dQ}{dt}$) – количество теплоты, переданное образцу за промежуток времени dt , Дж/с.

Верхние индексы sp и cal обозначают исследуемый образец и стандартный (калибровочный) образец соответственно (Рисунок 2.5).

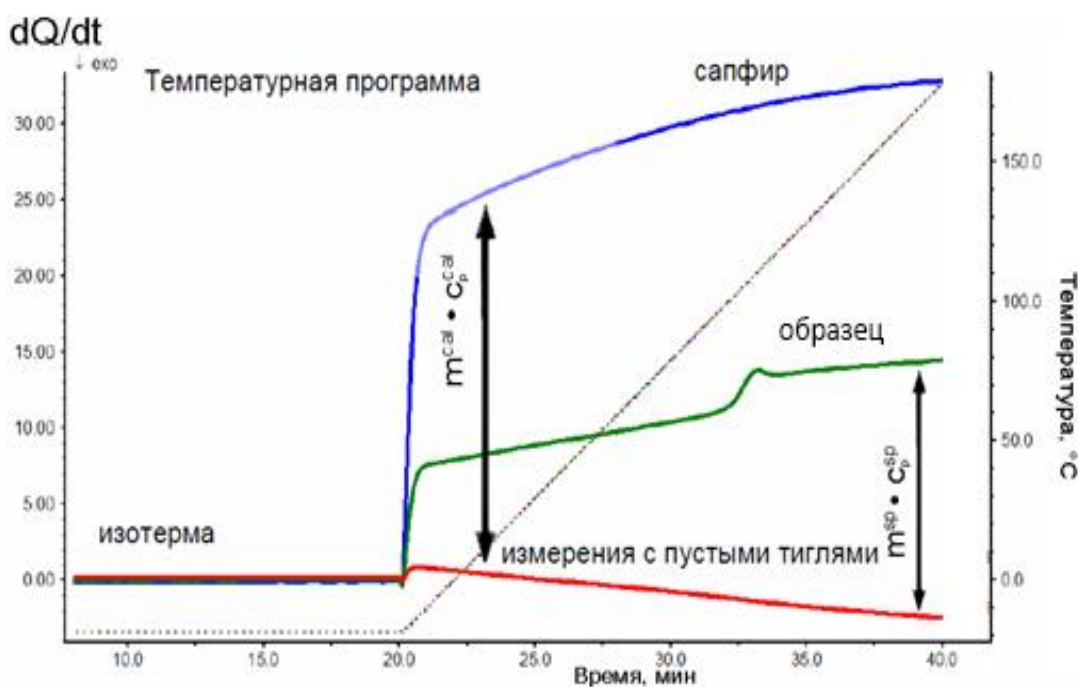


Рисунок 2.5.

Схематическое изображение типичных кривых ДСК для измерения удельной теплоемкости после коррекции базовой линии

Значения удельной теплоемкости и масса стандартного (калибровочного) образца c_p^{cal} и m^{cal} , а также масса исследуемого образца m^{sp} известны, после измерения значений $P_{\text{опыт с обр}}$, $P_{\text{калибр опыт}}$ и $P_{\text{холост хода}}$, значение c_p^{sp} вычисляется по формуле:

$$c_p^{sp} = c_p^{cal} \frac{(P_{\text{опыт с обр}} - P_{\text{холост хода}}) m^{cal}}{(P_{\text{калибр обр}} - P_{\text{холост хода}}) m^{sp}}. \quad (2.24)$$

Испытания по определению удельной теплоемкости методом ДСК проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1, массу образцов определяли на электронных лабораторных весах MB 210A.

2.8.2. Определение коэффициента температуропроводности и теплопроводности

Методика по определению коэффициентов температуропроводности и теплопроводности методом лазерной вспышки разработана в соответствии с ГОСТ Р 57943-2017 [69].

Сущность метода исследования заключается в нагреве одной стороны плоского образца импульсов (вспышкой) лазерного излучения. Повышение температуры ΔT на противоположной стороне (задней поверхности) образца регистрируется как функция времени $f(t)$. Толщину образцов для исследований подбирают так, чтобы длительность импульса лазера не превышала $0,01t_{1/2}$.

Коэффициент температуропроводности $\alpha(T)$, $\text{м}^2/\text{с}$ материала для адиабатических условий нагрева (при постоянном давлении и температуре окружающей среды) определяют по формуле:

$$\alpha(T) = \frac{13.88 l^2}{t_{1/2}} 10^{-6}, \quad (2.25)$$

где l – толщина образца, м;

$t_{1/2}$ – время достижения 50% от максимальной температуры задней поверхности образца после воздействия лазерных импульсов, с (Рисунок 2.6)

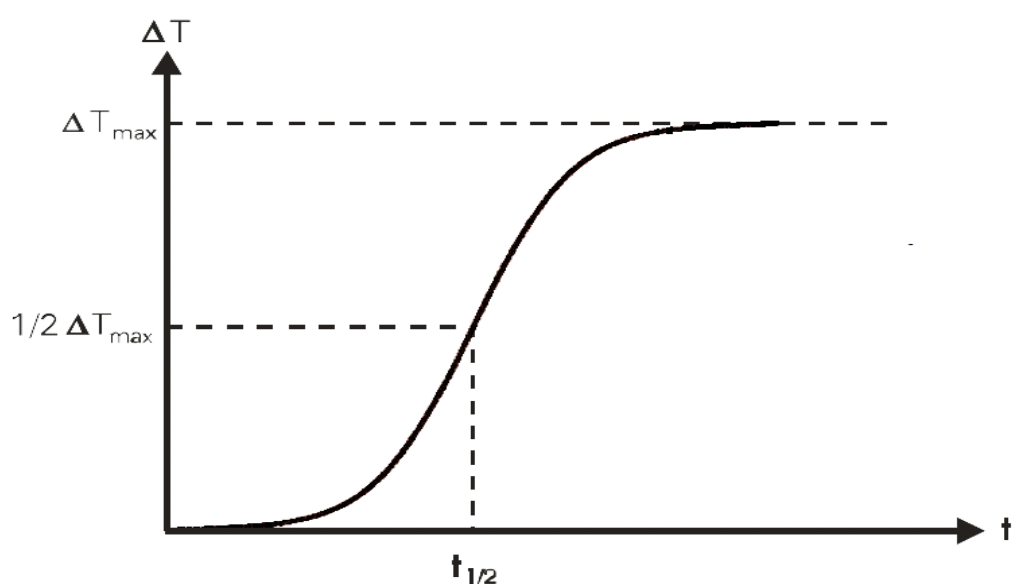


Рисунок 2.6.

Примерный вид термограмм $\Delta T = f(t)$

Метод лазерной вспышки позволяет определять коэффициент теплопроводности $\lambda(T)$, Вт/(мК) при заданной температуре, который рассчитывается по известным теплофизическим характеристикам материала:

$$\lambda(T) = \alpha(T)C_p(T)\rho, \quad (2.26)$$

где $\lambda(T)$ – коэффициент теплопроводности материала, Вт/(мК);

$\alpha(T)$ – коэффициент температуропроводности материала м²/с;

$C_p(T)$ – удельная теплоемкость материала, кДж/(кгК);

ρ - плотность материала, кг/м³.

Для материалов, термический коэффициент объемного расширения которых превышает 15×10^{-6} следует учитывать изменение ρ с температурой в зависимости от коэффициента расширения материала.

В материалах, которые являются прозрачными для лазерного излучения при используемой длине волны (1064 нм), на образец наносят соответствующее покрытие (например, графитовое) для предотвращения проникновения лазерного луча внутрь образца. Влияние наносимого покрытия на теплопередачу внутри образца должно быть незначительно, а общая толщина покрытия должна быть такой, чтобы его вклад в общее время нагрева образца не превышал $0,02t_{1/2}$. Обе стороны образца могут быть покрыты тонким непрозрачным черным слоем, что будет способствовать как оптимизации поглощения импульса энергии, так и испусканию теплового излучения.

Испытания по определению коэффициента температуропроводности проводили на измерителе теплофизических параметров твердых тел LFA 457.

2.9. Выводы по Главе 2

1. Синхронный термический анализа, качественный рентгенофазовый анализ, микроструктурный и рентгеноструктурный микроанализ компонентов КМ (связующего) и материала в целом позволяют оценить происходящие в них процессы, а также определить элементные составы и их распределение в связующем и материале.

2. Методы исследования прочностных (изгиб, сжатие), структурных, диэлектрических и теплофизических характеристик позволяют определить свойства КМ и оценить возможность его применения в конструкциях элементов ЛА в определенных условиях эксплуатации.

3. Разработана методика по определению среднего температурного коэффициента линейного расширения (относительного удлинения) перпендикулярно армирующим слоям КМ в широком температурном диапазоне.

4. Разработана методика по определению прочности при межслоевом сдвиге КМ в широком температурном диапазоне (от минус 60 до плюс 600 °С) методом испытания образца с двойным надрезом, который нагружают с заданной скоростью вплоть до разрушения.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МНОГОСЛОЙНОГО ТЕРМОСТОЙКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМОХРОМФОСФАТНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

В Главе 3 приведены результаты микроструктурных исследований алюмохромфосфатного связующего и композиционного материала на его основе с разными температурами термообработки, результаты исследований необратимого термического расширения композиционного материала перпендикулярно армирующим слоям в широком температурном диапазоне.

Описана разработка термостойкого многослойного радиопрозрачного композиционного материала с регулируемым анизотропных термическим расширением, проведены исследования физико-технических характеристик материала. Показано влияние микроструктурных изменений, происходящих в композиционном материале при увеличении режима термообработки на изменение физико-механических характеристик.

3.1. Выбор композиционного материала для применения в конструкциях высоконагруженных головных элементах современных ЛА

С увеличением скоростей и маневренности современных летательных аппаратов (ЛА) увеличиваются и тепловые нагрузки, приходящиеся на головные элементы ЛА (свыше 1000 °С). Головные элементы для таких ЛА изготавливают из керамических материалов. Набегающий аэродинамический поток приводит к значительному прогреву керамической оболочки и, соответственно, антенному оборудованию под ней, и создает силовые нагрузки, действующие на узел крепления элемента ЛА с корпусом. Из-за различного ТКЛР керамического материала и металла в местах их соединения возникают высокие напряжения, которые, в свою очередь, приводят к разрушению керамической оболочки в процессе эксплуатации.

Одной из эффективных мер по снижению теплового состояния на антенном оборудовании и обеспечение работоспособности головного элемента в конструкциях перспективных ЛА является использование радиопрозрачных теплозащитных экранов и вставок [70, 71].

В качестве материала для изготовления теплозащитных экранов для перспективных элементов ЛА целесообразно рассматривать термостойкие КМ на основе неорганических связующих. Применение КМ является перспективным в связи с возможностью комбинирования слоев материала в зависимости от необходимых задач для конкретного элемента ЛА. Использование термостойких КМ в качестве промежуточного слоя между материалом шпангоута и керамической оболочкой будет способствовать снижению скорости прогрева материала шпангоута, что значительно увеличит надежность и температурные диапазоны эксплуатации узлов соединения радиопрозрачного обтекателя и перспективных ЛА в целом [71].

Исходя из данных литературного обзора в настоящее время разработаны термостойкие КМ на основе неорганических (фосфатных) связующих и текстурированных наполнителей: материалы типа «СТАФ» (ГНЦ РФ «ВИАМ»), ХАФСкв (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»), МСП-К (АО «Композит») и другие. Работоспособность материалов до 800 °С длительно, до 1200 °С кратковременно.

По комплексу физико-технических свойств (высокие прочностные характеристики, метод формования, позволяющий получать изделия типа тел вращения) для изготовления теплозащитных экранов для головных элементов высоконагруженных перспективных ЛА был выбран материал ХАФСкв разработки АО ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина» [72].

Материал ХАФСкв изготавливается на основе алюмохромфосфатного связующего Фоскон-351 (ТУ 2149-150-10964029-01) и кварцевой ткани ТС 8/3К-ТО (ТУ6-48-112-94). Кварцевую ткань аппретируют 5-15 % спирто-ацетоновым раствором кремнийорганической смолы КМ-9К (ТУ 6-05-10120-83). Изготовление материала производится методом мокрой

выкладки заготовок ткани с нанесенным алюмохромфосфатным связующим с добавлением микрошлифпорошка из белого электрокорунда в соотношении 65 и 35% соответственно, с последующим проведением режима вакуумного формования с максимальной температурой 160 °С. После проведения режима формования, заготовка материала подвергается термообработке до максимальной температуры 350 °С (материал ХАФСкв).

Физико-технические свойства материала ХАФСкв представлены в Таблице 4.

Таблица 4.

Физико-технические свойства материала ХАФСкв

№ п.п.	Наименование показателя	Температура испытаний, °С	Значение показателя	
			по основе	по утку
1	Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	20	93±12	52±11
		600	37±3	30±5
		800	37±7	21±2
2	Предел прочности при сжатии, кгс/мм ²	20	67±5	27±3
		250	84±5	34±5
		500	67±9	36±4
		600	58±7	33±4
3	Коэффициент температуропроводности ×10 ⁶ м ² /с	20	0,36±0,13	
		200	0,32±0,11	
		400	0,29±0,10	
		600	0,28±0,10	
		800	0,27±0,10	
4	Удельная теплоемкость ×10 ³ Дж/(кг×К)	20	0,74±0,07	
		200	0,98±0,10	
		400	1,11±0,11	
		600	1,16±0,12	
		800	1,17±0,12	
5	Коэффициент теплопроводности Вт/(м×К)	20	0,43±0,09	
		200	0,45±0,09	
		400	0,47±0,09	
		600	0,48±0,10	
		800	0,49±0,10	
6	Плотность, г/см ³	20	1,58 – 1,64	
7	Пористость, %	20	31 – 35	
8	Водопоглощение, %	20	19 -22	
9	Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ¹⁰ Гц	20	3,2 – 3,3	
10	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ¹⁰ Гц, tg δ×10 ⁴	20	70	

В процессе опытно-конструкторских разработок радиопрозрачных обтекателей для перспективных ЛА на наземных испытаниях, имитирующих режим высокоскоростного нагрева при эксплуатации происходили разрушения керамических элементов радиопрозрачных обтекателей, вызванные распором конструкции соединения из-за теплового расширения теплозащитного экрана.

В литературных источниках в качестве характеристики теплового расширения композиционных материалов указано изменение длины образцов.

При исследовании причин разрушения макета РПО был разработан метод исследования оценки относительного удлинения композиционного материала перпендикулярно армирующим слоям.

Суть метода заключается в определении температурной зависимости геометрических размеров образца в исследуемом температурном диапазоне на автоматическом горизонтальном дилатометре с регистрацией увеличения размеров при непрерывном изменении температуры с заданной скоростью нагрева. Метод исследования позволил обнаружить факт резкого увеличения геометрических размеров перпендикулярно армирующим слоям материала ХАФСкв при нагреве выше температуры термообработки материала (Рисунок 3.1).

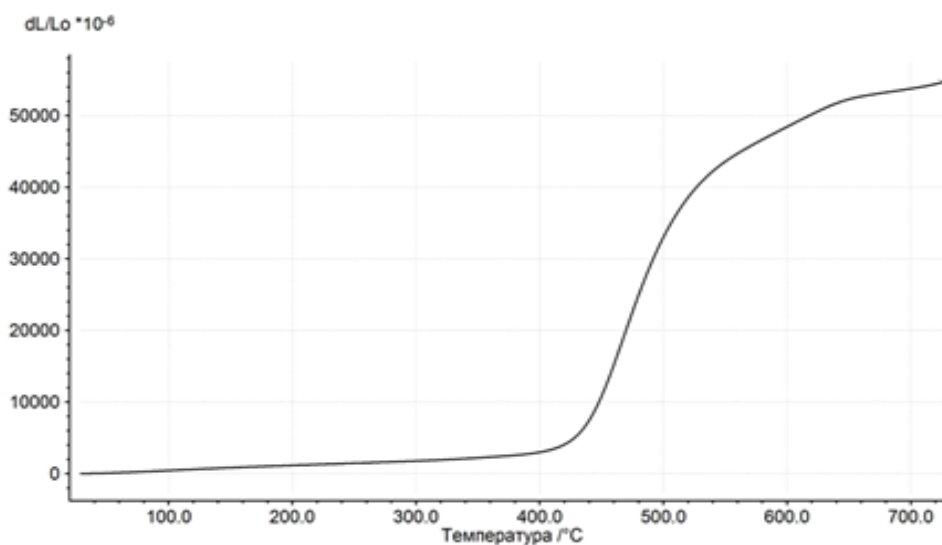


Рисунок 3.1.

График зависимости относительного удлинения материала ХАФСкв перпендикулярно армирующим слоям от температуры испытаний

Данный факт ставит под сомнение возможность использования стандартных решений и применения металлических материалов (сплавов) и КМ в конструкциях соединений головных элементов для перспективных ЛА.

3.2. Исследование свойств алюмохромфосфатного связующего и композиционных материалов на его основе, оптимизация термических характеристик

Для определения причин резкого увеличения относительного удлинения образцов материала ХАФСкв при нагреве выше температуры термообработки были проведены исследования алюмохромфосфатного связующего и материала на его основе с разными наполнителями и различными максимальными температурами термообработки.

На Рисунке 3.2 совмещены кривые ДСК и ТГА алюмохромфосфатного связующего Фоскон-351 с электрокорундом (далее АХФС) и график относительного удлинения материала ХАФСкв перпендикулярно армирующим слоям. Начало расширения материала перпендикулярно армирующим слоям соотносится с началом потери массы образцов связующего при нагреве, сопровождающейся эндотермическим эффектом в температурном диапазоне.

Составной образец, состоящий из нескольких образцов материала ХАФСкв размерами $(4\pm 1)\times(4\pm 1)$ мм нагревали 2 раза подряд со скоростью 3К/мин до 500 °С.

В процессе первого нагрева была проведена выдержка при температуре 350 °С в течение 2 часов. Как видно, из результатов исследований (Рисунок 3.3) образец материала ХАФСкв при первичном нагреве до 500 °С увеличивается в размерах на ~7%. Эти процессы являются необратимыми, о чем свидетельствует практически полное отсутствие уменьшения размеров образца при охлаждении. При повторном нагреве этого же образца увеличения геометрических размеров не происходит (совпадение кривых 4 и 5).

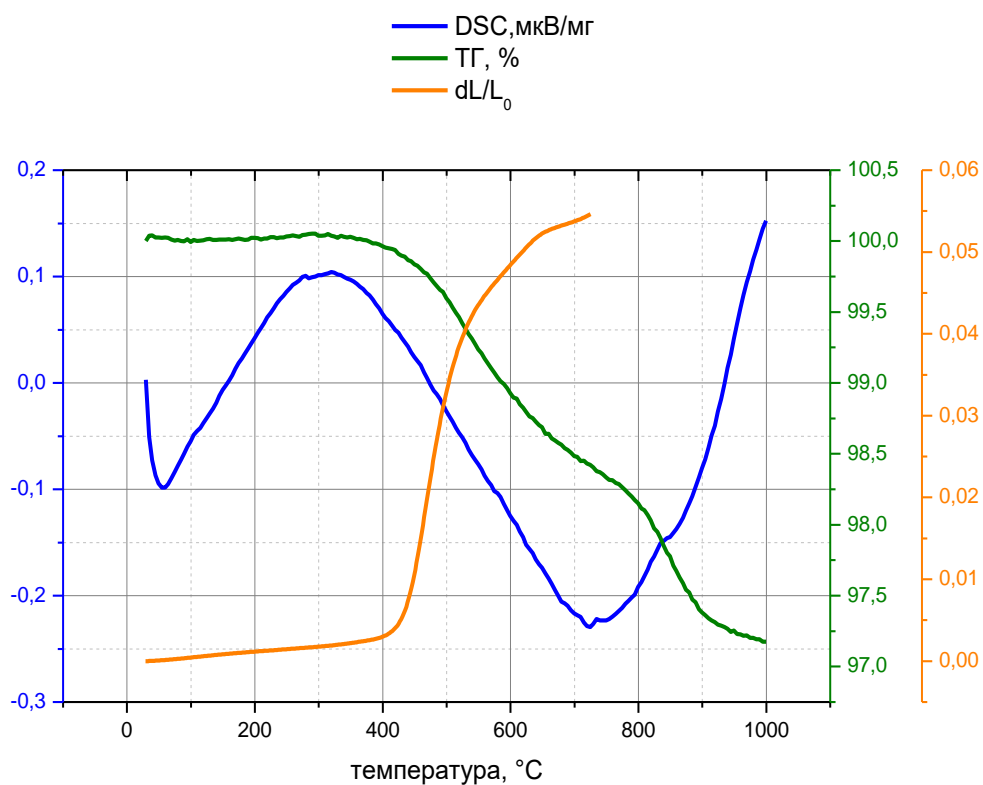


Рисунок 3.2.

Сопоставление кривых ДСК, ТГА АХФС и относительного удлинения образцов ХАФСкв перпендикулярно армирующим слоям [72]

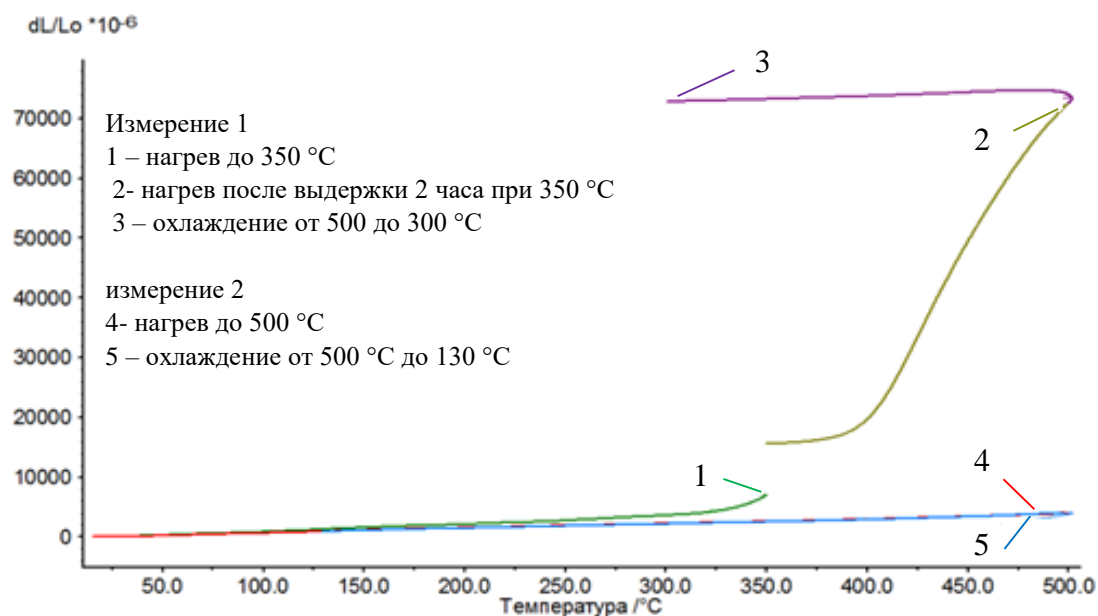


Рисунок 3.3.

Относительное удлинение образца материала ХАФСкв при нагреве и охлаждении в результате первичного и повторного нагрева

Проведены исследования образцов связующего АХФС, с разными режимами термообработки.

На рентгенограммах образцов (Рисунок 3.4, Таблица 5) наблюдаются рефлексы, отвечающие за электрокорунд, малое количество фосфата алюминия и кристаллогидрат фазы $(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.79}$. Фаза кристаллогидрата присутствует до температуры 700 °С и полностью исчезает при температуре 900 °С.

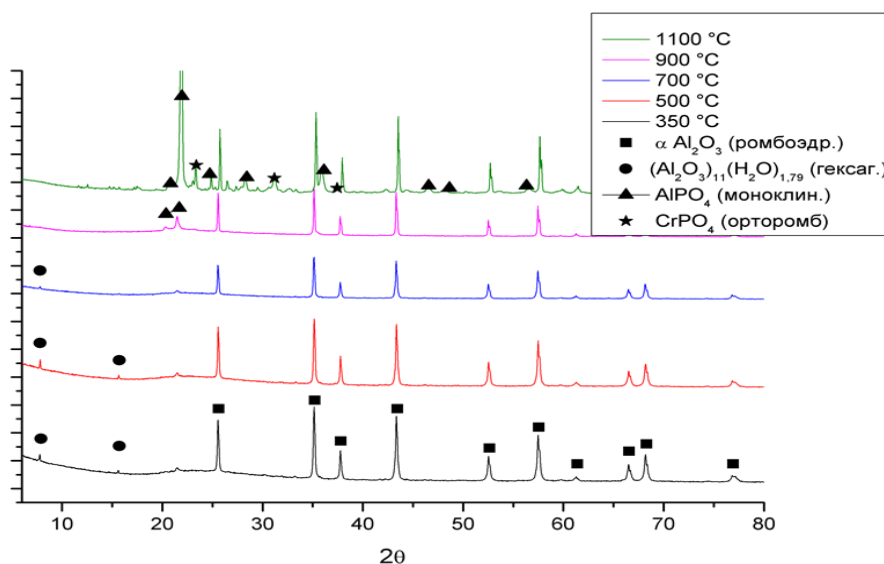


Рисунок 3.4.

Рентгенограммы образцов связующего АХФС, термообработанных при разных температурах

Таблица 5.

Основные фазы связующего АХФС

Температура термообработки	Основные фазы
350 °С	αAl_2O_3 ромбоэдр, алюмооксигидрат $(Al_2O_3)_{11} \cdot (H_2O)_{1.79}$, $AlPO_4$ монокл.
500 °С	αAl_2O_3 ромбоэдр, алюмооксигидрат $(Al_2O_3)_{11} \cdot (H_2O)_{1.79}$, $AlPO_4$ монокл..
700 °С	αAl_2O_3 ромбоэдр, алюмооксигидрат $(Al_2O_3)_{11} \cdot (H_2O)_{1.79}$, $AlPO_4$ монокл.
900 °С	αAl_2O_3 ромбоэдр, рост фазы $AlPO_4$ монокл.
1100 °С	αAl_2O_3 ромбоэдр, рост фазы $AlPO_4$ монокл., $SrPO_4$ орторомб.

Из результатов структурного и фазового анализа связующего АХФС следует, что в температурном диапазоне выше температуры термообработки (350 °С) происходит выход из материала связующего связанной воды (дегидратация), что подтверждается данными ИК-спектроскопии (уменьшение интенсивности пиков в диапазоне 3600 – 3090 см⁻¹, ответственных за связанную воду, при увеличении температуры термообработки) и РФА (исчезновение фазы алюмооксигидрата (Al₂O₃)₁₁(H₂O)_{1.79} при повышении температуры термообработки). Расширение материала ХАФСкв может быть связано со структурными изменениями, происходящими в связующем, при выходе связанной воды [71], что описано в работе [23] и приведено в обзоре литературы в Главе 1.

На Рисунке 3.5 представлен результат термогравиметрического анализа (ТГА) образцов алюмохромфосфатного связующего с максимальной температурой термообработки 160 °С (вакуумное формование), 350 °С и 450 °С. Исследования проводились в температурном диапазоне от 20 до 1000 °С в потоке воздуха со скоростью нагрева 2 °С/мин.

Образец АХФС с максимальной термообработкой 160 °С при нагреве до 1000 °С теряет до 20% массы, что свидетельствует о выходе воды, при этом резкая потеря массы начинается после нагрева выше 150-160 °С.

Для образца АХФС, термообработанного при температуре 450 °С, при повторном нагреве до температуры 450 °С при проведении исследования наблюдается потеря массы в 0,6 %, для образца АХФС с термообработкой при 350 °С при нагреве до температуры 450 °С - потеря массы составляет 1,3%. Остаточные массы при нагреве образцов АХФС до 1000 °С также показывают меньшую потерю для образца с термообработкой 450 °С (Рисунок 3.5).

Результаты качественного рентгенофазового анализа (РФА) АХФС, с максимальной температурой термообработки 160 °С (температура формования), 350 и 450 °С представлены в Таблице 6.

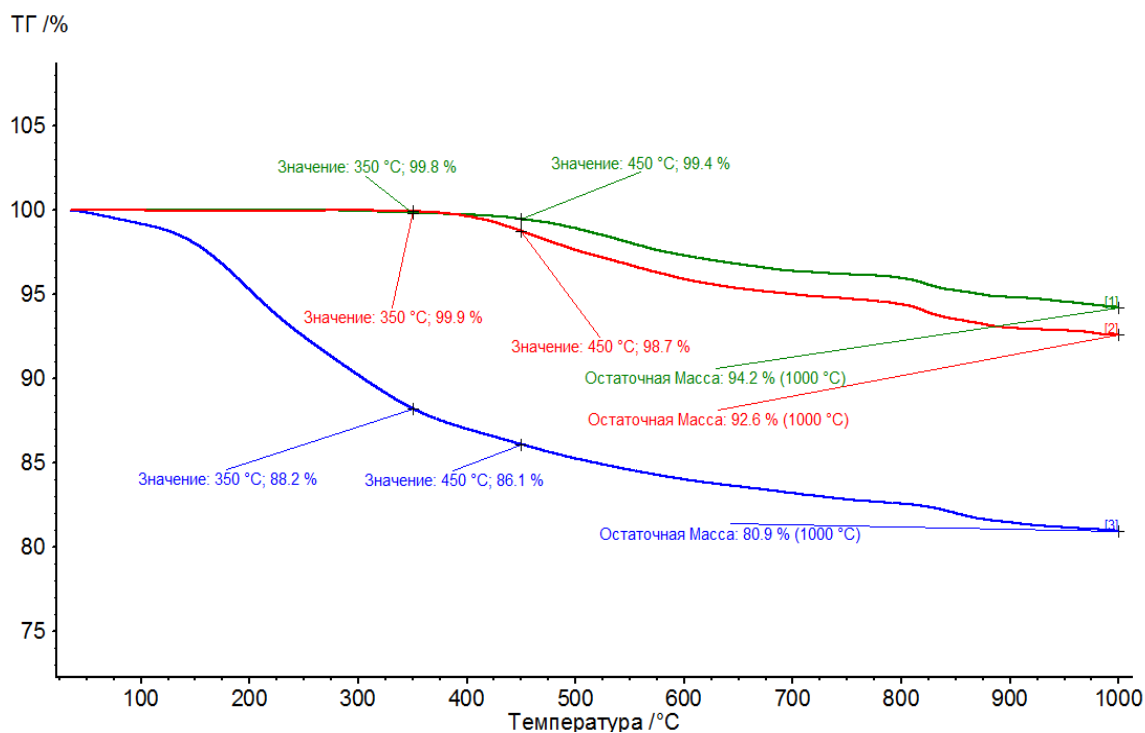


Рисунок 3.5.

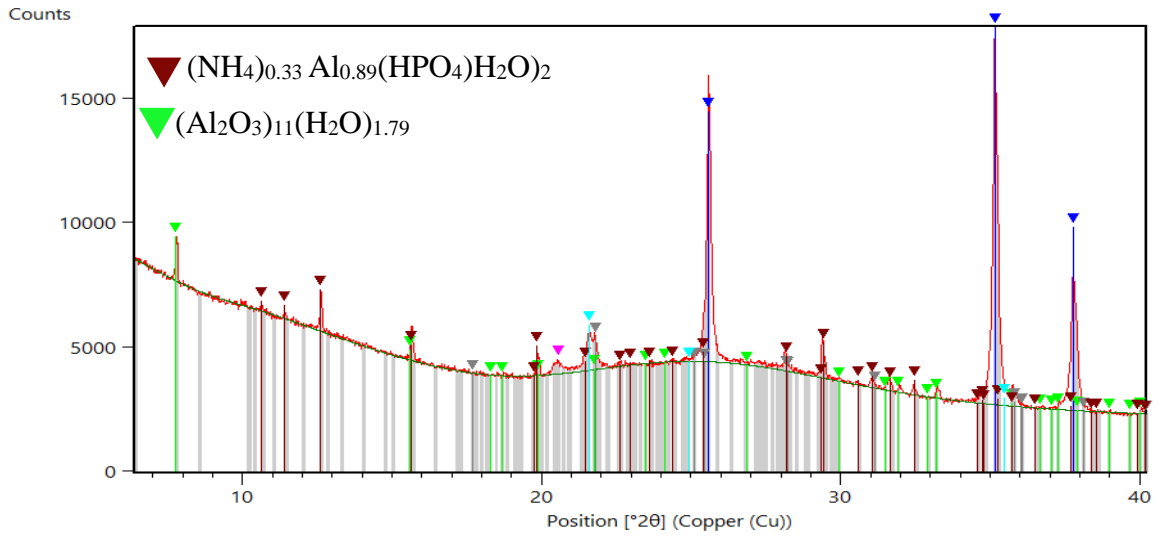
ТГА образцов АХФС с максимальной температурой термообработки 160 °С (синий), 350 °С (красный), 450 °С (зеленый)

Таблица 6.

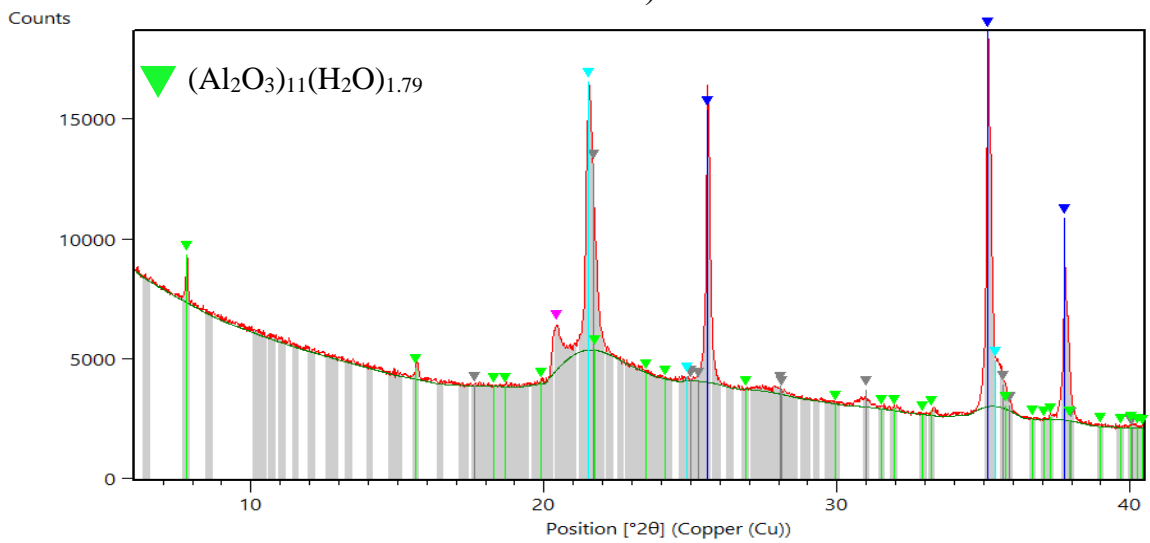
Содержание основных фаз в алюмохромфосфатном связующем

Фаза	Содержание, масс %		
	Образец АХФС (160 °С)	Образец АХФС (350 °С)	Образец АХФС (450 °С)
Al_2O_3	29,8	29,3	29,2
$(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.79}$	0,7	0,5	0,3
$(NH_4)_{0.33} Al_{0.89}(HPO_4)H_2O)_2$	1,6	-	-
$AlPO_4$ (орторомб)	0,3	3,0	2,9
$AlPO_4$ (куб)	0,1	1,5	1,5
$AlPO_4$ (трикл)	0,6	1,3	1,6
Аморфные фазы	66,9	64,4	64,3

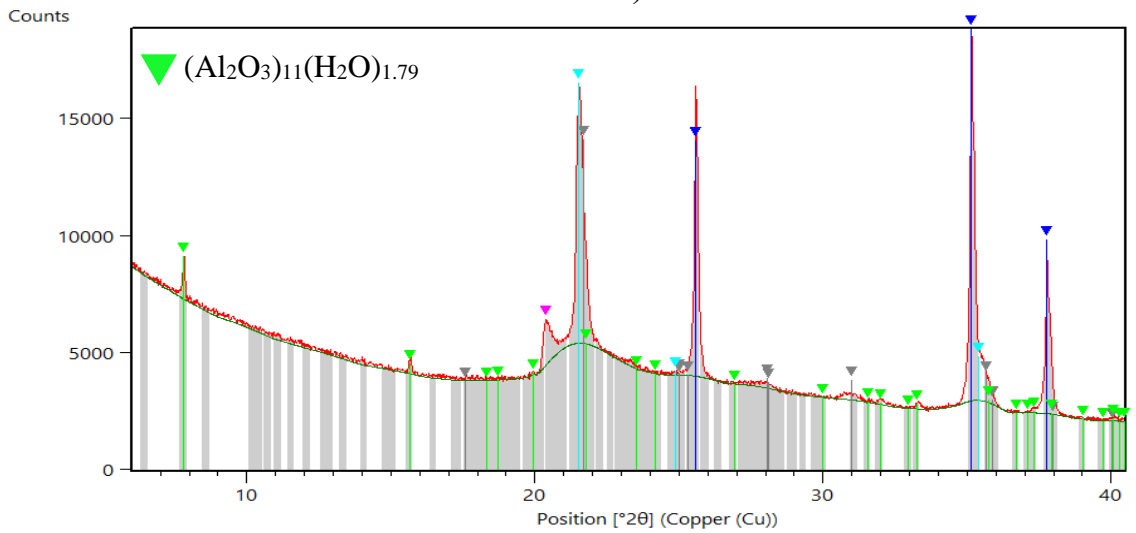
На рентгенограммах (Рисунок 3.6) синим цветом обозначен Al_2O_3 , зеленым $(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.79}$, коричневым $(NH_4)_{0.33} Al_{0.89}(HPO_4)H_2O)_2$ (гексагональный), серым- $AlPO_4$ (орторомбический), голубым - $AlPO_4$ (кубический), розовым - $AlPO_4$ (триклинный).



а)



б)



в)

Рисунок 3.6.

Рентгенограммы образцов АХФС с максимальными температурами термообработки: а - 160 °С, б – 350 °С, в – 450 °С

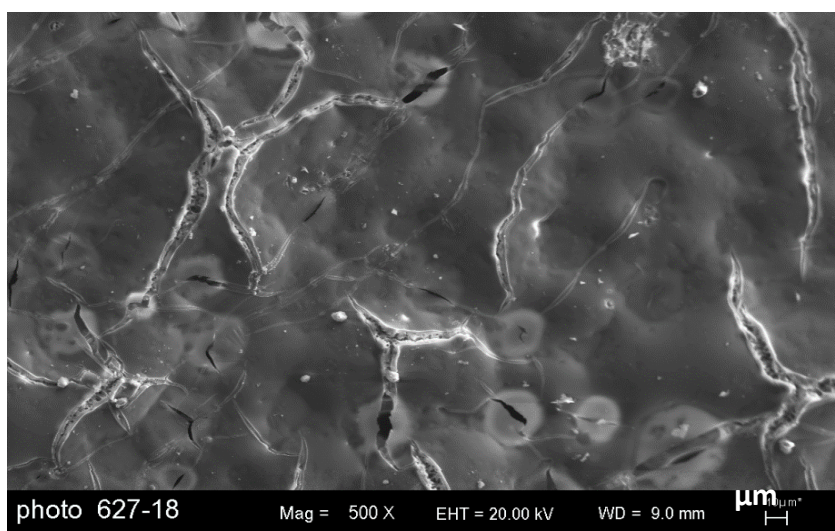
С увеличением температуры термообработки образцов АХФС происходит уменьшение содержания фазы $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.79}$, обусловленное удалением связанной воды; исчезновение фазы $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{Al}_{0.89}(\text{HPO}_4)\text{H}_2\text{O}$ с увеличением содержания AlPO_4 с триклинной, кубической и орторомбической кристаллическими решетками. При проведении режима термообработки $450\text{ }^\circ\text{C}$ происходит дальнейшее уменьшение фазы $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.79}$, а также рост фазы AlPO_4 с триклинной кристаллической решеткой, при этом количественное содержание фазы AlPO_4 с кубической и орторомбической кристаллической решеткой не изменяется.

Расширение композиционного материала на основе неорганического алюмохромфосфатного связующего выше его максимальной температуры термообработки связано с выходом реакционно связанной воды.

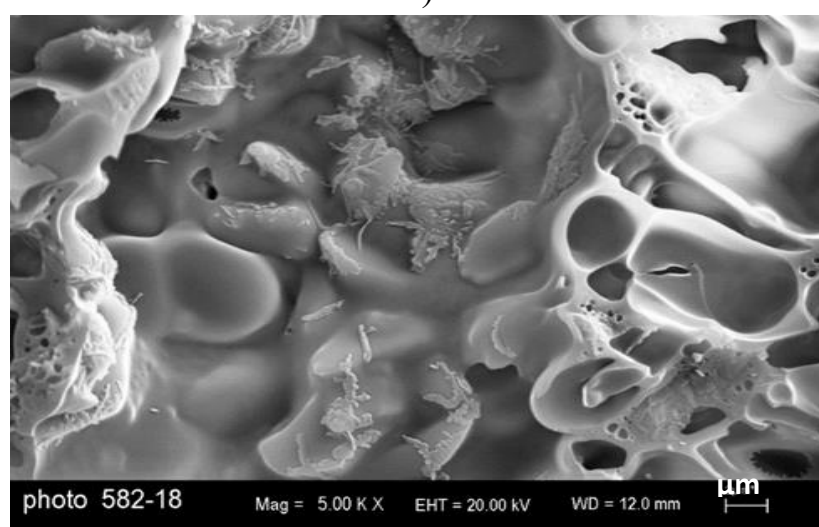
Проведен микроструктурный и рентгеноструктурный микроанализ образцов АХФС с максимальной температурой термообработки 350 и $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 3.7, 3.8). Микроструктура поверхности образцов АХФС аналогичная, неравномерная, имеет аморфподобную морфологию и содержит сетку микротрещин. При небольших увеличениях видны более плотные области неправильной формы, в которых располагаются округлые формы. Поверхностные и приповерхностные области образцов включают в себя основные элементы O, Al, P, Cr, примеси Fe и микропримеси Na, Mg, Si, S, K и Ti (молекулярные комплексы и соединения на основе этих элементов).

Микроструктура на сколе образцов АХФС ячеистая, с включениями зерен, которые имеют хорошо развитые грани. Стенки ячеек пористые, морфология пор сообщающаяся или закрытая.

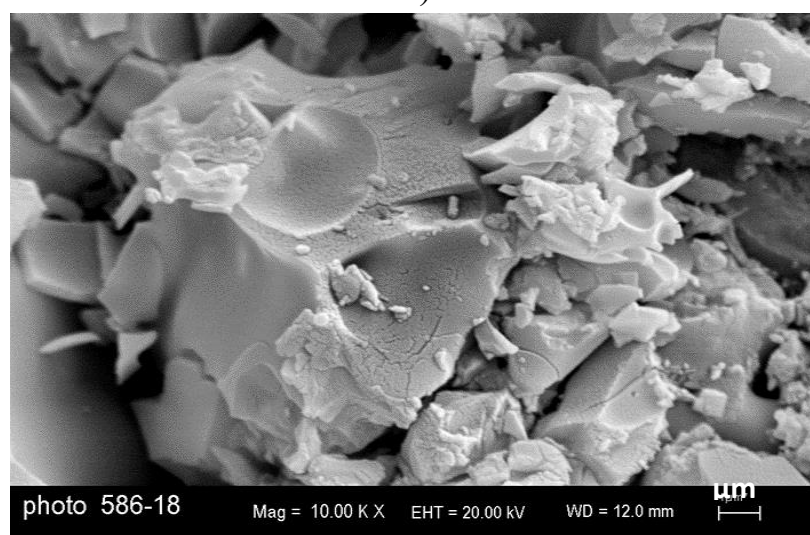
Определение элементного состава образцов АХФС с максимальной температурой термообработки 350 и $450\text{ }^\circ\text{C}$ показало неравномерность распределения соединений, содержащих основные элементы связующего по объему образца (поверхность, скол) у образцов с термообработкой $350\text{ }^\circ\text{C}$, распределение аналогичных соединений по объему образца после термообработки $450\text{ }^\circ\text{C}$ более равномерное (Таблица 7).



а)



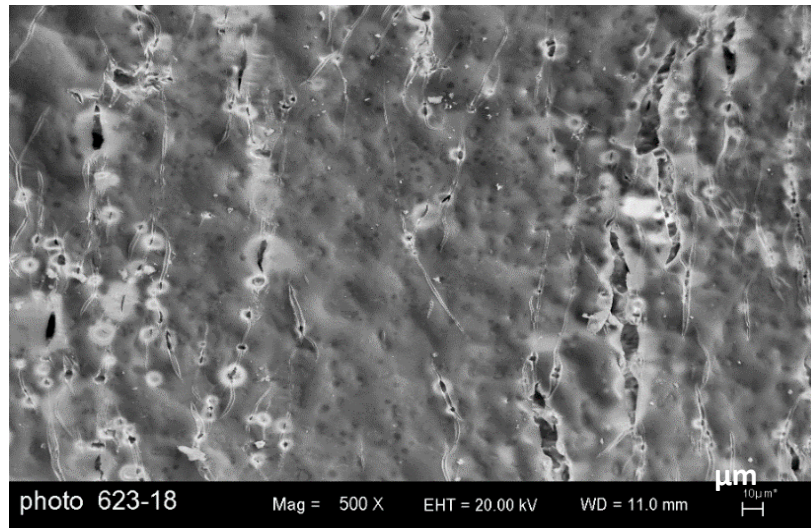
б)



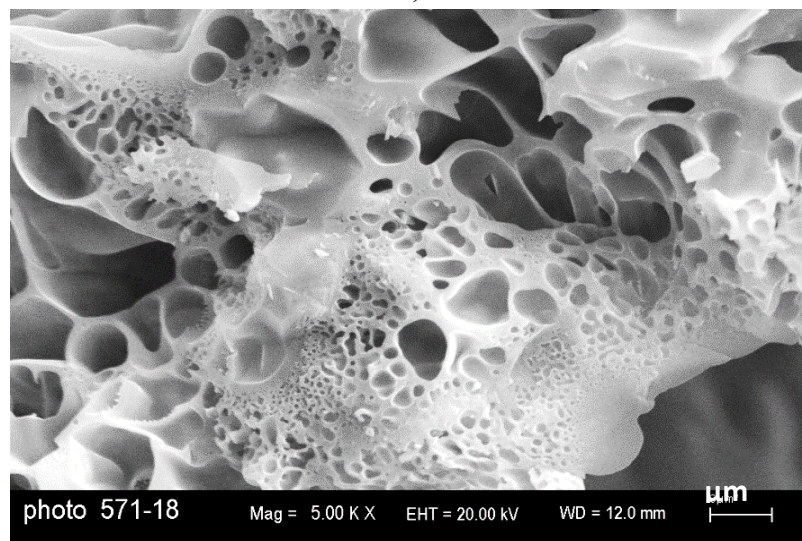
в)

Рисунок 3.7.

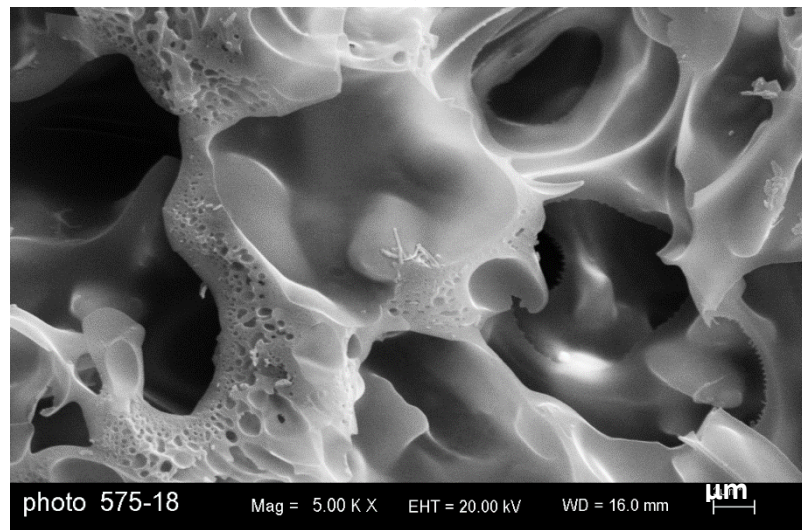
Микроструктура участков поверхности (а) и скола (б, в) образцов АХФС
после термообработки 350 °С



а)



б)



в)

Рисунок 3.8.

Микроструктура участков поверхности (а) и скола (б, в) образцов АХФС
после термообработки 450 °С

Элементный состав связующего АХФС

Образец АХФС	Элементный состав связующего АХФС, масс %										
	O	Al	P	Cr	Si	Na	Fe	Ti	K	Mg	S
350 °С (на поверхности)	35,35	13,18	28,16	4,22	0,19	0,42	0,97	0,25	0,49	0,31	0,50
350 °С (на сколе)	33,02	20,09	16,08	2,70	-	-	0,55	0,19	-	-	0,85
450 °С (на поверхности)	40,94	13,49	24,91	4,25	0,13	0,46	0,96	0,22	0,44	0,43	0,58
450 °С (на сколе)	43,99	15,58	22,49	3,27	-	0,43	0,96	0,18	-	0,29	1,00

На образце АХФС с термообработкой 350 °С (скол) выделено два фрагмента для определения элементного состава (Рисунок 3.9), результаты представлены в Таблице 8.

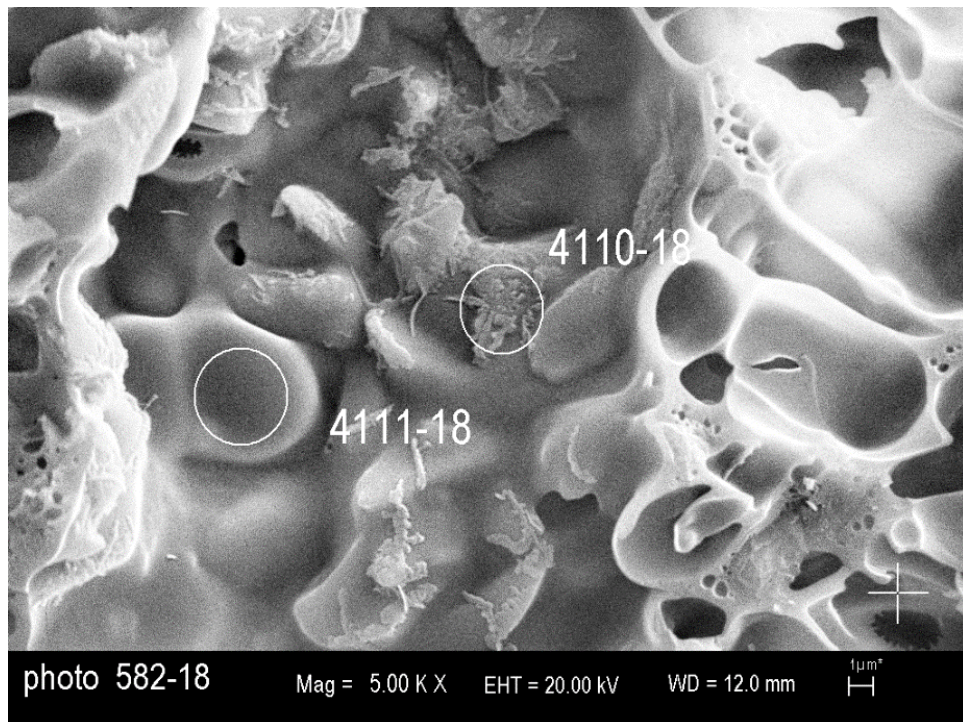


Рисунок 3.9.

Микроструктура участка образца АХФС с термообработкой 350 °С

Элементный состав фрагмента связующего

Фрагмент АХФС	образца	Элементный состав фрагмента связующего, масс. %						
		O	Al	P	Cr	S	Ti	Fe
4110-18		36,85	42,21	3,76	0,59	-	-	-
4111-18		38,39	21,75	19,37	3,97	3,63	0,29	1,09

По результатам определения элементного состава участка АХФС (Таблица 8) фрагмент 4110-18 является электрокорундом, добавляемым в АХФС в качестве наполнителя.

Из данных литературного обзора, в качестве наполнителя радиотехнического термостойкого КМ может быть применена многослойная кремнеземная ткань типа МКТ, термостойкость которой составляет 1000 °С. Фотографии ткани МКТ-2,5 и кварцевой ткани ТС-8/3К-ТО и сравнение их структур плетения приведены на Рисунке 3.10.

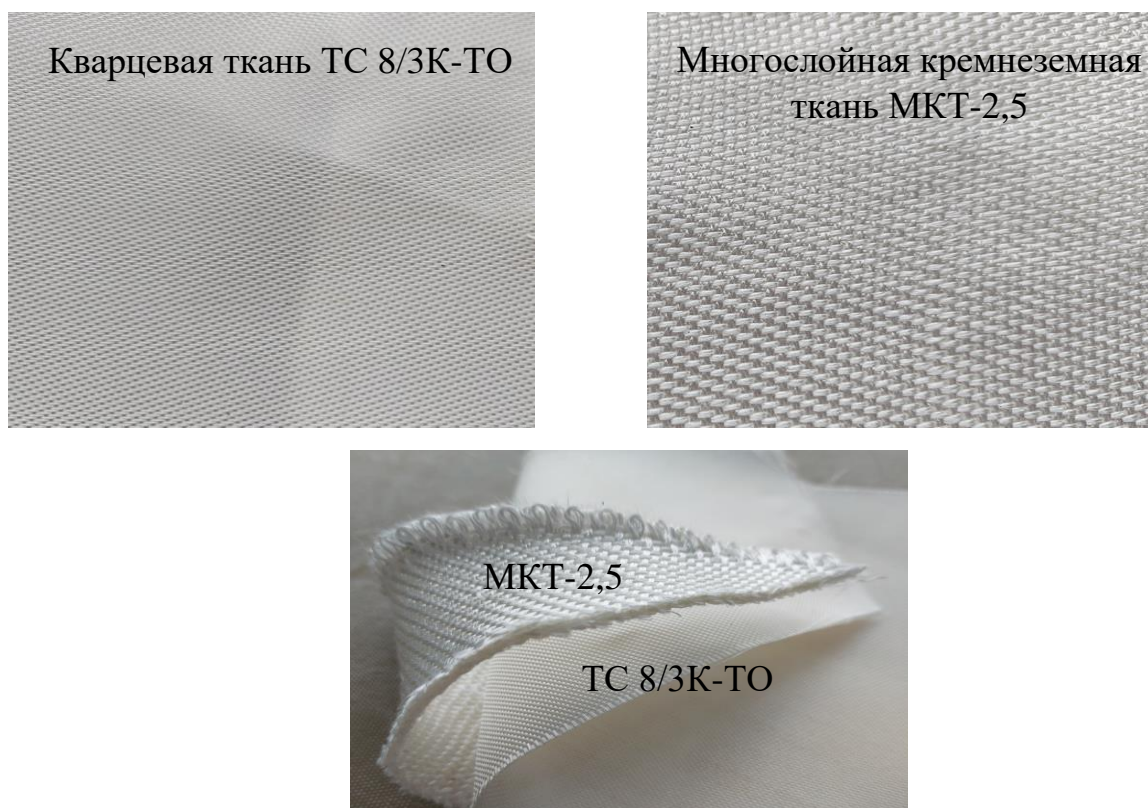


Рисунок 3.10.

Фотографии образцов кварцевой (ТС8/3К-ТО) и многослойной кремнеземной ткани (МКТ-2,5)

Схема объемно-пространственного плетения волокон в многослойной кремнеземной ткани представлена на Рисунке 3.11.

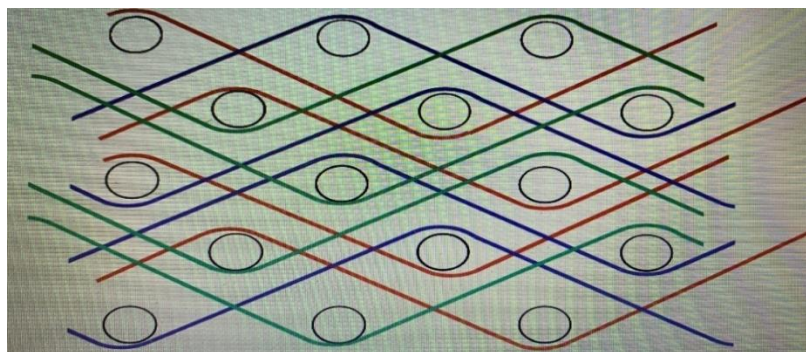


Рисунок 3.11.

Схема плетения ткани МКТ-2,5:

круги – волокна в направлении утка, линии – в направлении основы

Изготовление образцов композиционного материала на основе АХФС и многослойной кремнеземной ткани МКТ-2.5 (далее ХАФСмкт) (Рисунок 3.12) производили аналогично технологии изготовления материала ХАФСкв.



Рисунок 3.12.

Фотография образцов материала ХАФСмкт

Был проведен микроструктурный и рентгеноспектральный микроанализ образцов материала ХАФСкв и ХАФСмкт с температурами термообработки 350 и 450 °С.

Результаты микроструктурного и рентгеноструктурного микроанализа образцов материала ХАФСкв с максимальной температурой термообработки

350 и 450 °С представлены на Рисунке 3.13.

Микроструктура образцов состоит из волокнистых жгутов и связующего. В образце ХАФСкв с температурой термообработки 350 °С локализация Si в волоконных жгутах, распределение остальных элементов по объему образца достаточно равномерное. Для образца ХАФСкв с температурой термообработки 450 °С также характерно расположение Si в волоконных жгутах с локализацией соединений Al между волоконными жгутами.

Результаты определения элементного состава образцов материала ХАФСкв с температурой термообработки 350 и 450 °С представлены в Таблице 9.

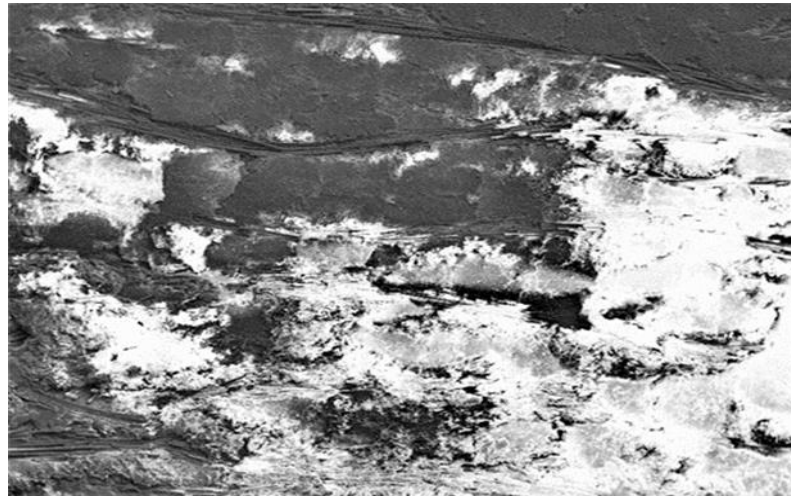
Таблица 9.

Элементный состав образцов материала ХАФСкв

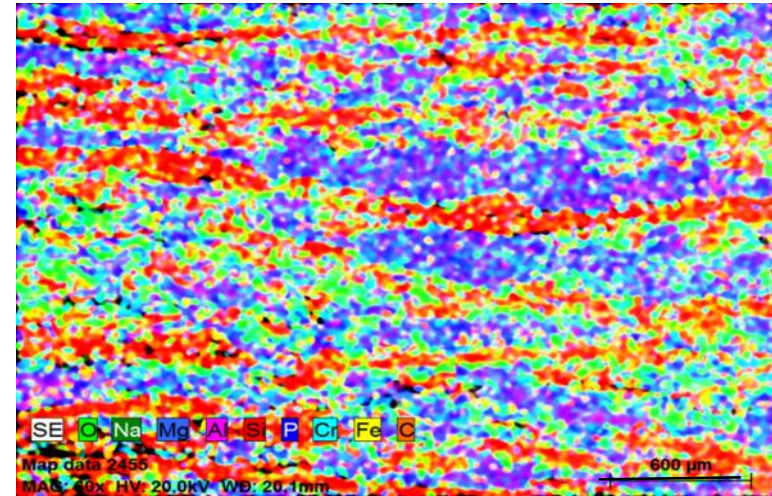
Образец ХАФСкв, термообработка	Элементный состав образца ХАФСкв, масс. %							
	O	Al	P	Cr	Si	Na	Fe	Mg
350 °С	42,64	15,56	10,37	1,79	18,11	0,28	0,31	0,14
450 °С	42,89	14,85	9,75	1,71	18,26	0,23	0,22	0,16

Результаты микроструктурного и рентгеноструктурного микроанализа образцов материала ХАФСмкт с максимальной температурой термообработки 350 и 450 °С представлены на Рисунках 3.14, 3.15, картограммы распределения элементов Al, Si и P в объеме образцов - на Рисунках 3.16, 3.17.

Микроструктура образцов состоит из волокнистых жгутов и связующего. В образцах ХАФСмкт, с температурой термообработки 350 °С, локализация соединений Al и P происходит, преимущественно, на границах волокон (жгутов наполнителя), а при дополнительной термообработке при 450 °С происходит равномерное перераспределение соединений и молекулярных комплексов, содержащих Al и P, то есть электрокорунда и фосфатов связующего (Рисунок 3.16, 3.17, Al (голубой), P (зеленый)), в объеме материала.

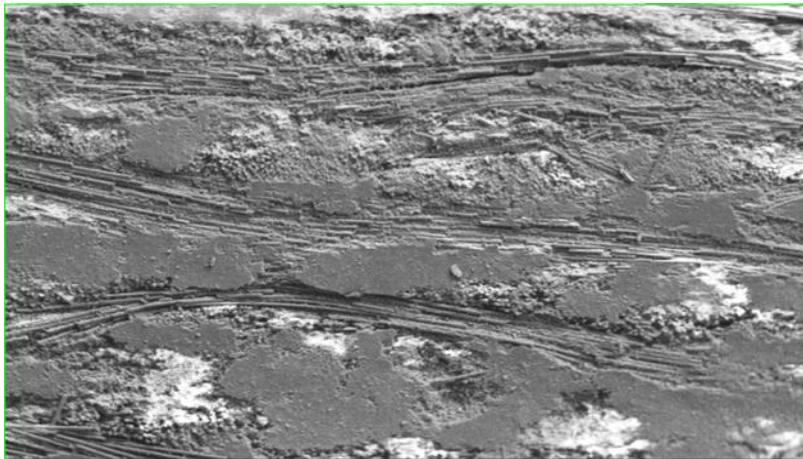


а)

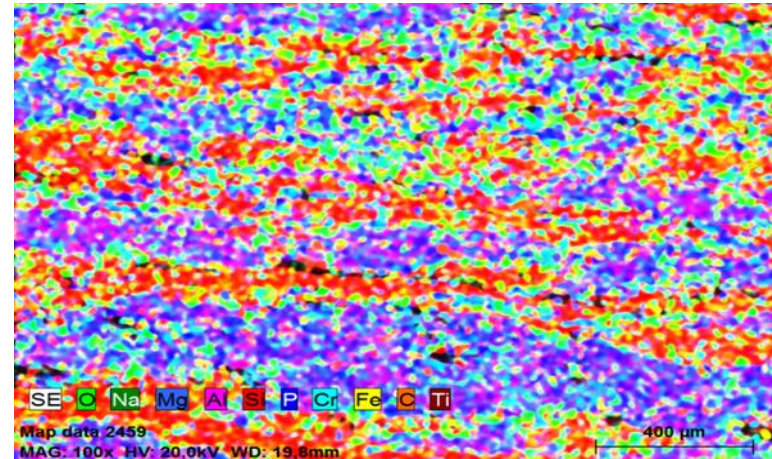


б)

600 μm



в)

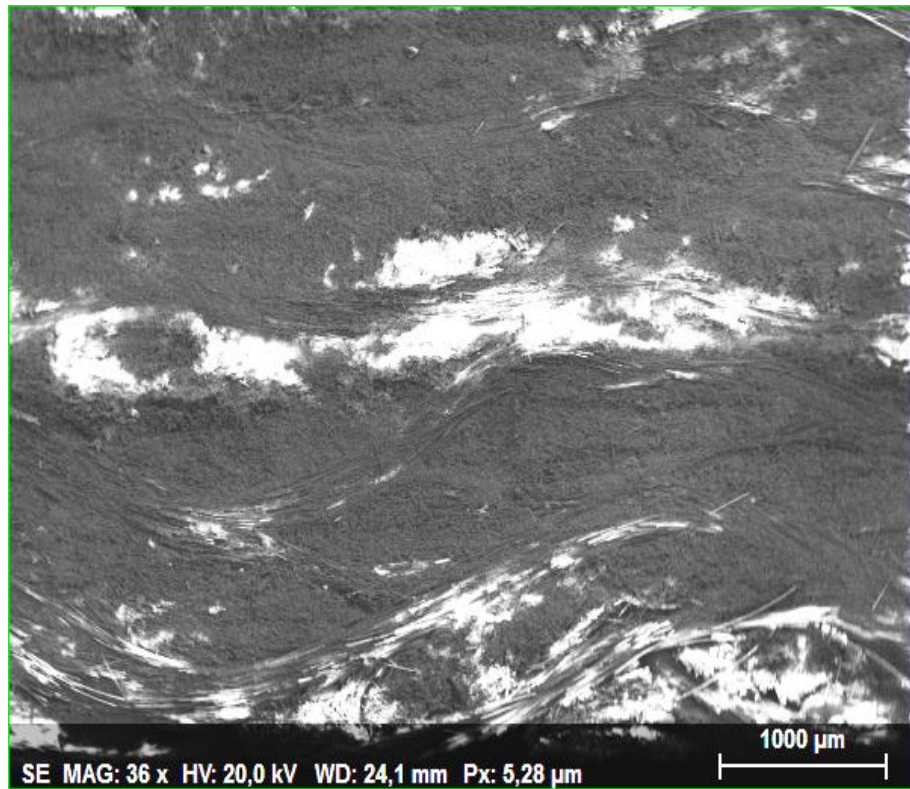


г)

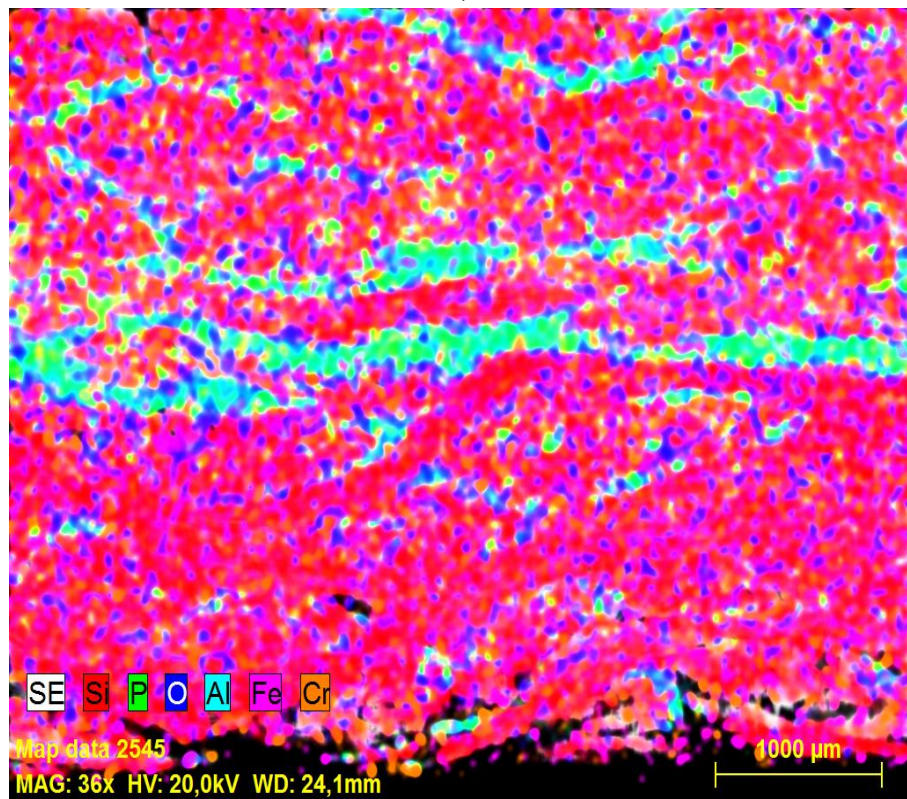
400 μm

Рисунок 3.13.

Микроструктура и картограмма распределения элементного состава образцов материала ХАФСкв с термообработкой 350 °С (а, б) и 450 °С (в, г)



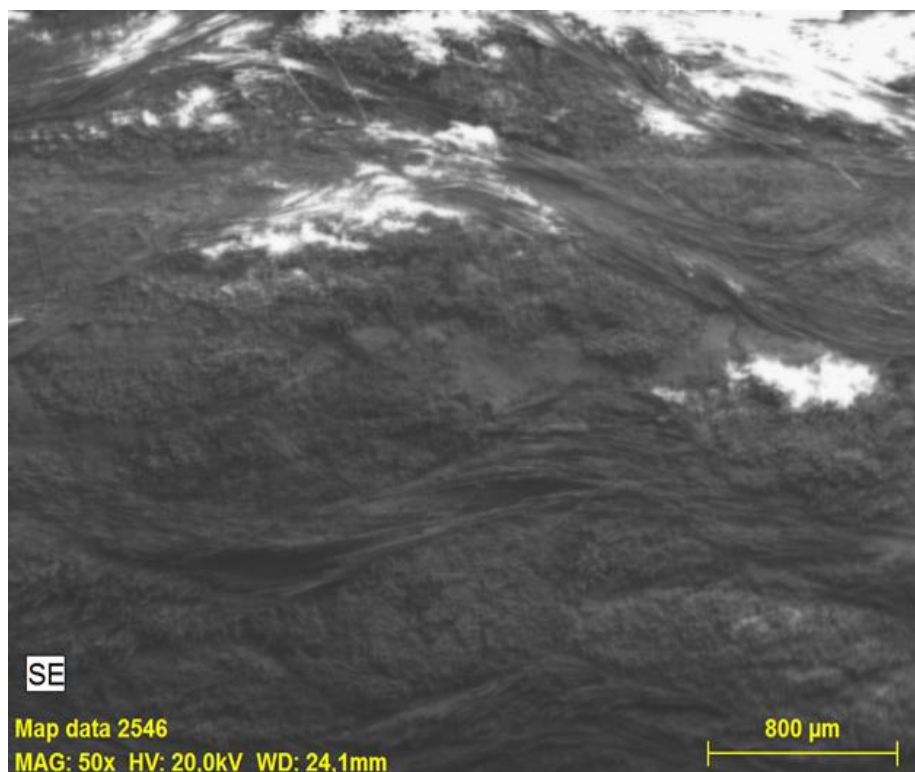
a)



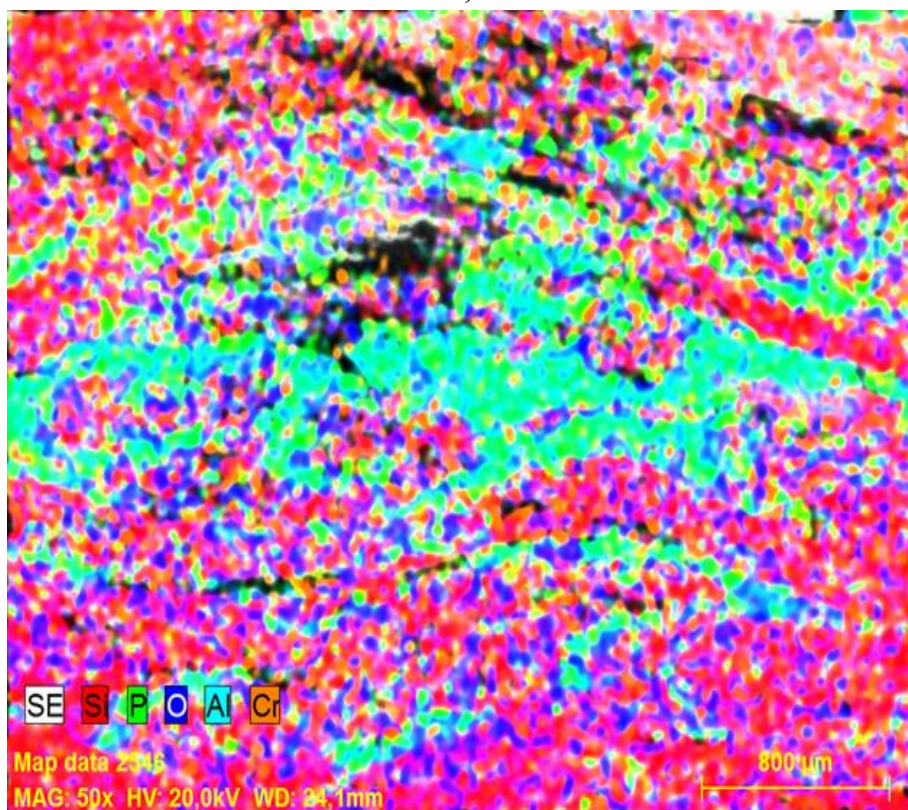
б)

Рисунок 3.14.

Микроструктура и картограмма распределения элементного состава образца материала ХАФСмкт с температурой термообработки 350 °С



а)



б)

Рисунок 3.15.

Микроструктура и картограмма распределения элементного состава образца материала ХАФСмкт с температурой термообработки 450 °С

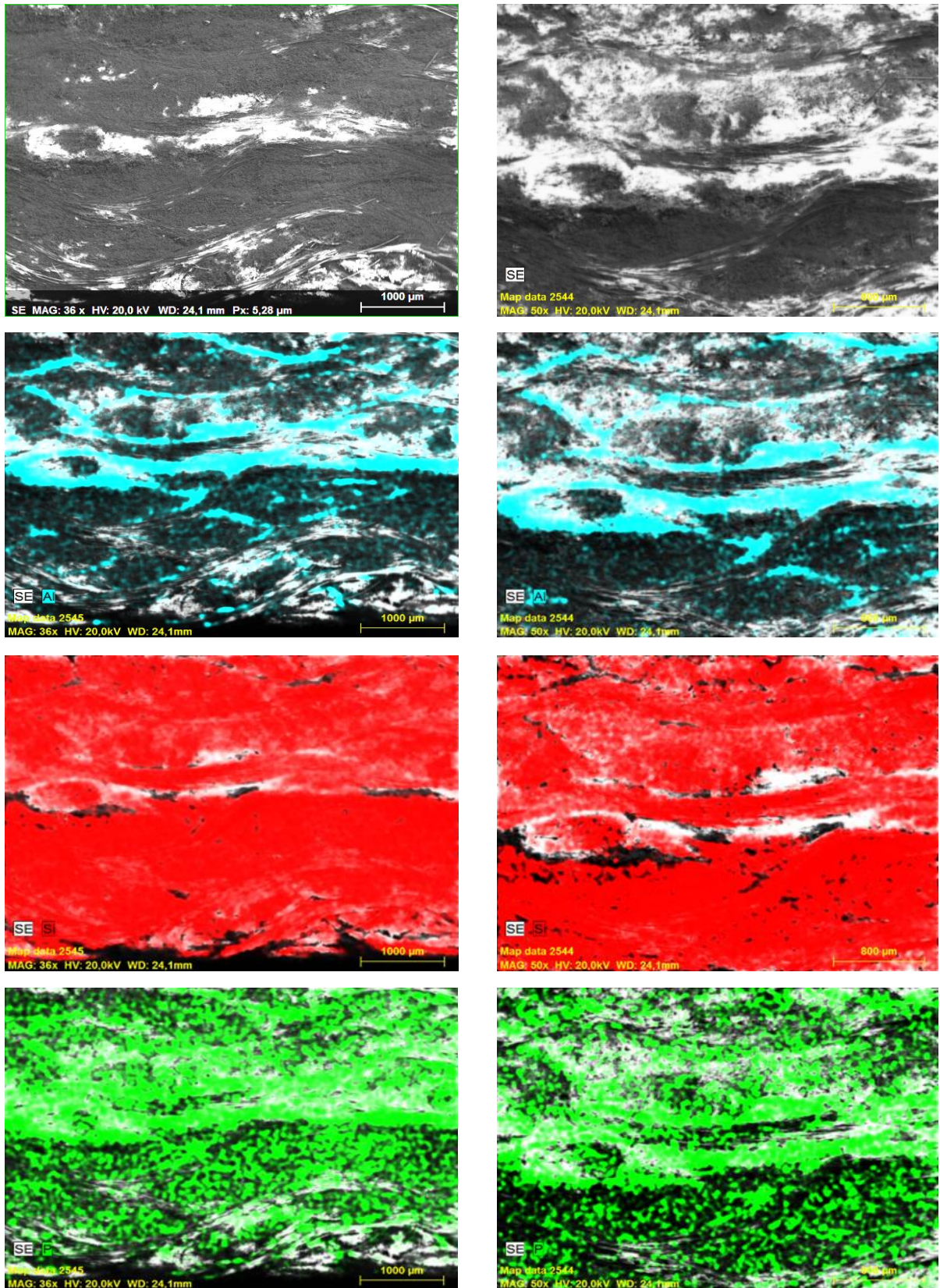


Рисунок 3.16.

Микроструктура и картограмма распределения элементов Al (голубой), Si (красный), P (зеленый) в соединениях по объему образцов материала ХАФСмкт с термообработкой 350 °С

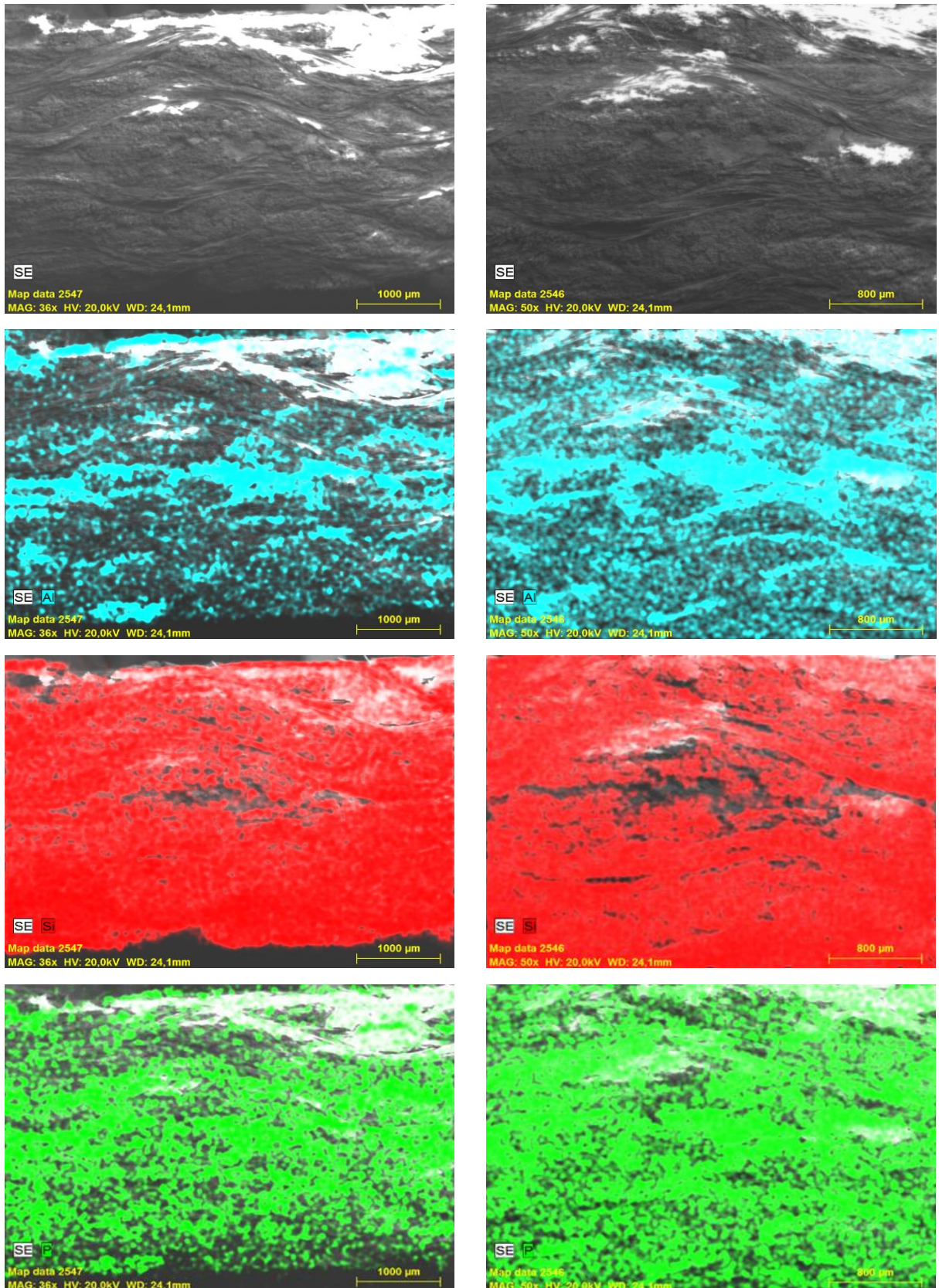


Рисунок 3.17.

Микроструктура и картограмма распределения элементов Al (голубой), Si (красный), P (зеленый) в соединениях по объему образцов материала ХАФСмкт с термообработкой 450 °С

Данные микроструктурные изменения имеют место и для ХАФСмкт и для ХАФСкв и определяются фрагментацией фазовых составляющих, содержащих Al и P в объеме образца при термообработке алюмохромфосфатного композиционного материала при температуре 450 °С.

Наиболее заметный эффект изменения микроструктуры образцов материала ХАФСмкт связан с особенностями объемно-пространственного плетения наполнителя.

Была исследована зависимость максимальной температуры термообработки и ее длительности на изменение относительного удлинения образцов материала ХАФСкв и ХАФСмкт перпендикулярно армирующим слоям. Результаты исследований представлены на Рисунке 3.18 и 3.19.

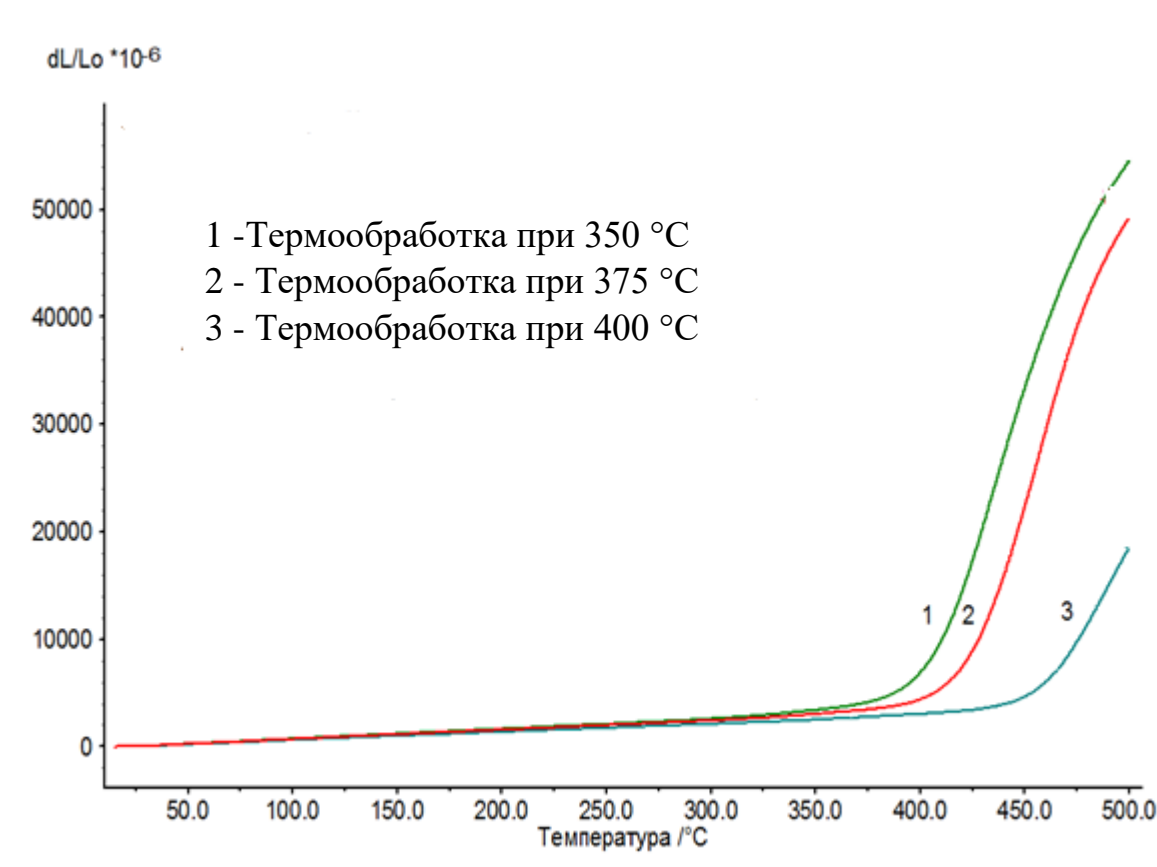


Рисунок 3.18.

Относительное удлинение образцов материала ХАФСкв при нагреве до 500 °С в зависимости от режимов технологической обработки

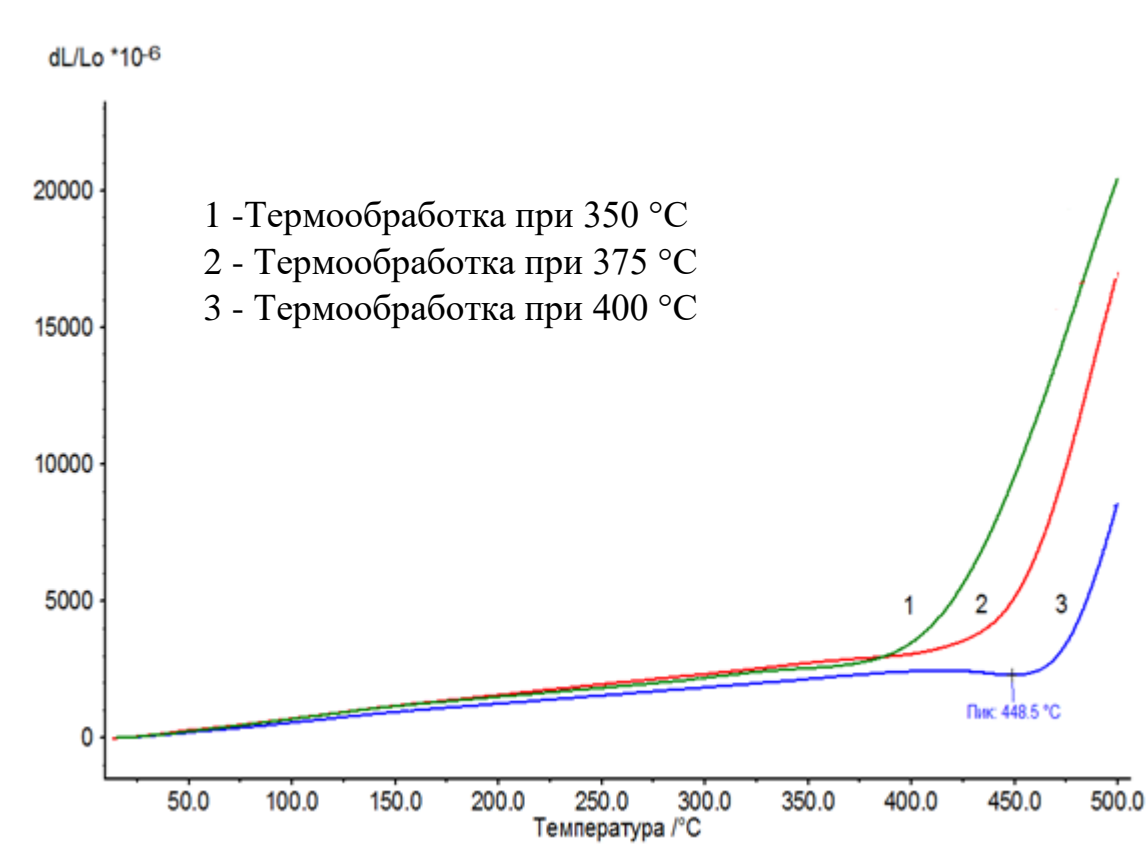


Рисунок 3.19.

Относительное удлинение образцов материала ХАФСмкт при нагреве до 500 °C в зависимости от режимов технологической обработки

Определение относительного удлинения композиционных материалов ХАФСкв и ХАФСмкт показало, что увеличение максимальной температуры термообработки образцов материала сдвигает начало необратимого увеличения относительного удлинения перпендикулярно армирующим слоям в область более высоких температур, при этом для образцов материала ХАФСмкт изменение геометрических размеров происходит медленнее, чем для материала ХАФСкв (Рисунок 3.18).

Результаты определения зависимости относительного удлинения образцов материалов ХАФСкв и ХАФСмкт перпендикулярно армирующим слоям с максимальной термообработкой 350 и 450 °C от температуры представлены на Рисунке 3.20.

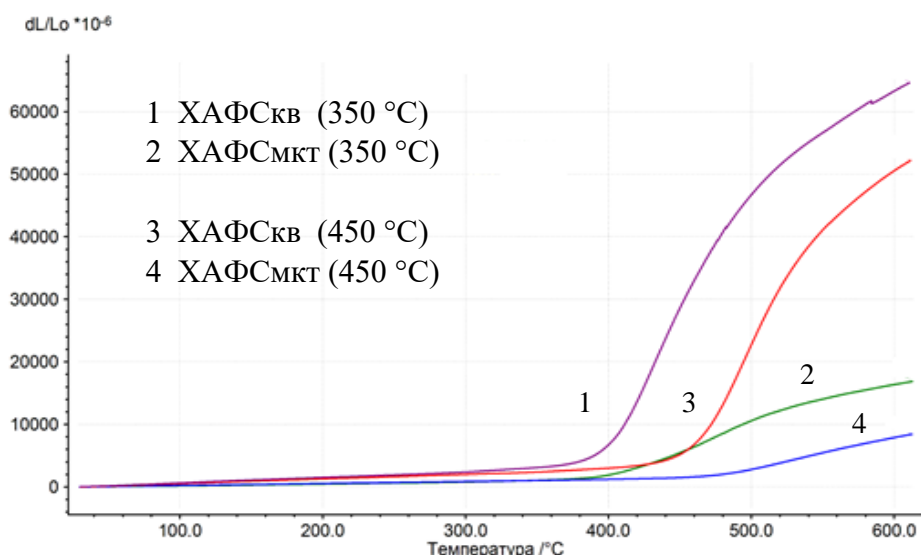


Рисунок 3.20.

Относительное удлинение материала ХАФСкв (1, 3) и ХАФСмкт (2, 4) перпендикулярно армирующим слоям в результате нагрева до 600 °C [70, 73]

На Рисунке 3.21 сопоставлены результаты термогравиметрического анализа образцов материала ХАФСкв с термообработкой 350 и 450 °C. Смещение начала потери массы образцов при нагреве соотносится со смещением наблюдаемого расширения материала при увеличении режима термообработки до 450 °C.

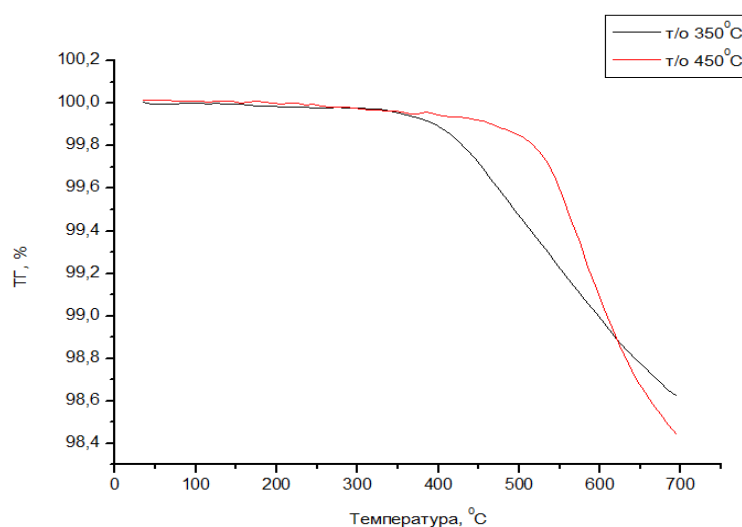


Рисунок 3.21.

Результаты термогравиметрического анализа образцов материала ХАФСкв с разной температурой термообработки в потоке воздуха [73]

Таким образом, установлено, что комбинация слоев кварцевой и многослойной кремнеземной ткани МКТ в многослойном композиционном материале, а также увеличение режима термообработки материала до максимальной температуры 450 °С позволит компенсировать необратимое расширение алюмохромфосфатного связующего при нагреве материала за счет объемно-пространственного плетения волокон ткани МКТ и сохранить прочностные характеристики материала за счет слоев кварцевой ткани.

3.3. Разработка многослойного термостойкого радиопрозрачного композиционного материала. Определение физико-технических характеристик.

Физико-технические свойства КМ во многом определяются свойствами используемых наполнителей. Многослойная кремнеземная ткань МКТ-2,5 вырабатывается сложным переплетением пятислойной ткани на базе саржи $\frac{1}{2}$ с последовательной перевязкой слоев [74]. В отличие от КМ, где в качестве наполнителя используется ткань сатинового плетения, КМ на основе материала МКТ-2,5 обладает более низкими прочностными характеристиками. Данный факт учитывался при определении соотношения количества ткани МКТ-2,5 и ткани ТС8/3-КТО к общей толщине стенки многослойного КМ.

Исходя из требований к толщине стенки теплозащитного экрана в узле соединения, а также толщины слоя ткани МКТ-2,5 была подобрана оптимальная схема чередования и соотношения количества слоев кварцевой и кремнеземной ткани в многослойном КМ (ХАФСкв+мкт). Максимальная температура термообработки многослойного КМ составляет 450 °С. Фотография образцов многослойного КМ представлена на Рисунке 3.22.

Были проведены исследования по определению механических характеристик многослойного КМ (ХАФСкв+мкт). Одновременно, для оценки влияния увеличения максимальной температуры термообработки на свойства материала ХАФСкв, были определены механические характеристики материала

ХАФСкв с термообработкой 450 °С. Исследования проводились в температурном диапазоне от 20 до 600 °С, с выдержкой образцов при каждой температуре в течение 5 минут. Графики зависимости прочностных характеристик при изгибе и сжатии материала ХАФСкв, ХАФСмкт, ХАФСкв с термообработкой 450 °С, и многослойного КМ (ХАФСкв+мкт) представлены на Рисунках 3.23, 3.24.



Рисунок 3.22.

Фотография образца многослойного КМ

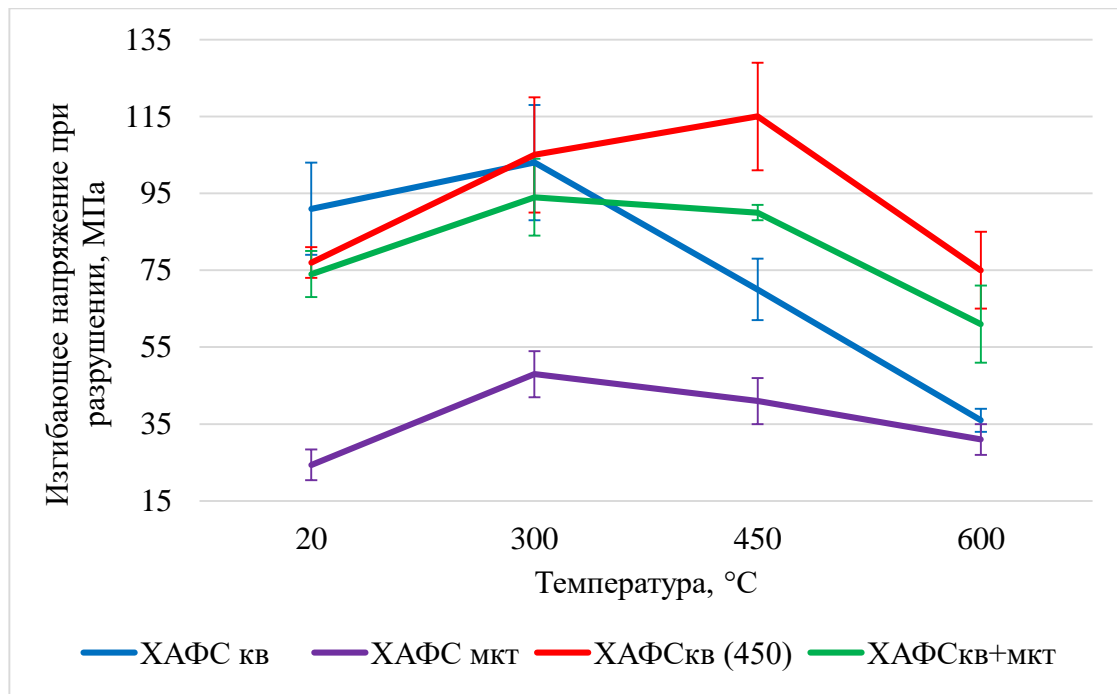
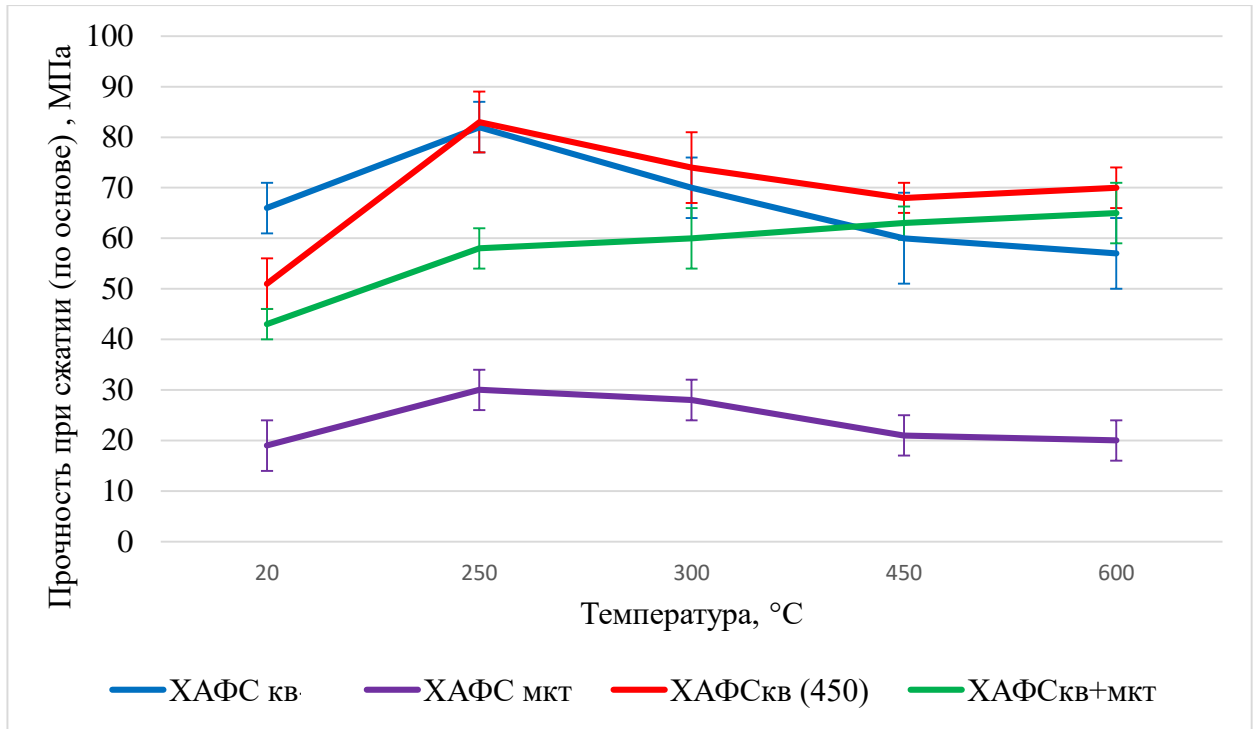
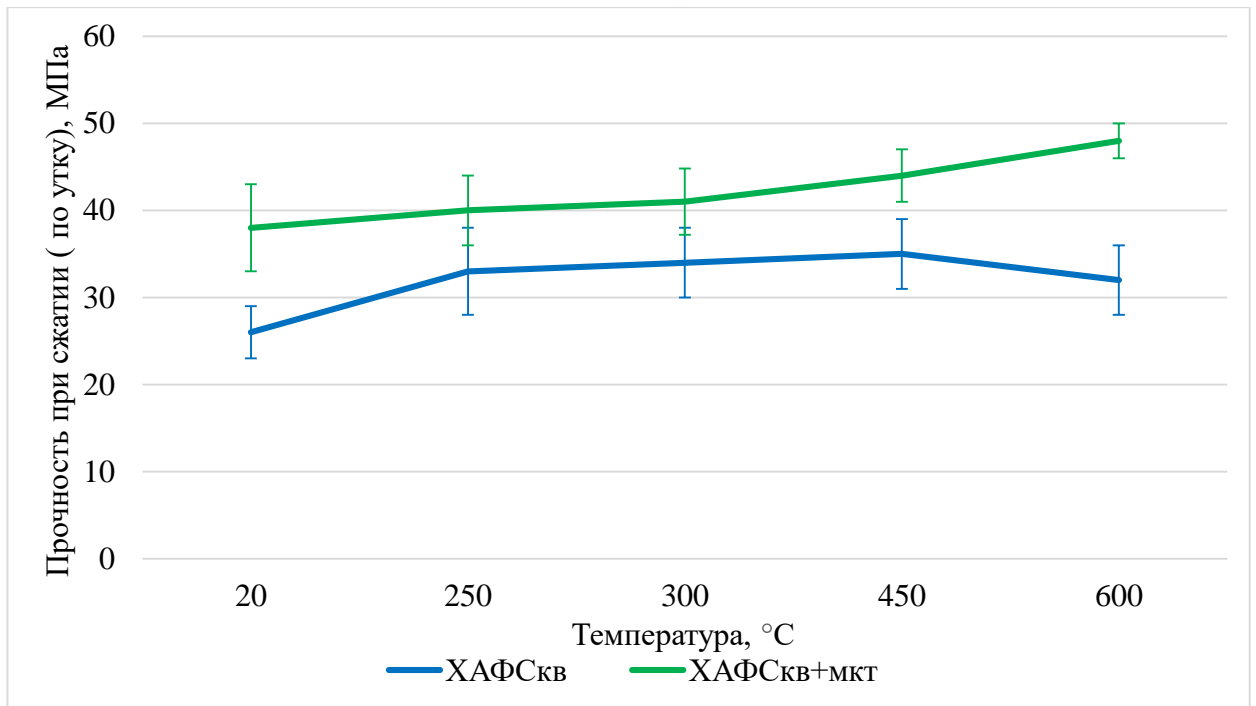


Рисунок 3.23.

График зависимости изгибающего напряжения при разрушении ($\sigma_{изг.}$) образцов материала ХАФСкв, ХАФСмкт, ХАФСкв (450 °С) и ХАФСкв+мкт (450 °С) от температуры испытаний



а)



б)

Рисунок 3.24.

График зависимости предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж.}$) образцов материала ХАФСкв, ХАФСмкт, ХАФСкв (450 °C) и ХАФСкв+мкт (450 °C) от температуры испытаний:

а - в направлении основы кварцевой ткани,

б - в направлении кварцевой ткани по утка

Разработка многослойного КМ имеющего комбинированную стенку, повлекла за собой необходимость оценки прочности при межслоевом сдвиге в широком температурном диапазоне. Для проведения исследований многослойного КМ по разработанной методике были изготовлены образцы, состоящие из слоев кварцевой ткани ТС8/3-КТ0 и слоя ткани МКТ-2,5, с проточкой в образце до плоскости между слоем кварцевой и слоем кремнеземной ткани (Рисунок 3.25). Исследования образцов многослойного КМ проводились в направлении основы и утка кварцевой ткани.

С целью оценки влияния увеличения температуры термообработки образцов материала ХАФСкв, была определена прочность при межслоевом сдвиге образцов материала ХАФСкв с температурой термообработки 350 °С и 450 °С. Для образцов материала с кварцевой тканью в качестве наполнителя, проточки осуществляли до середины толщины образца.

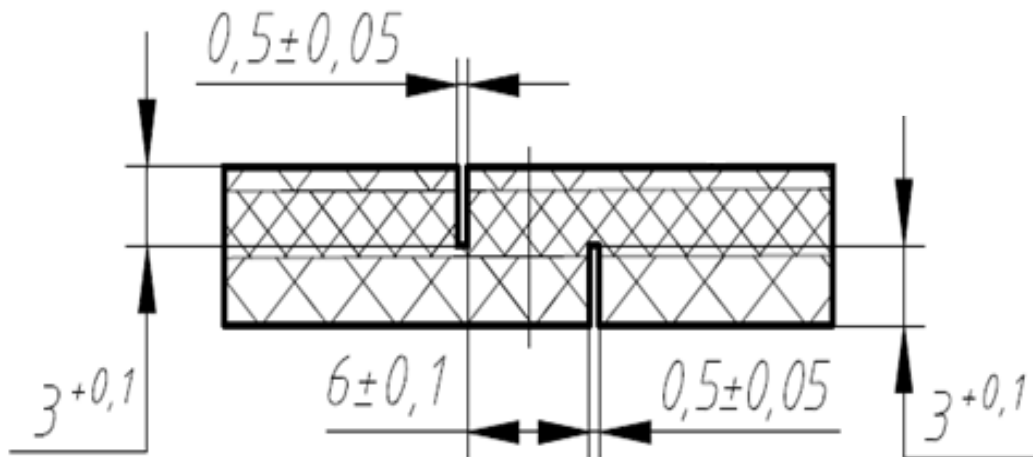
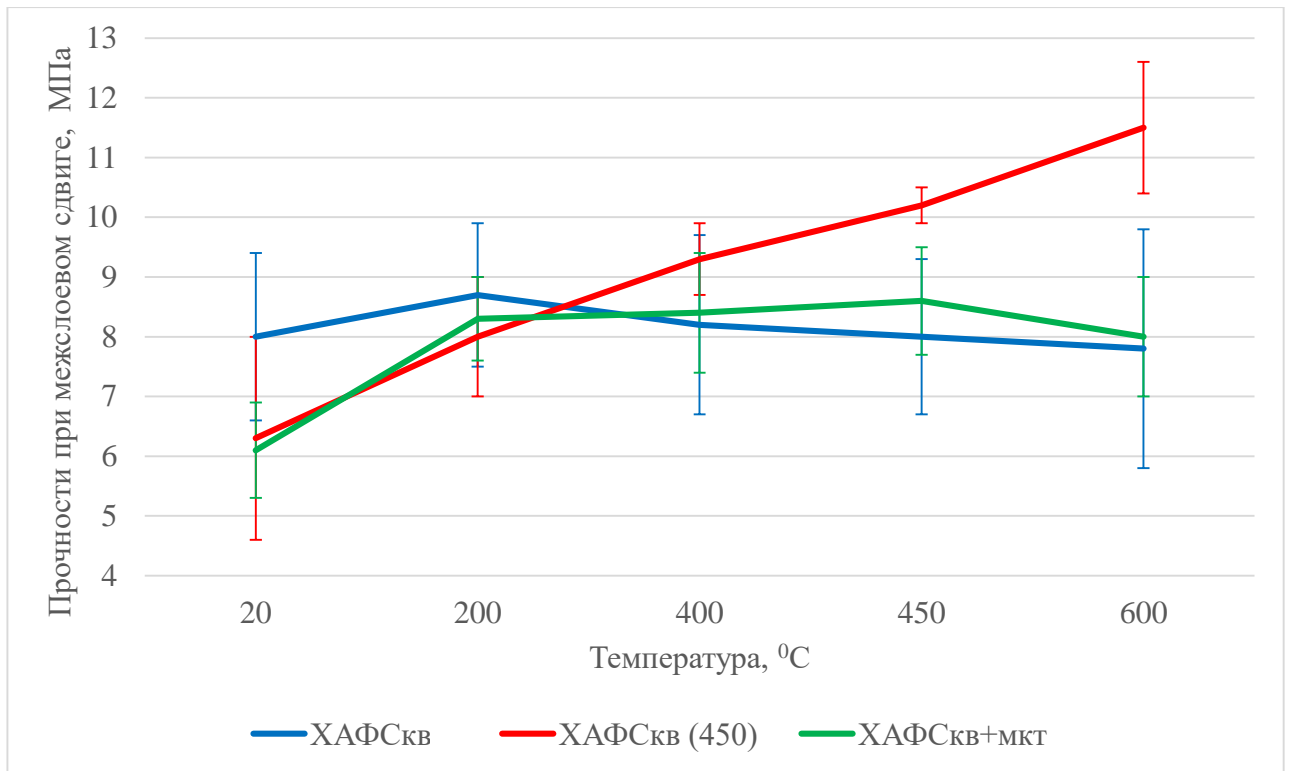


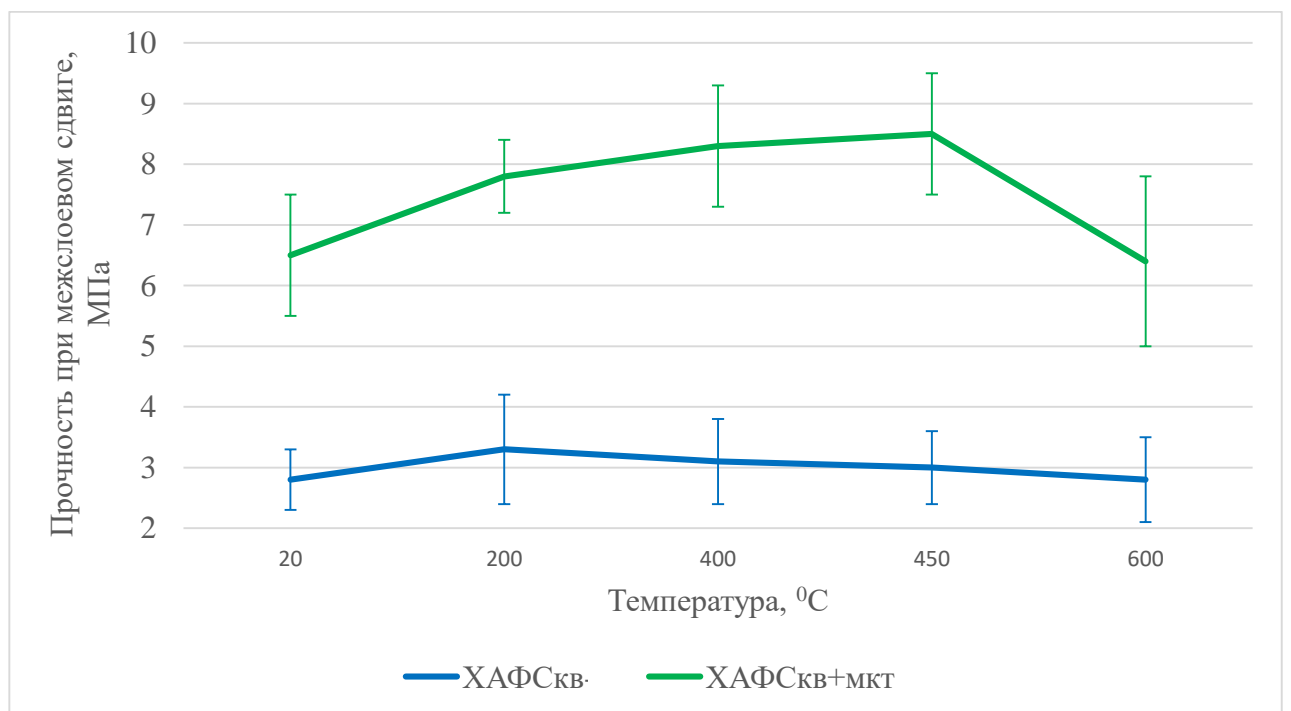
Рисунок 3.25.

Образец многослойного КМ (ХАФСкв+мкт) для определения прочности при межслоевом сдвиге

Исследования проводились в температурном диапазоне от 20 до 600 °С, с выдержкой образцов при каждой температуре в течение 5 минут. Результаты определения прочности при межслоевом сдвиге представлены на Рисунке 3.26.



а)



б)

Рисунок 3.26.

График зависимости прочности при межслоевом сдвиге ($\sigma_{\text{межсл. сдв.}}$) образцов материала ХАФСкв, ХАФСкв (450 °C) и ХАФСкв+мкт от температуры испытаний: а - направление кварцевой ткани по основе, б – направление кварцевой ткани по утку

Анализируя результаты определения прочностных характеристик, представленные на Рисунках 3.23, 3.24 и 3.26, можно сделать вывод, что увеличение максимальной температуры термообработки материала на основе алюмохромфосфатного связующего и кварцевого наполнителя, а также многослойного КМ с комбинацией кварцевого и кремнеземного наполнителя с 350 до 450 °С, приводит к увеличению прочностных характеристик в температурном диапазоне выше 450 °С.

Данный факт объясняется более равномерным перераспределением (фрагментацией) соединений и молекулярных комплексов, содержащих Al и P, в материале с максимальной температурой термообработки 450 °С.

Определение прочности при сжатии и межслоевом сдвиге в температурном диапазоне 20 – 600 °С для образцов многослойного КМ показало стабильные результаты вне зависимости от направления выкладки кварцевой ткани (основа и уток), выше значений, полученных для образцов материала ХАФСкв, что связано с внесением в стенку многослойного КМ слоя кремнеземной ткани МКТ-2,5, имеющей объемно пространственное плетение.

Были проведены исследования по определению структурных характеристик многослойного КМ. Результаты представлены в Таблице 10.

Таблица 10.

Сравнение структурных характеристик многослойного композиционного материала и материала ХАФСкв

Наименование показателя	Значение показателя	
	ХАФСкв	Многослойный КМ
Пористость, %	31 - 35	16 - 26
Плотность, г/см ³	1,58 – 1,64	1,56 – 1,70
Водопоглощение, %	19-22	10-16

Многослойный КМ имеет более низкие значения пористости и водопоглощения, относительно материала ХАФСкв.

Значения диэлектрических характеристик многослойного КМ,

определенные резонансным методом на частоте 10^{10} Гц при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, представлены в Таблице 11.

Таблица 11.

Сравнение диэлектрических характеристик многослойного композиционного материала и материала ХАФСкв

Наименование показателя	Значение показателя	
	ХАФСкв	Многослойный КМ
Диэлектрическая проницаемость	3,2	3,1
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\times 10^4$	70	47

Разработанный многослойный КМ является термостойким материалом радиотехнического назначения и может использоваться в конструкциях радиопрозрачных головных элементов ЛА.

По результатам исследований оформлены заявки и получены патенты на изобретения:

-способ получения многослойного термостойкого радиотехнического материала (патент RU 2785836 заяв. 08.04.2022, опубл. 14.12.2022)

-способ получения термостойкого радиотехнического материала (патент RU 2788505 заяв. 18.07.2022, опубл. 20.01.2023)

-способ получения термостойкого радиотехнического материала на основе алюмохромфосфатного связующего (заявка №2022116647 от 21.06.2022)

3.4. Выводы по Главе 3

1. Впервые разработана методика по оценке изменения геометрических размеров КМ перпендикулярно армирующим слоям. Установлено, что при нагреве выше температуры термообработки образцов ХАФСкв происходит резкое увеличение геометрические размеры, процесс является необратимым, о чем свидетельствует практически полное отсутствие

уменьшения размеров образца при охлаждении, при повторном нагреве увеличение геометрических размеров не происходит. Данный факт ставит под сомнение возможность применения материала ХАФСкв на основе тканевого наполнителя в конструкциях высоконагруженных элементов ЛА.

2. С увеличением температуры термообработки образцов АХФС происходит уменьшение содержания фазы $(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.79}$, обусловленное удалением связанной воды; исчезновение фазы $(NH_4)_{0.33}Al_{0.89}(HPO_4)H_2O)_2$ с увеличением содержания $AlPO_4$ с триклинной, кубической и орторомбической кристаллическими решетками. При проведении режима термообработки $450\text{ }^\circ\text{C}$ происходит дальнейшее уменьшение фазы $(Al_2O_3)_{11}(H_2O)_{1.79}$, а также рост фазы $AlPO_4$ с триклинной кристаллической решеткой, при этом количественное содержание фазы $AlPO_4$ с кубической и орторомбической кристаллической решеткой не изменяется.

3. По результатам микроструктурного и рентгеноструктурного микроанализа образцов КМ установлено, что в образцах ХАФСкв с температурой термообработки $350\text{ }^\circ\text{C}$ распределение основных элементов по объему образца достаточно равномерное, при термообработке $450\text{ }^\circ\text{C}$ характерна локализация фазовых составляющих, содержащих Al между волоконными жгутами. В образцах ХАФСмкт на основе многослойного кремнеземного наполнителя после термообработки $350\text{ }^\circ\text{C}$ локализация соединений Al и P происходит на границах волокон в областях размером $\sim 400\text{ мкм}$, при дополнительной термообработке при $450\text{ }^\circ\text{C}$ происходит равномерное перераспределение соединений и молекулярных комплексов, содержащих Al и P в объеме материала на масштабах $\sim 800 - 900\text{ мкм}$.

4. Показано, что увеличение максимальной температуры термообработки сдвигает начало необратимого увеличения относительного удлинения перпендикулярно армирующим слоям в область более высоких температур, при этом для образцов материала ХАФСмкт изменение геометрических размеров происходит медленнее, чем для материала ХАФСкв.

5. Разработан многослойный термостойкий КМ. Подобрана оптимальная схема чередования и соотношения количества слоев кварцевой и кремнеземной ткани в многослойном КМ (ХАФСкв+мкт). Проведены исследования прочностных характеристик разработанного многослойного термостойкого КМ. Увеличение максимальной температуры термообработки нового материала на основе алюмохромфосфатного связующего с 350 до 450 °С и комбинация кварцевого и кремнеземного наполнителя обеспечило увеличение прочностных характеристик (изгиб, сжатие, межслоевой сдвиг) в температурном диапазоне выше 450 °С. Это объясняется более равномерным перераспределением соединения и молекулярных комплексов, содержащих Al и P в материале с максимальной температурой термообработки 450 °С. Новый многослойный радиопрозрачный термостойкий КМ имеет более стабильные результаты прочности при сжатии и межслоевом сдвиге вне зависимости от направления выкладки, а также более низкую пористость и влагопоглощение, в сравнении с материалом ХАФСкв и аналогами.

8. По результатам работы оформлены два патента на изобретение и подана заявка на патент.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТРЕХСЛОЙНОЙ КОНСТРУКЦИИ

В Главе 4 приведен обзор развития отечественного производства теплоизоляционных материалов. Проведены исследования (микроструктурный, синхронный термический анализ, определение теплофизических и диэлектрических характеристик) различных теплоизоляционных материалов. По результатам исследований выбран материал для применения в качестве среднего слоя радиопрозрачной термостойкой трехслойной конструкции головного элемента ЛА.

4.1 Развитие производства теплоизоляционных материалов на отечественном рынке

Условия работы многих конструкций ракетокосмической техники требуют использования теплозащитных материалов [75].

Применение теплозащитных экранов в конструкциях перспективных головных элементов ЛА необходимо для снижения тепловой нагрузки на антенном оборудовании. В современных элементах ЛА температура внутри керамической оболочки в условиях автономного полета может достигать 600 °С и выше, при этом, для работоспособности антенного оборудования максимальная температура на элементах должна быть не выше 150 °С.

Необходимость снижения тепловой нагрузки на антенном оборудовании, а также сохранение высоких и стабильных радиотехнических характеристик в температурном диапазоне эксплуатации определяет необходимость разработки термостойкой трехслойной конструкции, обшивки которой целесообразно выполнять из термостойкого КМ, а средний слой – из материала с низкими значениями тепло- и температуропроводности.

Теплозащитные материалы (ТЗМ) должны отвечать сложному комплексу требований: минимальная плотность, низкая теплопроводность, малая термическая усадка. Для использования в качестве теплоизоляции в элементах летательных аппаратов широкое применение нашло высокотермостойкое волокно, из которого изготавливают волокнистые маты.

Основным компонентом стекловолокна является SiO_2 , что определяет интервал рабочих температур в зависимости от состава от 600 до 1000 °С. Критериями отбора составов стекол, пригодных для изготовления высокотемпературной волокнистой теплозвукоизоляции, считают, прежде всего, эксплуатационные свойства, такие, как термостойкость, усадка, упругость, стойкость к окислению и коррозии [75].

Помимо стекловолокна используют базальтовые, кварцевые и мулитокремнеземные волокна, волокна на основе оксида алюминия.

Более высокой температуры позволяют достичь керамические волокна на основе оксида алюминия. Помимо высокой термостойкости, обусловленной высокой температурой плавления оксидной керамики, эти волокна обладают высокой стойкостью к окислению в воздушных потоках [76].

Чем выше содержание оксида алюминия, тем выше рабочие температуры волокна и тем выше их стоимость.

Гигроскопичность волокнистых теплоизоляционных материалов требует использования влагонепроницаемой оболочки для исключения чрезмерного набора влаги при перепадах температур, приводящего к недопустимому увеличению массы теплоизоляции [75]. При применении теплозащитных материалов в конструкциях радиотехнического назначения, влага приведет к ухудшению диэлектрических свойств.

Для получения гибких теплоизоляционных материалов на основе термостойких волокон не используют высокотемпературные термоотверждаемые связующие, такие как золь-керамические связующие, так как при образовании керамических мостиков между волокнами маты из таких материалов приобретают жесткость [75].

Ряд разработанный ФГУП ВИАМ волокнистых высокотермостойких материалов содержит тугоплавкие волокна на основе оксида алюминия и связующее на подобной основе. Материалы имеют относительно низкую плотность, низкую теплопроводность, высокую стойкость к окислению. Материалы марок ВТИ-6 и ВТИ -16У изготовлены из волокон на основе оксида алюминия, имеют двухстороннюю облицовку кремнеземной тканью и простеганы кремнеземными нитями. Максимальная рабочая температура их составляет 1600 °С. Материалы марок ВТИ-17 и ВТИ-19 с рабочей температурой до 1700 °С выполнены из волокон на основе оксида алюминия в виде волокнистых блоков и матов и предназначены для применения в качестве теплоизолирующего и уплотняющего материала в конструкциях перспективных летательных аппаратах и других отраслях промышленности [77].

В работе [76] 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 °С на основе отечественного сырья, не уступающий по характеристикам мировым аналогам. Такой материал применим во многих отраслях народного хозяйства – в частности, в качестве теплоизоляции высокотемпературных печей горячих цехов и корпусов летательных аппаратов.

ЗАО «РЛБ Силика» (г. Зеленоград) – один из известных производителей кремнеземных теплозащитных и теплоизоляционных материалов в России. Нетканые иглопробивные материалы из кремнеземных волокон имеют высокие изоляционные характеристики и длительно выдерживают температуру до 1200 °С, кратковременно – до 1700 °С [75].

На производстве изделий из стеклянного и базальтового волокна специализируется завод «Ивотстекло» (Брянская область), который выпускает

теплоизоляционные прошивные изделия из штапельного стеклянного супертонкого волокна (ТИС и ТИС-1) и из штапельного базальтового супертонкого волокна (ТИБ). Температуры использования этих материалов составляют от -260 до 700 °С [74]. Одним из крупнейших в Европе предприятием по производству продукции теплоизоляционного назначения является также Белорусское предприятие ОАО «Полоцк-стекловолокно». В настоящее время оно выпускает большой ассортимент продукции на основе стеклянных и кремнеземных волокон [75].

Плиточные теплозащитные материалы представляют собой жесткий пространственный каркас из неорганических высокотемпературных волокон, спеченных между собой с помощью специальных составов на основе вспенивающих модификаторов, выступающих в роли связующего [78].

Наибольшее распространение получили плиточные ТЗМ на основе нитевидных кристаллов карбида (SiC) и нитрида кремния (Si_3N_4), кварцевых волокон (SiO_2), поликристаллических волокон оксида алюминия (Al_2O_3). Это связано с сохранением размеров и фазового состава благодаря монокристаллической структуре, слабой зависимостью теплопроводности от температуры в областях высоких температур в связи с большим значением коэффициента излучения [78].

К недостаткам этих систем следует отнести склонность к окислению и наличие в насыпной массе не волокнистых включений, что требует трудоемких дорогостоящих процессов по очистке исходного сырья. Эти недостатки являются следствием технологии получения нитевидных кристаллов конденсацией из газовой фазы [78].

На сегодняшний день в различных странах мира, в том числе и Российской Федерации проводятся работы по получению и определению свойств ТЗМ на основе тугоплавких кристаллов ZnO , AlN , в перспективе обладающих схожими с нитридом и карбидом кремния свойствами [79].

Теплозащитные плиточные материалы марок ТЗМК-10 и ТЗМК-25, разработанные при проведении работ по теплозащитному покрытию

орбитального корабля «Буран», изготавливаются на основе кварцевых волокон, обладают рабочей температурой до 1250 °С и достаточно низкой теплопроводностью (~ 0,05 Вт/м*К) [80].

Перспективным ТЗМ в виде плит для применения в качестве теплозащиты в изделиях радиотехнического назначения можно рассматривать теплоизоляционный материал ТЗМК-14М разработки АО ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина». Теплопроводность материала ТЗМК-14М не более 0,055 Вт/мК, диэлектрическая проницаемость при частоте 10^{10} Гц составляет 1,10 – 1,16, тангенс угла диэлектрических потерь 0,001 – 0,008.

К недостаткам класса плиточных ТЗМ стоит отнести их низкую удельную прочность, возможность истирания и эрозии. В процессе абляции при воздействии набегающих аэродинамических и тепловых потоков плиточные ТМЗ являются малоэффективными для применения в качестве наружных покрытий элементов ЛА и требуют нанесения защитных покрытий, а также частичной или полной замены теплозащиты после полета, что является так же и экономически нецелесообразным [75].

В мировой промышленности наибольшее распространение получили ТЗМ на основе матов и войлоков. В качестве основного сырья в зависимости от требуемых характеристик могут быть использованы базальтовые, кварцевые, стеклообразные, кремнеземные волокна, а также ровинги и ткани на их основе. Материалы могут быть пропитаны различными связующими, неорганическими системами, модифицированы порошковыми добавками на основе микросфер, полимеров, различных органических и неорганических пород и материалов [81].

Разработки теплоизоляционных материалов радиотехнического назначения в виде нежестких матов берут свое начало в 30-40 годы XX века. Так в СССР в конце 40-х годов был получен материал АТИМВ на основе стекловолокна и муллита ($Al_2O_3 - SiO_2$) [82].

На сегодняшний день в мире насчитывается более 10000 различных марок ТЗМ на основе матов и войлоков. Популярность такого типа материалов

связана с относительно невысокой стоимостью их получения, высокими теплоизолирующими характеристиками, а также возможностью обеспечения необходимых геометрий при их укладке без выполнения операций механической обработки [74].

Отечественной промышленностью освоено серийное производство ТЗМ данного класса различных марок, которые могут быть применены в конструкциях радиотехнического назначения.

В АО ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» разработаны и изготавливаются материалы АТМ-6 и АТМ-9 с температурой эксплуатации до 300 °С, материал АТМ-11 с температурой эксплуатации до 1300 °С. ООО «Волокнистые огнеупоры» производят изделия в виде «мокрого войлока» марок ВР, с температурой эксплуатации до 1300 °С, ЗАО «Три-Д» разработан материал STOPHEAT с рабочей температурой до 1100 °С и другие [81].

Перечисленные материалы представляют собой маты и войлоки на основе кварцевых, стеклянных или муллитокремнеземных волокон, пропитанные неорганическими связующими, модифицированными различными гидрозолями. Данные материалы обладают стабильными диэлектрическими характеристиками во всем диапазоне своих температур эксплуатации и находят применение в современной авиационной технике.

К недостаткам данного типа материалов можно отнести относительно неравномерную структуру, а также разнотолщинность при последующей переработке, что приводит к локальному разбросу теплопроводности по поверхности конструкции и требует трудоемких технологических процессов отработки укладки для каждого конкретного типа конструкций.

4.2. Исследования и выбор теплоизоляционного материала для применения в качестве среднего слоя трехслойной конструкции

Исходя из данных литературного обзора, для применения в качестве среднего слоя трехслойной конструкции были выбраны для исследований

следующие теплоизоляционные материалы отечественного производства.

Материал ВР-300 (ТУ 5767-001-6323104865-2007) представляет собой материал на основе муллитокремнеземного волокна и неорганических связующих в виде модифицированных гидрозолей [83]. Выпускается в виде «мокрого» войлока, в процессе высушивания на подложке приобретает заданную форму поверхности, необходимую плотность. Максимальная температура эксплуатации составляет 1200 °С

Материал ВТИ-14 (ТУ 1-595-29-922-2006) представляет собой материал на основе высокотемпературных волокон оксида кремния и органического связующего [84]. Максимальная температура эксплуатации составляет 1000 °С.

Материал StopHeat (ТУ 1-5952-180-20524426-2013) – многослойный комбинированный теплоизоляционный материал, состоящий из тканых и нетканых неорганических аморфных и кристаллических волокон и неорганического связующего [85]. Максимальная температура эксплуатации составляет 1100 °С.

Перед проведением исследований образцы материала ВР-300 подвергались сушке при температуре (110 ± 10) °С для удаления воды с последующим изготовлением из заготовки листа высушенного материала образцов для проведения испытаний. Проведение режима сушки материала, при котором заготовка приобретает необходимую конфигурацию, определяет высокую технологичность материала при изготовлении изделий сложной формы. Образцы материалов ВТИ-14 и StopHeat не нуждались в дополнительной подготовке к проведению исследований.

Фотографии микроструктуры образцов материалов ВР-300, ВТИ-14 и StopHeat представлены на Рисунке 4.1.

На Рисунке 4.2 представлены результаты проведения синхронного термического анализа трех образцов теплоизоляционных материалов. Исследования проводились в температурном диапазоне от 20 до 1000 °С в потоке воздуха.

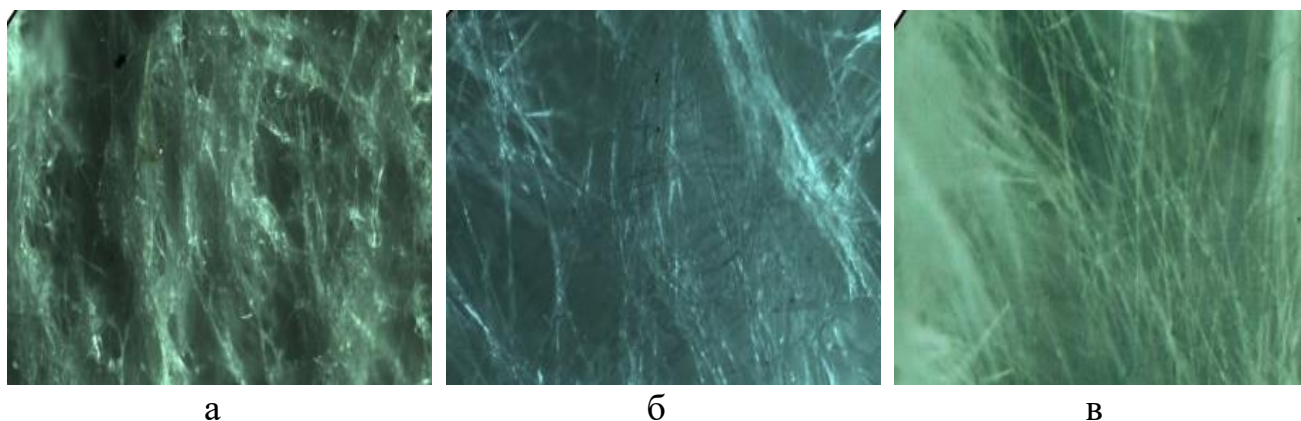


Рисунок 4.1.

Микроструктура теплоизоляционных материалов:

а - ВР-300, б - ВТИ-14, в – StopHeat

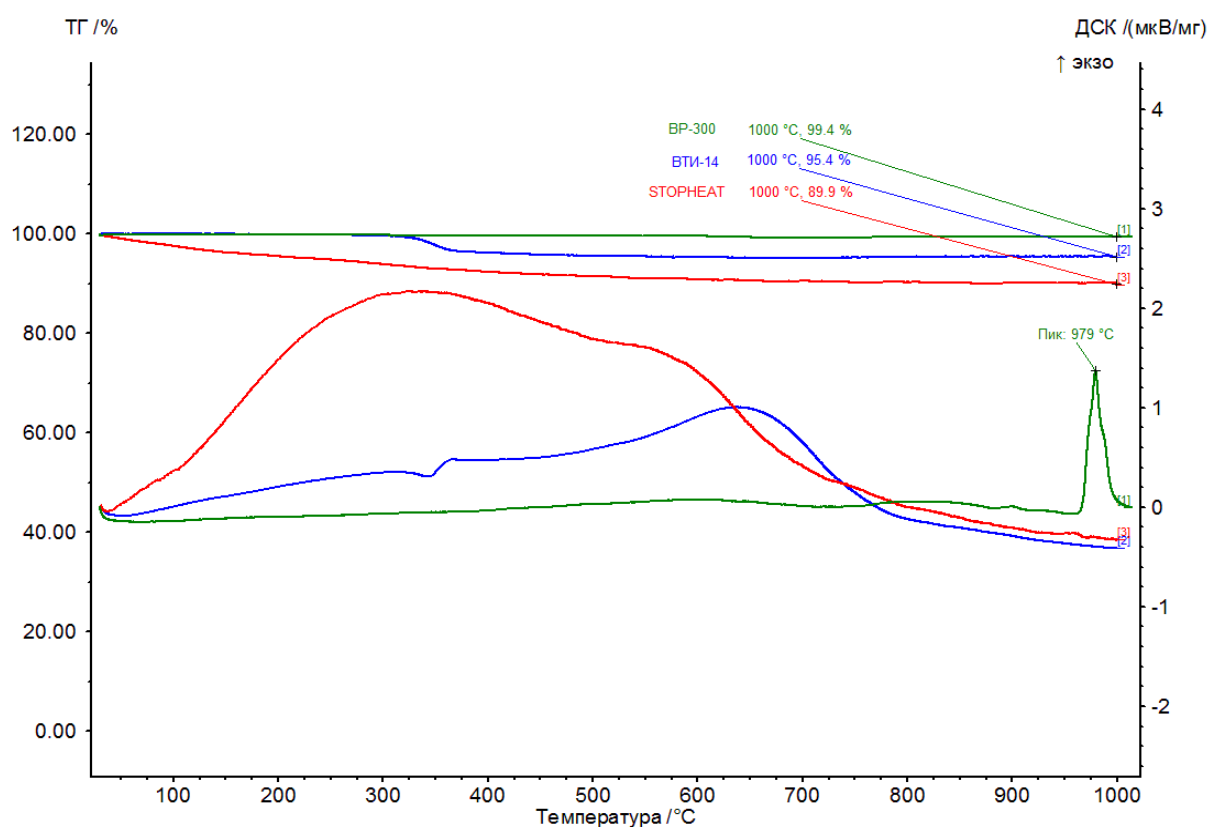


Рисунок 4.2.

Результаты синхронного термического анализа образцов

теплоизоляционных материалов:

ВР-300 - зеленый, ВТИ-14 –синий, StopHeat – красный

Проведенный анализ теплоизоляционных материалов показал, что материал ВР-300 имеет меньшую потерю веса и низкий уровень деструкции в диапазоне температур от 20 до 900 °С (практически полное отсутствие экзотермического эффекта термоокислительной реакции), относительно свойств материалов ВТИ-14 и StopHeat.

Результаты определения диэлектрических характеристик теплоизоляционных материалов резонансным методом измерения на частоте 10^{10} Гц представлены в Таблице 12.

Таблица 12.

Диэлектрические характеристики теплоизоляционных материалов

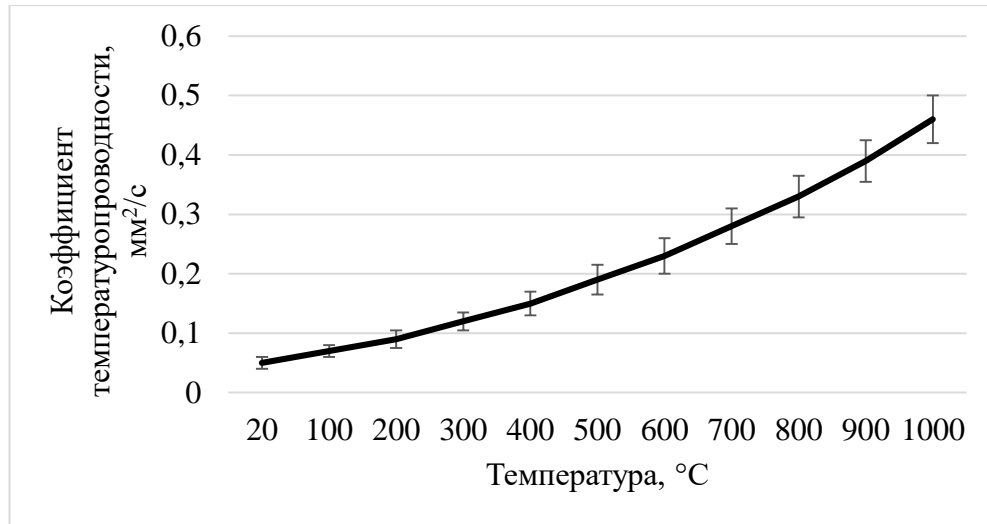
Наименование показателя	Значение показателя		
	Материал ВР-300	Материал ВТИ-14	Материал StopHeat
Диэлектрическая проницаемость	1,37	1,32	1,29
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\times 10^4$	65	89	270

По результатам исследования диэлектрических характеристик можно сделать вывод о невозможности использования материала StopHeat в качестве среднего слоя в трехслойной стенке в элементе радиотехнического назначения в связи с высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь.

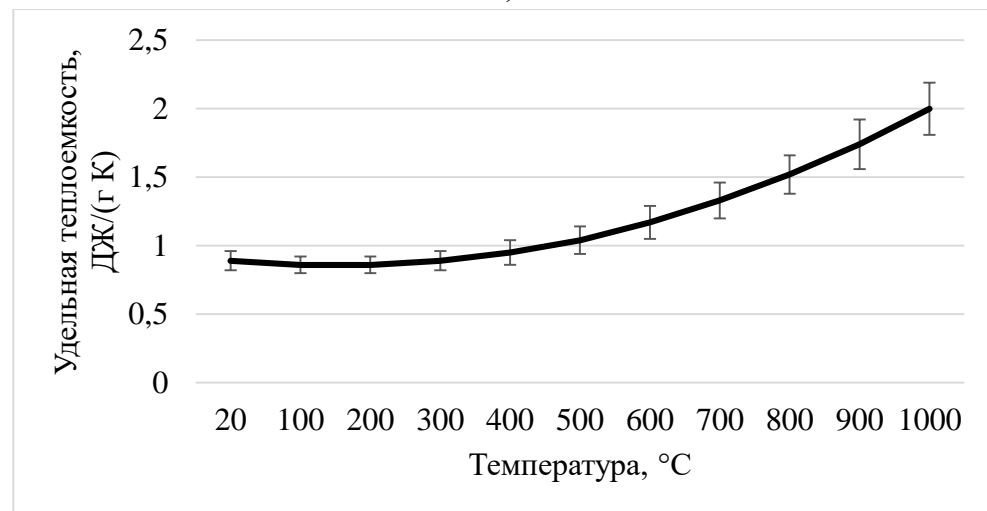
По результатам синхронного термического анализа и оценке диэлектрических характеристик, наиболее перспективным материалом является материал ВР-300.

Результаты определения теплофизических характеристик материала ВР-300 в температурном диапазоне от 20 до 1000 °С представлены на Рисунке 4.3.

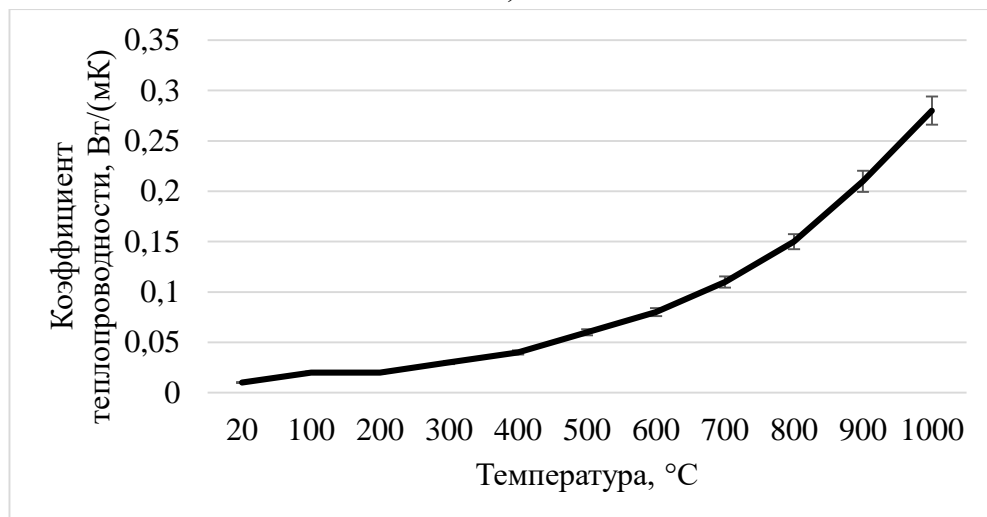
По результатам исследований установлено, что материал ВР-300 обладает стабильными теплофизическими характеристиками, низкой теплопроводностью, сравнительно низким значением диэлектрических потерь.



а)



б)



в)

Рисунок 4.3.

Зависимость теплофизических характеристик материала ВР-300 от температуры испытаний

4.3. Выводы по Главе 4

1. Теплозащитные материалы характеризуются минимальной плотностью, низкой теплопроводностью, малой термической усадкой. Для использования в качестве теплоизоляции в элементах ЛА используются ТЗМ на основе базальтовых, кварцевых, мулиттокремнеземных волокон, волокон на основе оксида алюминия. Материалы могут быть пропитаны различными связующими, неорганическими системами, модифицированы порошковыми добавками на основе микросфер, полимеров, различных органических и неорганических пород и материалов.

2. По комплексу свойств, полученных при проведении исследований, материал ВР-300 характеризуется устойчивостью к термодеструкции в широком диапазоне температур (20 – 900 °С), обладает стабильными диэлектрическими характеристиками и низкой теплопроводностью. В процессе проведения сушки материала принимает требуемую форму и конфигурацию, сокращая технологическое время на изготовление изделий сложной формы.

3. Материал ВР-300 может быть использован в качестве среднего слоя при разработке термостойкой трехслойной конструкции радиотехнического назначения, с целью снижения тепловой нагрузки на оборудование и элементы, располагающиеся под РПО.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

В Главе 5 описана конструкция и технология изготовления теплозащитного экрана головного элемента ЛА, где в качестве материала силового пояса применен новый термостойкий многослойный КМ. Описана разработанная методика по оценке теплового расширения силового пояса, проведены расчеты и определены критерии максимально допустимого расширения. Приведены результаты комплекса наземных испытаний макетов головного элемента ЛА, имитирующих условия эксплуатации. Подтверждена эффективность ТЗЭ и работоспособность головного элемента ЛА.

5.1. Разработка конструкции и технологии изготовления теплозащитного экрана

Для создания головного элемента перспективного ЛА на первоначальном этапе расчета и проектирования в качестве материала оболочки, обеспечивающей несущую способность всей конструкции, была выбрана кварцевая керамика.

На Рисунке 5.1 представлена конструкция головного элемента ЛА без теплозащитного экрана с указанием расчетной тепловой нагрузки, воздействующей на него при режиме автономного полета.

Для снижения тепловой нагрузки, воздействующей на антенное оборудование внутри головного элемента ЛА, а также обеспечения работоспособности узла соединения металлический шпангоут-керамическая

оболочка в условиях высокоскоростного нагрева в конструкцию элемента ЛА был включен теплозащитный экран (Рисунок 5.2).

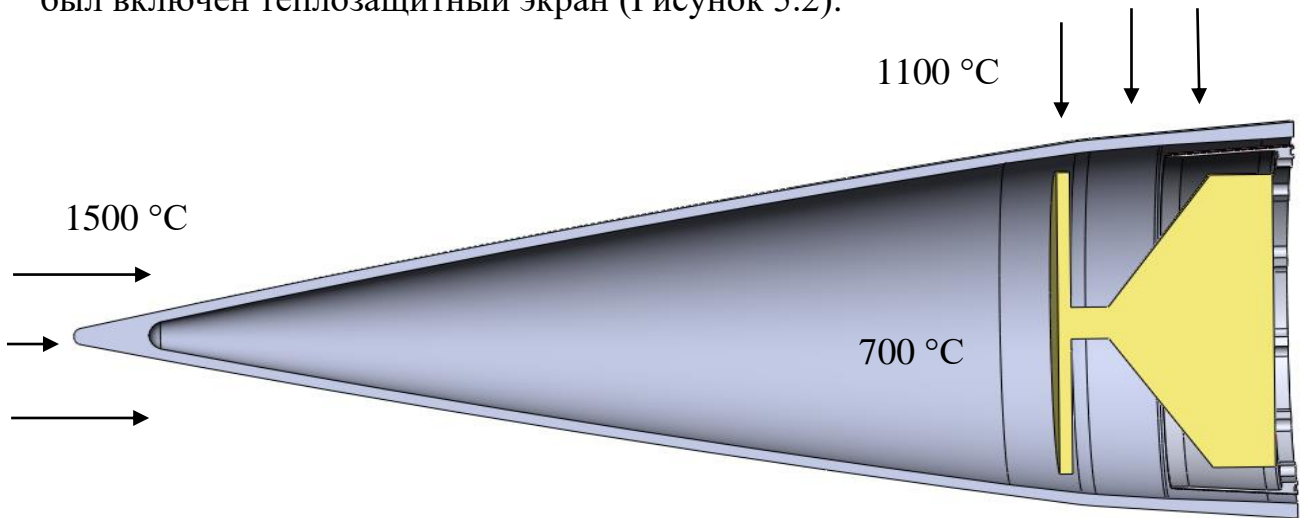
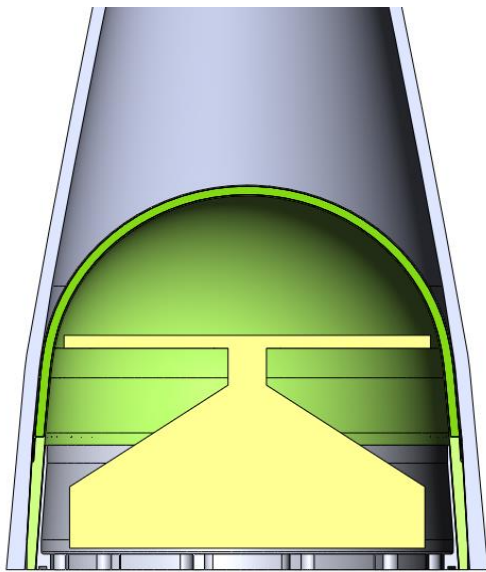
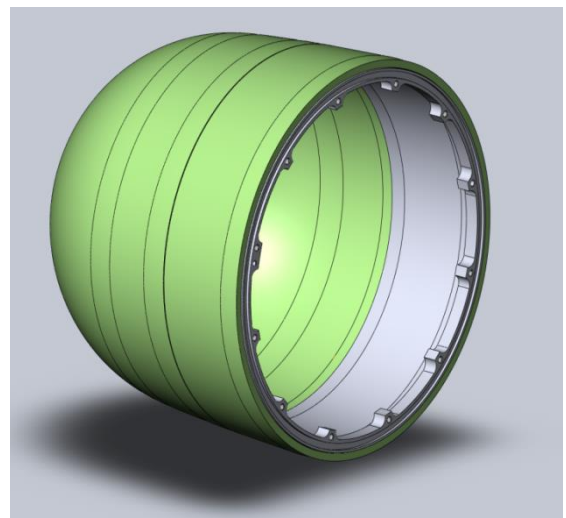


Рисунок 5.1.

Головной элемент ЛА и расчетная тепловая нагрузка, воздействующая на него при автономном полете



а)



б)

Рисунок 5.2.

Фрагмент головного элемента ЛА с теплозащитным экраном (а),
теплозащитный экран (б) [70, 71]

Теплозащитный экран крепится с одной стороны к керамической оболочке, с другой - к металлическому шпангоуту. Такая конструкция

необходима для снижения влияния ТКЛР металлического шпангоута на керамическую оболочку и предотвращения разрушения оболочки в результате прогрева [71]. Для работоспособности конструкции головного элемента ЛА необходимо учитывать тот факт, что в прогретом на рабочем режиме состоянии КМ экрана, расширяясь, давит на керамическую оболочку, имеющую меньший ТКЛР и сдерживается более жестким материалом шпангоута со схожим ТКЛР, но менее прогретым. Таким образом, радиальное расширение теплозащитного экрана вносит существенный вклад в распор керамической оболочки, приводя ее в состояние, близкое к границе работоспособности.

Для оценки влияния экрана на радиотехнические характеристики системы антенна - головной элемент ЛА были проведены расчеты влияния различных вариантов конструкции радиотехнической части экрана на коэффициент прохождения электромагнитной волны. Из различных вариантов была выбрана наиболее оптимальная, представляющая собой трехслойную конструкцию в виде полусферы с центром, расположенным напротив центра сканирующей антенны.

На Рисунке 5.3 представлена конструкция теплозащитного экрана.

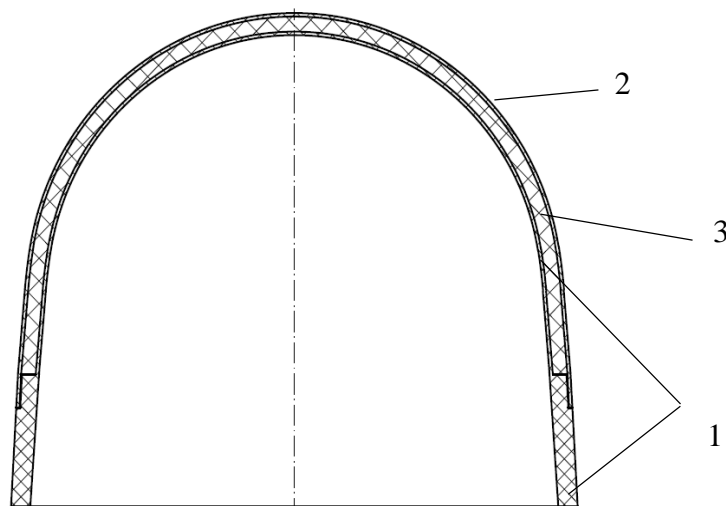


Рисунок 5.3.

Конструкция теплозащитного экрана:

1 – внутренний кожух, 2 – наружный кожух, 3 – средний слой [71]

Конструкция теплозащитного экрана состоит из трехслойной радиотехнической части и силового пояса, обеспечивающего крепление экрана к металлическому шпангоуту и керамической оболочке.

Материалом силового пояса теплозащитного экрана, исходя из ранее проведенных исследований, был выбран разработанный термостойкий многослойный КМ на основе АХФС и комбинации кварцевого и многослойного кремнеземного наполнителя. В качестве материалов обшивок – материал на основе АХФС и кварцевого наполнителя, материала среднего слоя – теплоизоляционный материал ВР-300. Максимальная температура термообработки экрана – 450 °С.

Разработана технология изготовления теплозащитного экрана, включающая в себя отдельное изготовление заготовок наружного и внутреннего кожуха, подготовку теплоизоляционного материала, сборку кожухов с теплоизоляционным материалом.

Исходя из расчетной температуры, воздействующей на теплозащитный экран в радиотехнической зоне, в качестве клея для склеивания трехслойной конструкции была выбрана композиция на основе алюмохромфосфатного связующего и электрокорунда.

Фотография внутреннего и наружного кожухов экрана представлены на Рисунке 5.4.

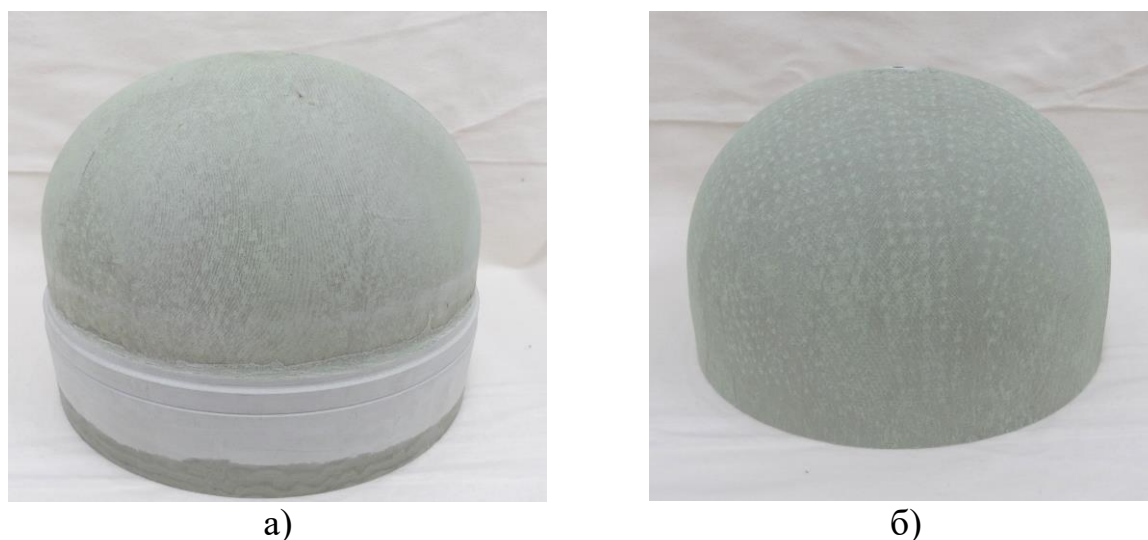


Рисунок 5.4.

Фотографии внутреннего и наружного кожуха экрана

Схема технологического процесса изготовления теплозащитного экрана представлена на Рисунке 5.5



Рисунок 5.5.

Схема технологического процесса изготовления экрана

На Рисунке 5.6 представлена фотография сечения области силового пояса внутреннего кожуха экрана (разработанный многослойный КМ).

На Рисунке 5.7 представлена фотография теплозащитного экрана после сборки наружного, внутреннего кожуха и теплоизоляционного материала ВР-300.

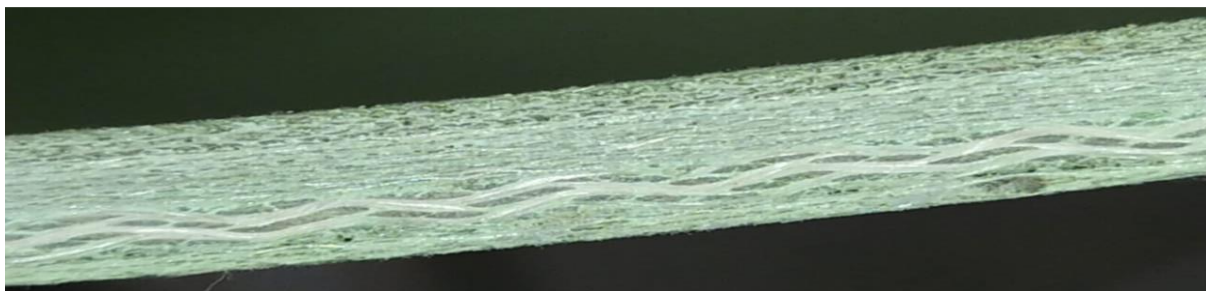


Рисунок 5.6.

Фотография фрагмента внутреннего кожуха (многослойный КМ)

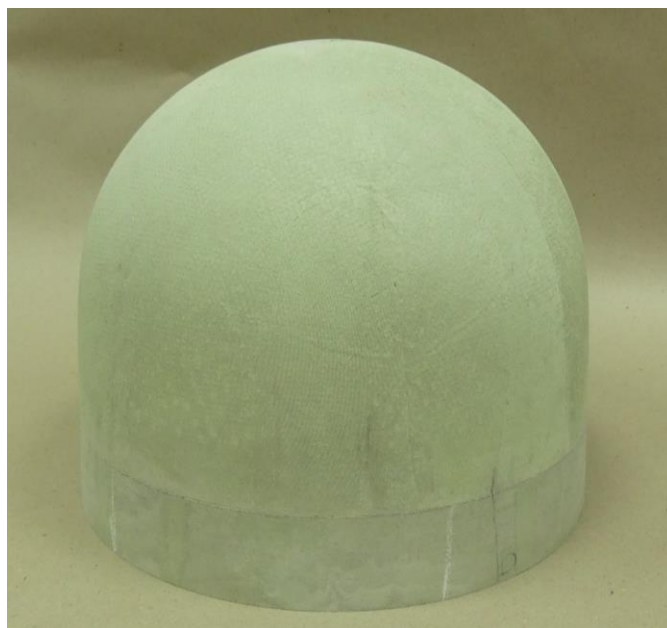


Рисунок 5.7.

Фотография теплозащитного экрана после сборки кожухов и механической обработки экрана

5.2. Определение теплового расширения и расчет максимально допустимого значения расширения теплозащитного экрана

Для оценки теплового расширения теплозащитного экрана в радиальном направлении была разработана методика по определению радиальных перемещений наружной поверхности силового пояса экрана. По полученным значениям перемещения косвенно можно получить значение ТКЛР КМ в

радиальном направлении, используя которое рассчитать максимальные напряжения в керамической оболочке элемента ЛА в сборе.

Нагрев теплозащитного экрана в специальном устройстве осуществляется индукционным способом с помощью нагревателя, представляющего собой индуцирующий провод прямоугольного сечения, расположенный внутри промежуточного нагревательного элемента, выполняющего роль твердотельного излучателя. Прямоугольное сечение провода позволяет сконфигурировать электромагнитное поле большой мощности без необходимого активного охлаждения водой [70].

Для обеспечения точного измерения перемещения внешней поверхности теплозащитного экрана элементы индукционного нагревателя расположены во внутренней полости экрана, при этом индукционная катушка располагается внутри нагревательного пояса [70].

Контроль температуры теплозащитного экрана в процессе испытаний осуществлялся на внутренней и внешней поверхности экрана с помощью термоэлектрических преобразователей (термопар) типа ХА, закрепленных с использованием керамического клея холодного отверждения по схеме на Рисунке 5.8.

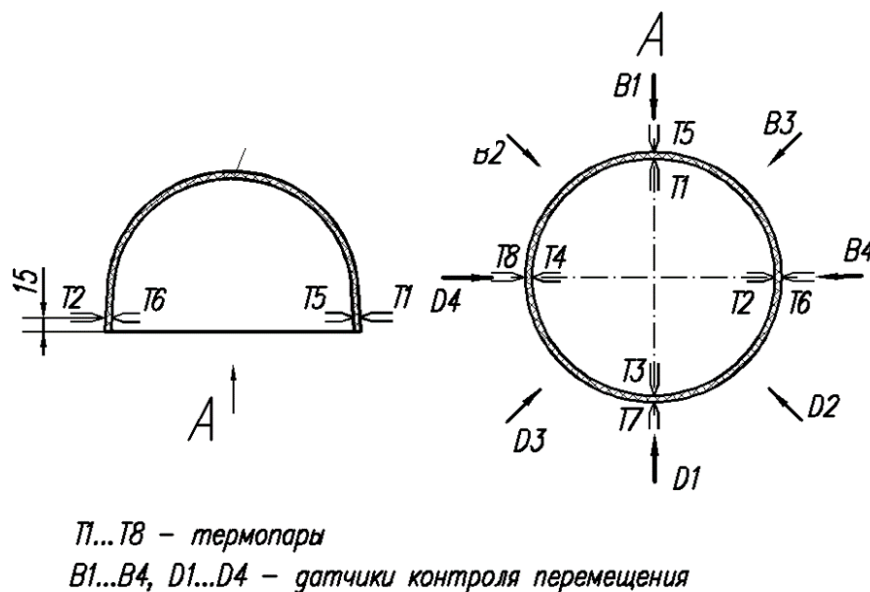


Рисунок 5.8.

Схема установки термопар и датчиков измерения перемещения [70]

Нагрев внутренней поверхности теплозащитного экрана осуществлялся до температуры (440 ± 10) °С. В процессе нагрева регистрировались деформации теплозащитного экрана в каждой из восьми контрольных точках тензодатчиков [70].

После проведения испытаний значения диаметрально противоположных тензодатчиков суммировались ($B1+D1$, $B2+D2$, $B3+D3$, $B4+D4$), что позволяет исключить влияние перемещения экрана в процессе нагрева. В результате испытаний определяется тепловое расширение силового пояса теплозащитного экрана в каждом из четырех направлений контрольного сечения и путем сравнения этих значений определяется максимальное значение теплового расширения.

Значения регистрируются измерительно-вычислительным комплексом МИС-400.

Исследованию на определение теплового расширения подвергались экраны, изготовленные с разной конструкцией стенки силового пояса. Результаты определения изменения диаметра наружной поверхности экрана в момент максимальных значений перемещений представлены в Таблице 13.

Таблица 13.

Изменение диаметра наружной поверхности экранов

Особенности технологии и конструкции	0 °	45 °	90 °	135 °
Экран с силовым поясом из разработанного многослойного композиционного материала	361 мкм	380 мкм	328 мкм	308 мкм
Экран с силовым поясом из материала ХАФСкв	106 мкм	833 мкм	635 мкм	62 мкм

По полученным результатам, представленным в Таблице 13 можно косвенно получить значения ТКЛР материала стенки теплозащитного экрана в радиальном направлении, используя которое, можно рассчитать максимальные напряжения в керамической оболочке.

Расчет ТКЛР силового пояса теплозащитного экрана по приращению диаметрального размера при нагреве от 20 до 440 °С:

$$\varepsilon = \frac{U_d}{d_0} = \alpha \Delta T, \quad (5.1)$$

$$\alpha_{\text{ХАФСкв-1}} = \frac{U_d}{d_0 \Delta T} = 6.2 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}, \quad (5.2)$$

$$\alpha_{\text{ХАФСкв+мкт}} = \frac{U_d}{d_0 \Delta T} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}. \quad (5.3)$$

Максимальные напряжения в керамической оболочке в окружном направлении включают в себя долю от тепловой нагрузки (температурных деформаций) и долю от силовой нагрузки:

$$\sigma_\theta = \sigma_\theta^T + \sigma_\theta^F. \quad (5.4)$$

Замена материала силового пояса теплозащитного экрана направлена на снижение ТКЛР, и, следовательно, на снижение температурных напряжений в керамике σ_θ^T . Доля «силовых» напряжений постоянна и составляет 4 МПа.

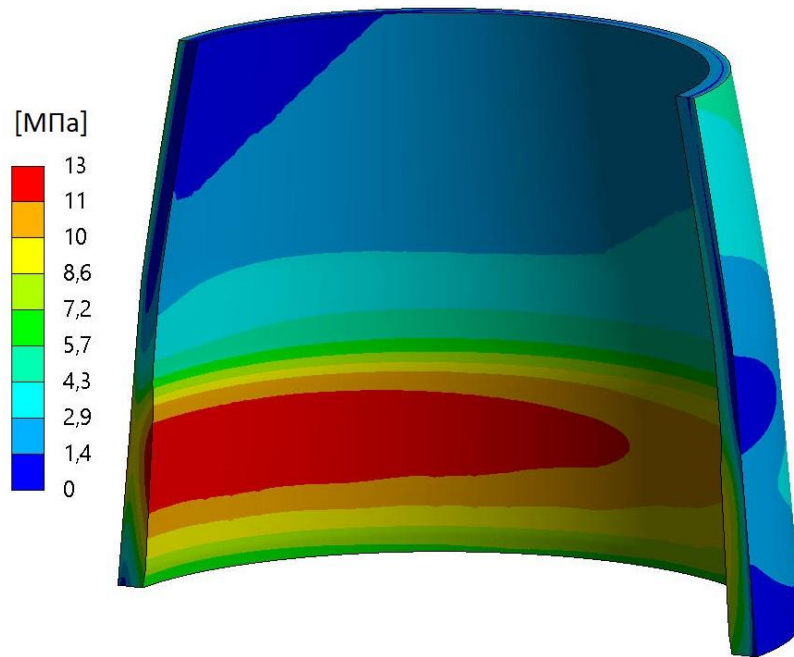
Смоделированы максимальные напряжения в керамической оболочке, вызываемые тепловым расширением силового пояса теплозащитных экранов, полученных по формулам (5.2), (5.3) с применением программы для расчета инженерных задач методом конечных элементов ANSYS (Рисунок 5.9.).

Разрушающее напряжение керамической оболочки составляет 21 МПа. С учетом запаса по напряжениям ($f = 1,3$), максимально допустимые напряжения в керамической оболочке составляют 16 МПа.

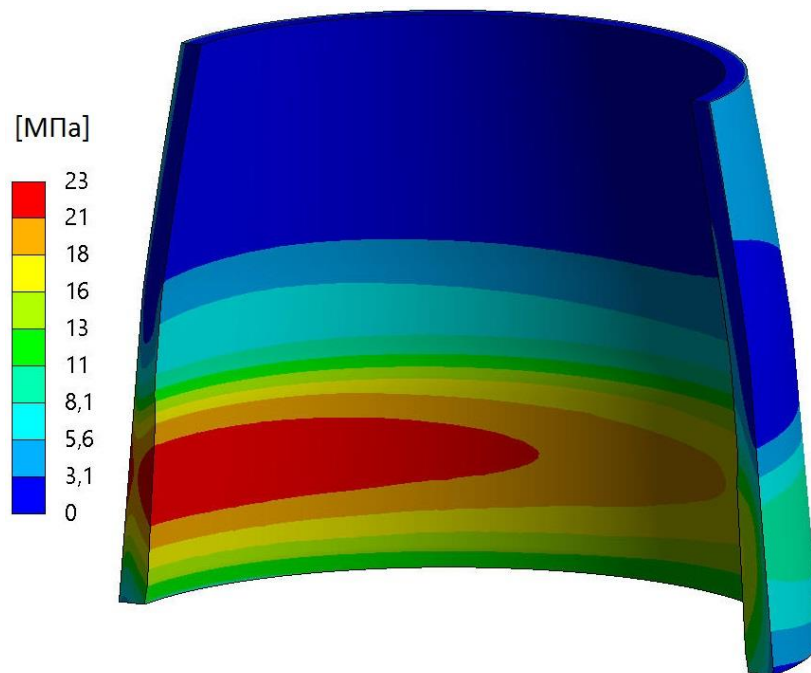
С применением программы ANSYS был определен максимальный ТКЛР материала стенки силового пояса, при котором напряжение в керамической оболочке не превысит разрушающее напряжение кварцевой керамики, с учетом запаса по напряжениям ($\alpha = 3,5 \times 10^{-6}$) 1/°С.

Максимально допустимые перемещения внешней поверхности силового пояса теплозащитного экрана рассчитаны по формуле (5.5) и составляют 470 мкм.

$$U_d = \alpha \times \Delta T \times d_0 = 470 \text{ мкм}. \quad (5.5)$$



а)



б)

Рисунок 5.9.

Моделирование максимальных напряжений в керамической оболочке,
вызываемые расширением силового пояса теплозащитного экрана:

а- многослойный КМ, б – ХАФСкв

Полученные результаты по определению максимальных значений перемещений наружной поверхности силового пояса теплозащитного экрана, изготовленного из материала ХАФСкв существенно превышают максимально допустимые значения и могут привести к разрушению керамической оболочки в процессе нагрева при режиме эксплуатации. Значения максимального перемещения наружной поверхности экрана с силовым поясом из разработанного многослойного КМ существенно меньше расчетного максимально допустимого значения 470 мкм.

Методика по определению теплового расширения была внедрена в технологический процесс изготовления теплозащитного экрана после операции механической обработки экрана (Рисунок 5.5).

5.3. Проведение наземных испытаний головного элемента летательного аппарата

Проведены измерения радиотехнических характеристики теплозащитного экрана отдельно и в сборе с керамической оболочкой. В результате измерений установлено, что коэффициент прохождения радиоволны в радиотехнической (трехслойной) части теплозащитном экране составляет 95 – 98%.

Теплозащитный экран не оказывает негативного влияния на РТХ головного элемента ЛА в целом, уровень характеристик изделия в сборе соответствует требованиям, предъявляемым к головному элементу ЛА.

5.3.1. Проведение теплопрочностных испытаний головного элемента летательного аппарата

При проведении теплопрочностных испытаний головной элемент ЛА подвергается испытаниям на комбинированное воздействие механических нагрузок и температуры с целью проверки работоспособности в условиях,

имитирующих аэродинамические нагрузки в соответствии с режимами эксплуатации. Схема испытаний изделия представлена на Рисунке 5.10.

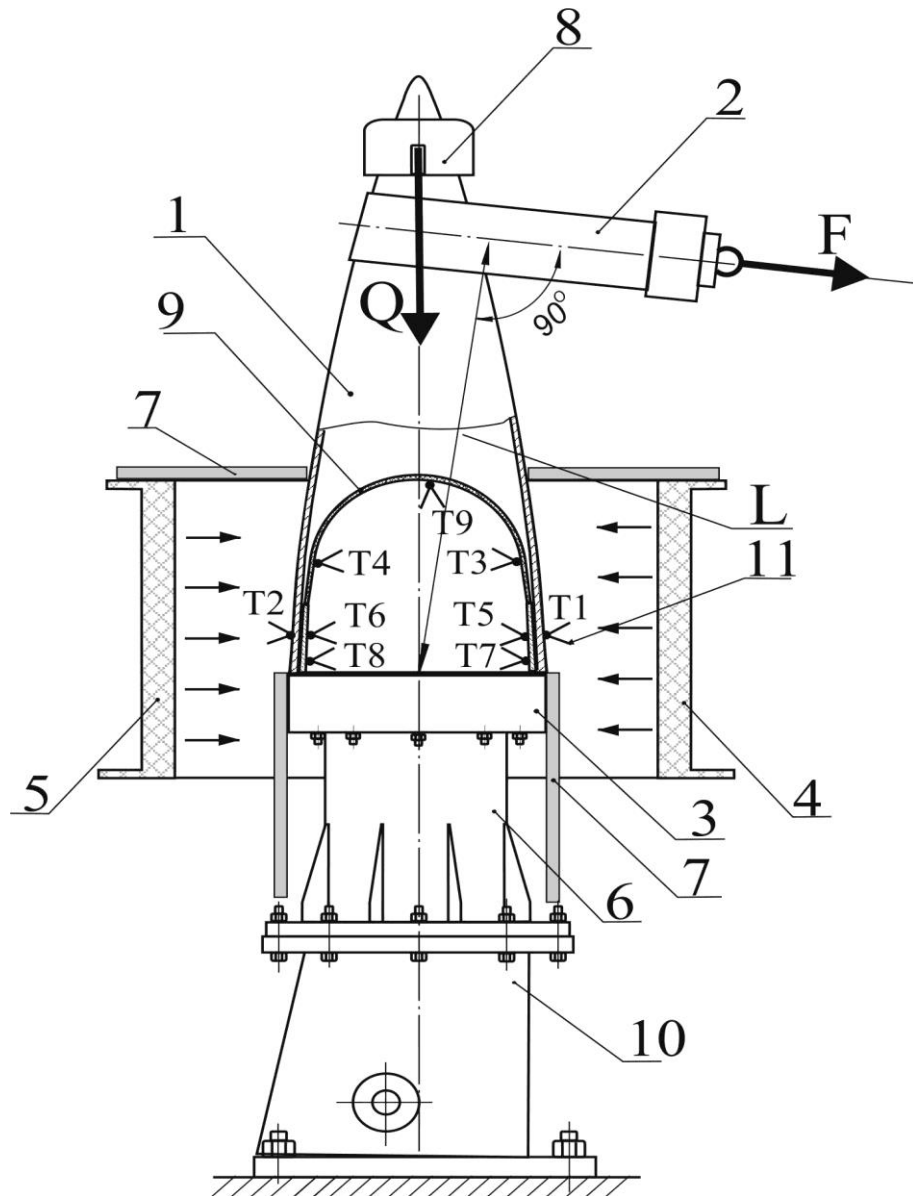


Рисунок 5.10.

Схема испытаний головного элемента ЛА:

- 1 – изделие, 2 – хомут, 3 – переходник, 4, 5 – нагревательные панели,
 6 – подставка, 7 – теплоизоляция, 8 – насадка, 9 – теплозащитный экран,
 10 – тумба, 11- термопары,
 F – поперечная силовая нагрузка, Q – осевая силовая нагрузка,
 L – плечо приложения поперечной нагрузки,
 T1, T2 – термопары, регулирующие нагрев,
 T3 – T9 – контрольные термопары

В ходе проведения испытаний контролируются температура внешней и внутренней поверхности изделия (T), поперечная силовая нагрузка (F), осевая силовая нагрузка (Q).

Испытаниям на теплопрочность подвергались элементы ЛА, в которых керамические оболочки были собраны с теплозащитными экранами, изготовленными с разным материалом стенки силового пояса.

При проведении испытаний макет изделия, собранный с теплозащитным экраном, силовой пояс которого изготовлен из материала ХАФСкв, разрушился. Внешний вид макета изделия после проведения испытаний представлен на Рисунке 5.11.



Рисунок 5.11.

Внешний вид макета изделия после проведения испытаний на теплопрочность
(экран из материала ХАФСкв)

Разрушение керамической оболочки вызвано «распуханием» экрана, обусловленным тепловым расширением материала ХАФСкв в радиальном направлении в условиях теплопрочностного режима. Полученные результаты коррелируют с результатами определения относительного удлинения перпендикулярно армирующим слоям на образцах материала ХАФСкв и с

результатами определения теплового расширения силового пояса теплозащитного экрана в части значительного превышения допустимого максимального перемещения внешней поверхности экрана.

Макет изделия, собранный с теплозащитным экраном, силовой пояс которого изготовлен из разработанного термостойкого многослойного радиопрозрачного композиционного материала, испытания на теплопрочность выдержал.

5.3.2. Проведение испытаний на воздействие кинетического нагрева элемента летательного аппарата

Целью проведения испытаний на воздействие кинетического нагрева является проверка работоспособности элемента ЛА (прочность и обеспечение теплозащитных функций антенного оборудования) в условиях, имитирующих аэродинамический нагрев изделия.

На первом этапе были проведены испытания макета элемента ЛА, представляющего собой керамическую оболочку без теплозащитного экрана. Целью испытания являлась оценка теплового состояния внутренней полости керамической оболочки и реального нагрева антенного оборудования. Для этого внутри макетной оболочки на заданном уровне был размещен имитатор антенного оборудования. В ходе проведения испытаний фиксировалась температура на внутренней и наружной поверхности оболочки, а также на имитаторе.

В результате испытания опытного макета изделия было установлено, что температуры, полученные в точках на имитаторе антенного оборудования, подтверждают значительный прогрев внутренней полости макетной оболочки за счет переизлучения тепла от внутренней поверхности: температура воздуха в свободном объёме над центром имитатора составила 620 °С. Непосредственно на имитаторе к концу режима зафиксированы следующие температуры: 430 °С

– в центре имитатора, на периферии – до 480 °С. Для работоспособности антенного оборудования такой прогрев совершенно неприемлем.

Для оценки эффективности снижения тепловой нагрузки на антенном оборудовании проводились испытания макета головного элемента ЛА с теплозащитным экраном, изготовленным по разработанной технологии (Рисунок 5.5), с применением теплоизоляционного материала ВР-300 в качестве материала среднего слоя в радиопрозрачной трехслойной конструкции, силовой пояс экрана – разработанный многослойный термостойкий КМ.

При проведении испытаний на воздействие кинетического нагрева контролируется температура на внешней и внутренней поверхности изделия, а также температура на теплозащитном экране. Схема расположения термодпар на теплозащитном экране представлена на Рисунке 5.12.

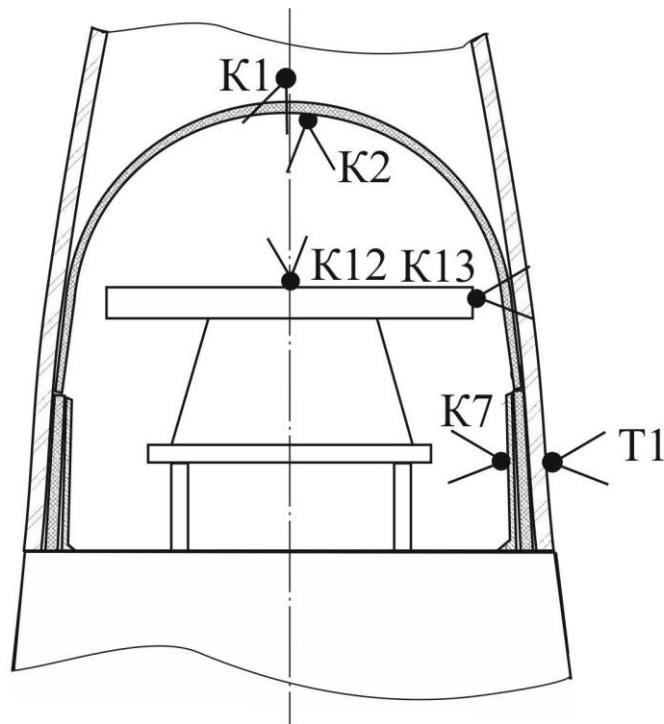


Рисунок 5.12.

Схема расположения термодпар во внутренней полости изделия:

К2, К7, К12, К13- термодпары, устанавливаемые во внутренней полости изделия,

К1 – на воздухе внутри изделия,

Т1 термодпара, регулирующая нагрев

График распределения температуры во внутренней полости макета изделия с теплозащитным экраном при проведении испытаний на воздействие кинетического нагрева, имитирующего режим эксплуатации элемента ЛА, представлен на Рисунке 5.13.

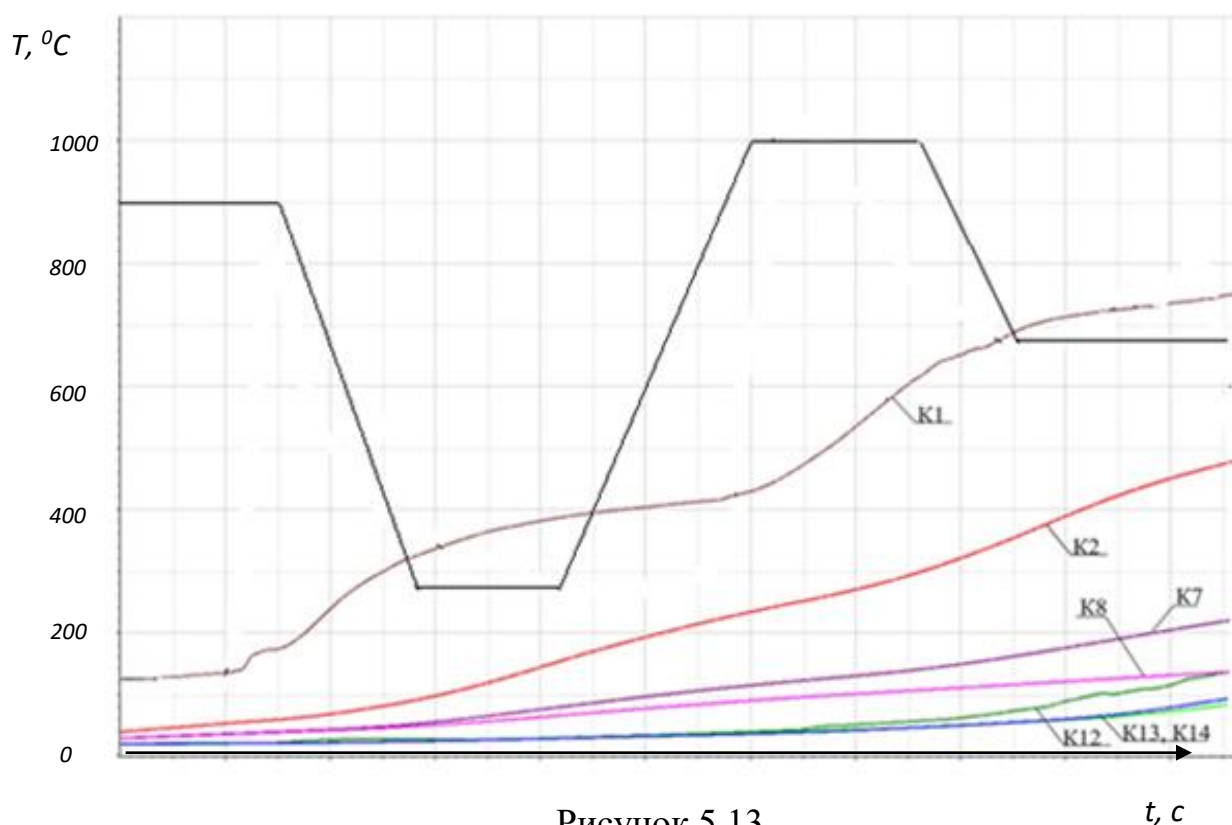


Рисунок 5.13.

График изменения показаний внутренних и внешней термопар на элементе ЛА при проведении испытаний на воздействие кинетического нагрева

При максимальной температуре внешней боковой поверхности головного элемента ЛА до 1050 °C прогрев зоны металлического шпангоута к концу режима составил 200 °C. Максимальный прогрев внутренней полости керамической оболочки выше теплозащитного экрана (воздуха) к концу режима составил 720 °C, а непосредственно на имитаторе зафиксированы следующие температуры: 100 °C – в центре, на периферии – до 80 °C. Таким образом, была подтверждена эффективность снижения тепловой нагрузки на элемент ЛА при использовании разработанного теплозащитного экрана, работоспособность и эксплуатационная надежность.

Положительные результаты испытаний макетов, изготовленных из многослойного термостойкого композиционного материала, позволили внедрить результаты диссертационной работы в производство АО ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина».

5.4. Выводы по Главе 5

1. Описана конструкция головного элемента перспективного ЛА. Для снижения тепловой нагрузки, воздействующей на антенное оборудование внутри головного элемента ЛА, а также обеспечения работоспособности узла соединения металлический шпангоут-керамическая оболочка в условиях высокоскоростного нагрева в конструкцию элемента ЛА разработан теплозащитный экран.

2. Разработанная конструкция ТЗЭ состоит из трехслойной радиотехнической части и силового пояса, обеспечивающего крепление экрана к металлическому шпангоуту и керамической оболочке. Материалом силового пояса выбран разработанный термостойкий многослойный КМ на основе алюмохромфосфатного связующего. Разработан технологический процесс изготовления ТЗЭ головного элемента ЛА.

3. Разработана методика по оценке теплового расширения силового пояса ТЗЭ, проведены расчеты и определены критерии по максимально допустимому значению для узла соединения. Произведены исследования теплового расширения силового пояса макетов ТЗЭ.

4. Проведены теплопрочностные испытания макетов головных элементов ЛА с теплозащитным экраном в сборе. Макет элемента ЛА с ТЗЭ, где материалом силового пояса являлся разработанный многослойный термостойкий КМ, успешно выдержал испытания без разрушения, что подтвердило эксплуатационную надежность конструкции.

5. Проведены испытания на воздействие кинетического нагрева

макетов элементов ЛА без ТЗЭ, и в сборе с ТЗЭ. При максимальной температуре окружающей среды до 1500 °С, фронтальной температуре до 1050 °С на керамической оболочке, температура на имитаторе антенного оборудования на макетах без ТЗЭ и с ТЗЭ составила: в центре – 430 и 100 °С, на периферии – 480 и 80 °С соответственно. Максимальная температура на шпангоуте в макете элемента ЛА в сборе с ТЗЭ составила 200 °С. Таким образом, подтверждена эффективность снижения тепловой нагрузки на антенном оборудовании с помощью разработанного ТЗЭ и правильность выбора конструкции и материалов ТЗЭ.

6. Измерения радиотехнических характеристик показали, что ТЗЭ не оказывает негативного влияния на РТХ изделия в целом, уровень характеристик изделия в сборе соответствует требованиям, предъявляемым к элементу ЛА.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены исследования микроструктуры, элементного и фазового состава композиционного материала на основе неорганического алюмохромфосфатного связующего. Установлена связь изменения микроструктуры алюмохромфосфатного связующего и композиционного материала на его основе (фрагментация фазовых составляющих, содержащих Al и P в объеме образца) после термообработки при 450 °С с изменением физико-технических свойств композиционного материала.

2. Впервые проведена оценка относительного удлинения композиционного материала на основе неорганического алюмохромфосфатного связующего перпендикулярно армирующим слоям. Установлена связь между увеличением температуры термообработки алюмохромфосфатного композиционного материала и смещением начала необратимого термического расширения в область более высоких температур.

3. Установлен факт уменьшения необратимого термического расширения при применении многослойной кремнеземной ткани в качестве наполнителя. Разработан многослойный термостойкий радиопрозрачный композиционный материал на основе алюмохромфосфатного связующего и комбинации кварцевого и многослойного кремнеземного наполнителя и технология его изготовления с учетом оптимизации термических и физико-механических свойств за счет фрагментации фаз при применении многослойной кремнеземной ткани.

4. Показано увеличение прочностных характеристик многослойного термостойкого композиционного материала в температурном диапазоне свыше 450 °С относительно свойств материала ХАФСкв в направлении основы кварцевой ткани ($\sigma_{изг.}$ на 28 – 69 %, $\sigma_{сж.}$ на 5 – 14%). Прочностные характеристики многослойного термостойкого радиопрозрачного композиционного материала в температурном диапазоне 20 – 600 °С в

направлении утка кварцевой ткани выше характеристик материала ХАФСкв в аналогичном направлении ($\sigma_{сж.}$ на 20 – 50 %, $\sigma_{межсл. сдв.}$ на 130 – 230 %), что объясняется внесением в стенку композиционного материала слоя кремнеземной ткани МКТ-2,5. Увеличение прочностных характеристик многослойного термостойкого композиционного материала при температуре свыше 450 °С связано с более равномерным перераспределением соединений и молекулярных комплексов, содержащих Al и P при проведении термообработки материала.

5. Реализована конструкция теплозащитного экрана головного элемента летательного аппарата, где в качестве материала силового пояса использован разработанный многослойный радиопрозрачный термостойкий композиционный материал. Разработана технология изготовления теплозащитного экрана с повышенными эксплуатационными характеристиками и методы контроля его характеристик.

6. Проведены испытания и разработана методика по оценке теплового расширения силового пояса теплозащитного экрана из многослойного радиопрозрачного термостойкого композиционного материала на основе алюмохромфосфатного связующего, проведены расчеты и определены критерии по максимально допустимому значению теплового расширения для узла соединения элемента летательного аппарата с теплозащитным экраном ($\alpha < 3,0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$).

7. Подтверждена эффективность снижения тепловой нагрузки на антенном оборудовании с помощью разработанного теплозащитного экрана, работоспособность и эксплуатационная надежность проведенными комплексами испытаний теплозащитного экрана и макетов головного элемента летательного аппарата, имитирующие режимы эксплуатации.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АФС	- алюмофосфатное связующее
АХФС	- алюмохромфосфатное связующее
ДСК	- дифференциальная сканирующая калориметрия
КМ	- композиционный материал
ЛА	- летательный аппарат
ОКР	- опытно-конструкторская разработка
РГСН	- радиолокационная головка самонаведения
РПО	- радиопрозрачный обтекатель
РСМА	- рентгеноспектральный микроанализ
РФА	- рентгенофазовый анализ
СТА	- синхронный термический анализ
ТА	- термический анализ
ТГА	- термогравиметрический анализ
ТЗМ	- теплозащитный материал
ТКЛР	- температурный коэффициент линейного расширения
ХФС	- хромфосфатное связующее

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Композиционные материалы для радиопрозрачных обтекателей летательных аппаратов / И.Г. Атрощенко [и др.] // Новые огнеупоры. 2014. №10. С. 19 - 23.
2. Технология изготовления обтекателей из композиционных материалов: учебное пособие / В.В. Василенко [и др.]. Харьков: Национальный аэрокосмический университет «Харьковский авиационный институт», 2005. 48 с.
3. Состояние работ в области синтеза радиопрозрачных материалов и перспективы создания новых композиций с улучшенными радиотехническими характеристиками / Е.И. Суздальцев [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. 2008. №2. С. 45 - 52.
4. Пак Ч.Г., Батрашов В.М. Фосфатные композиционные материалы // Новые материалы и технологии их получения: Материалы 5-й Международной научно-практической конференции. Екатеринбург. 2011.
5. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев [и др.]. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
6. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
7. Бондалетова Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 118 с.
8. Адаменко Н.А., Агафонова Г.В., Фетисов А.В. Полимерные композиционные материалы: учебно-методическое пособие. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2016. 96 с.
9. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 2010. 98 с.
10. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства,

технология: учебное пособие / М.Л. Кербер [и др.]. Спб.: Профессия, 2008. 557 с.

11. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы: учебное пособие. Спб.: Научные основы и технологии, 2010. 822 с.

12. Огневой В.Я. Машиностроительные материалы: учебное пособие. Барнаул.: изд-во АлтГГУ, 2002. 343 с.

13. Баурова Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учебное пособие. М.: МАДИ, 2016. 264 с.

14. Стеклопластики на основе неорганических связующих: энциклопедический справочник / Е.П. Швецов [и др.] // Все материалы. 2015. №10. С. 14 - 19.

15. Arun S. Wagh Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications. Elsevier. 2016. P. 17 - 31.

16. Исследования процессов синтеза модифицированных фосфатных связующих и огнеупорных композиций на их основе / О.Ю. Тихоненко [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII, №8. С. 42 - 44.

17. Абызов В.А., Ряховский Е.Н. Разработка и опыт применения огнеупорных клеев на фосфатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. №11. С. 28 - 31.

18. Батрашов В.М., Пак Ч.Г. Разработка и исследование высокотемпературной матрицы для жаростойкого поляризованного материала // Известия ВУЗов. Поволжский регион. Технические науки. Машиностроение и машиноведение. 2012. Вып. 24. №4. С. 112 - 119.

19. Исследования неорганических фосфатных связующих, работоспособных при высоких температурах / В.А. Дьяконов [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №6 (187). С. 79 - 81.

20. Применение технологий химического газофазного осаждения для уменьшения пористости оксидных материалов / Т.С. Кониченко [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. №3 (199). С. 25 - 27.

21. Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения / Пер с англ. под ред. А.И. Шерешевского. М.: Издательство, 1962. 687 с.
22. Исследование термических превращений алюмофосфатного связующего и композиций на его основе с различными наполнителями / П.Л. Журавлева [и др.] // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89, №3. С. 313 - 319.
23. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976. 196 с.
24. Демин С.А. Неорганическое композиционное антикоррозийное покрытие для защиты стальных деталей и особенностей ее формирования: дис. ... канд. техн. наук. Москва. 2021. 153 с.
25. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий / С.Л. Голышко-Вольфсон [и др.]. М.-Л.: Химия, 1968. 192 с.
26. Шаяхметов У.Ш. Композиционные материалы на основе нитрида кремния и фосфатных связующих. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 128 с.
27. Бромберг А.В., Касаткина А.Г., Копейкин В.А. Алюмохромфосфатное связующее // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т.5, №4. С. 805 - 807.
28. Александрова Г.Г., Рашкован И.Л. Технология и свойства фосфатных материалов / Под ред. Копейкина В.А. М.: Стройиздат, 1974. С. 27-32.
29. Рашкован И.Л., Кузьминская Л.Н., Копейкин В.А. К вопросу о термических превращениях алюмофосфатных связующих // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т.2, №3. С.541 - 549.
30. Медведева В.М., Медведев В.А., Тананаев И.В. Исследование термических превращений в алюмофосфатном связующем методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т.1, №1. С. 211 - 215.
31. Голышко-Вольфсон С.Л., Сычев М.М., Судакас Л.Г. Химические основы технологии фосфатных связок и покрытий. Л.: Химия, 1968. 191 с.

32. Голыинко-Вольфсон С.Л., Судакас Л.Г. О некоторых закономерностях проявления вяжущих свойств в фосфатных системах // Журнал прикладной химии. 1965. Т. 38. №7. С. 1466 – 1472.
33. Уайгант Дж. Ф. Процессы керамического производства / Под ред. У. Дж. Кингери. Пер. с англ. под ред. П.П. Будникова. М.: Издательство, 1960. С. 210 - 232.
34. Физико-химические особенности твердения алюмофосфатной композиции / Э.А. Хайдаршин [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21. №1. С. 21 - 31.
35. Твердение алюмофосфатной композиции при нагреве/ В.С. Бакунов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. №3. С. 24 - 27.
36. Копейкин В.А., Климентьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. М.: Металлургия, 1986. 104 с.
37. Медведская Э.И., Рашкован И.Л. Физико-химические исследования алюмохромфосфатного связующего на техническом сырье // Технология и свойства фосфатных материалов. М.: Стройиздат, 1974. С. 17 - 26.
38. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков / А.О. Курносов [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 64 - 70.
39. Теоретический расчет и экспериментальное определение модуля упругости и прочности стеклопластика ВПС-53/120 / Д.А. Мельников [и др.] // Труды ВИАМ: электр. науч.-техн. журн. 2017. №1. С. 108.
40. Гутников С.И., Лазорьяк Б.И., Селезнев А.Н. Стеклянные волокна: учебное пособие. М.: МГУ, 2010. С. 27 - 39.
41. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г. Гуртовник [и др.]. М.: Мир. 2003. 368 с.
42. Первушин Ю.С., Жирнаков В.С. Проектирование и прогнозирование механических свойств однонаправленного слоя из

композиционного материала: учебное пособие. Уфа: Уфимский государственный авиационный технический ун-т, 2002. 127 с.

43. Иващенко Е.А. Замасливатели и аппреты для базальтовых и стеклянных волокон // Химическая технология. 2008. Т.9. №1. С. 16 – 20.

44. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981. 232 с.

45. Сидорина А.И., Гуняева А.Г. Тканые армирующие наполнители для полимерных композиционных материалов. Обзор // Химические волокна. 2014. №2. С.20 - 23.

46. Армированные стеклопластики в конструкциях // Сб. статей под ред. В.В. Павлова. М.: ОНТИ ВИАМ, 1971. С.18 - 25.

47. Конструкционный прессматериал: а.с. №510457 СССР / Т.М. Дмитриева [и др.]. Заявл. 31.05.74; опубл.15.04.76. Бюл. №14.

48. Пак Ч.Г., Батрашов В.М. Возможность регулирования структуры и свойств фосфатных композиционных материалов // Перспективы развития строительного материаловедения: энерго- и ресурсосбережения в строительстве: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Челябинск, 2011. С. 26 – 29.

49. Высокотемпературные неорганические стеклотекстолиты/ И.Ф. Давыдова [и др.] // Стекло и керамика. 2014. №2. С. 23 - 26.

50. Композиция для изготовления высокотемпературного электроизоляционного стеклотекстолита: патент на изобретение №2076086 РФ / И.А. Захаров [и др.]. Заявл. 11.02.93; опубл. 27.03.97. Бюл. №9.

51. Способ изготовления высокотемпературного электроизоляционного стеклотекстолита: патент на изобретение №2132833 РФ / И.А. Захаров, З.Ф. Крылова. Заявл. 02.12.97; опубл. 10.07.99. Бюл. №19.

52. Композиция стеклотекстолита и способ его изготовления: патент на изобретение №2211201 РФ / З.Ф. Крылова [и др.]. Заявл. 25.06.01; опубл. 27.08.03. Бюл. № 24.

53. Способ изготовления высокотемпературного электроизоляционного стеклотекстолита: патент на изобретение №2162458 РФ / З.Ф. Крылова [и др.]. Заявл. 17.05.99; опубл. 27.01.01. Бюл. №3.

54. Способ получения радиотехнического материала: патент на изобретение №2220930 РФ / Б.Ф. Пронин [и др.]. Заявл. 30.04.02; опубл. 10.01.04. Бюл. №1.

55. Разработка высокотемпературных композиционных материалов теплозащитного и радиотехнического назначения / И.Г. Атрощенко [и др.] // Перспективные материалы. 2014. №10. С. 17 - 21.

56. Способ получения радиотехнического материала: патент на изобретение №2544356 РФ / П.А. Степанов [и др.]. Заявл. 05.03.14; опубл. 20.03.15. Бюл. №8.

57. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Т. Малви [и др.]. М.: Мир, 1986. 351 с.

58. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн [и др.]. М.: Мир, 1984. 303 с.

59. ГОСТ 10978-2014. Стекло и изделия из него. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения. М.: Стандартинформ, 2015. 11 с.

60. DIN 51045-1: 2005-08. Определение термического расширения твердых тел. Часть 1. Основные правила. 2005.

61. ASTM E-228 -17 Standart Test Method for Lineer Thermal Expansion of Solid Materials with a Push-Rod Dilatometer. 2017.

62. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: Стандартинформ, 2014. 10 с.

63. ГОСТ 25604-82. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах // Механические испытания. Расчет и испытания на прочность: Сборник

стандартов. М.: Стандартиформ, 2005. С. 234 – 239.

64. ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010). Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. М.: Стандартиформ, 2016. 24 с.

65. ГОСТ 9550-81. Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе. М.: Издательство стандартов, 2004. 8 с.

66. ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002). Пластмассы. Метод испытания на сжатие. М.: Стандартиформ, 2014. 21 с.

67. ASTM C1292-10. Standard Test Method for Shear Strength of Continuous Fiber-Reinforced Advanced Ceramics at Ambient Temperatures.

68. ГОСТ Р 56754-2015 (ИСО 11357-4:2005). Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) Часть 4. Определение удельной теплоемкости. М.: Стандартиформ, 2016. 15 с.

69. ГОСТ Р 57943-2017 (ИСО 22007-4: 2008). Пластмассы. Определение теплопроводности и температуропроводности. Часть 4. Метод лазерной вспышки. М.: Стандартиформ, 2017. 15 с.

70. Расчетно-экспериментальное исследование температурного коэффициента линейного расширения элементов конструкции летательных аппаратов из высокотемпературного композиционного материала / И.Г. Атрощенко [и др.] // Деформирование и разрушение композиционных материалов и конструкций: Труды третьей международной конференции. М., 2018. С.165 - 166.

71. Разработка термостойких многослойных конструкций и композиционных материалов для летательных аппаратов» / И.Г. Атрощенко [и др.] // Новые материалы и технологии для ракетно-космической и авиационной техники: Сборник материалов молодежной конференции. М., 2018. С. 10 – 15.

72. Разработка высокотемпературных композиционных материалов теплозащитного и радиотехнического назначения / И.Г. Атрощенко [и др.] // Перспективные материалы. 2014. № 10. С. 17 – 21.

73. Разработка и оптимизация термических характеристик термостойкого многослойного композиционного материала для применения в конструкциях элементов летательных аппаратов / И.Г. Атрощенко [и др.] // Современные технологии композиционных материалов: Материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием. Уфа, 2021. С. 29 - 34.

74. ТУ 5952-045-20524426-2016 Технические условия. Ткани кремнеземные многослойные марок МКТ. 18 с.

75. Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Теплоизоляционные материалы для современных летательных аппаратов // Новости материаловедения, наука и техника. 2016. №3 (21). С. 3 – 12.

76. О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al_2O_3 / Д.В. Гращенков [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 8 – 14.

77. Теплозащитные, теплоизоляционные и композиционные материалы, высокотемпературные неметаллические покрытия: Справочник // Авиационные материалы. 2011. Т. 9. С.31.

78. Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал // Труды ВИАМ: электр. науч.-техн. журнал. 2015. №1. С. 15 – 19.

79. Щетанов Б.В., Ивахтенко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. №1. С. 12 – 19.

80. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» - инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3 - 9.

81. Исследование теплозащитных материалов для перспективного радиопрозрачного обтекателя летательного аппарата / И.Г. Атрощенко [и др.] // Структурные особенности модифицирования материалов: Тезисы докладов Международного семинара МНТ–XIII. Обнинск, 2015. С.81 - 82.

82. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2 – 14.
83. ТУ 5767-001-6323104865-2007. Технические условия. Изделия из огнеупорных волокон. 2007. 19 с.
84. ТУ 1-595-29-922-2006. Технические условия. Теплоизоляционный материал марки ВТИ-14. 2006. 15 с.
85. ТУ 5952-180-20524426-2013. Технические условия. Материалы теплоизоляционные «Stopheat» из кремнеземного волокна. 2013. 18 с.

Список патентов и краткое описание

1. Атрощенко И.Г., Степанов П.А., Козик В.Г., Вертинский К.Ю., Русин М.Ю. // Способ получения многослойного термостойкого радиотехнического материала.

Изобретение относится к конструкционным, электротехническим и теплозащитным материалам и предназначено для его использования в теплонагруженных изделиях и конструкциях радиотехнического назначения, в теплоизоляционных изделиях.

Технический результат заключается в получении многослойного термостойкого радиотехнического материала со стабильными геометрическими размерами материала при нагреве и с сохранением высоких прочностных характеристик в условиях эксплуатации свыше 300 °С.

Способ включает смешение алюмохромфосфатного связующего марки Фоскон-351 с порошком белого электрокорунда, нанесение полученной композиции на кварцевую и многослойную кремнеземную стеклоткань, аппретированную спирто-ацетоновым раствором кремнийорганической смолы КМ-9К, укладываемую друг на друга в заданном порядке, отверждение под вакуумом, проведением термообработки при температуре 300 °С в течение 3 – 4 часов и охлаждение до комнатной температуры и затем проведение термообработки при температуре 400 – 500 °С в течение не менее 0,5 часа.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2785836

Способ получения многослойного термостойкого радиотехнического материала

Патентообладатель: *Акционерное общество "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г.Ромашина" (RU)*

Авторы: *Апрощенко Ирина Григорьевна (RU), Степанов Петр Александрович (RU), Русин Михаил Юрьевич (RU), Козик Виталий Григорьевич (RU), Вертинский Константин Юрьевич (RU)*

Заявка № 2022109423

Приоритет изобретения 08 апреля 2022 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 14 декабря 2022 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 08 апреля 2042 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b80077e14e40f0a94e6bd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 2.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов



2. Агрощенко И.Г., Степанов П.А., Козик В.Г., Вертинский К.Ю., Русин М.Ю. // Способ получения термостойкого радиотехнического материала.

Изобретение относится к конструкционным, электротехническим и теплозащитным материалам и предназначено для изготовления материала на основе алюмохромфосфатного связующего, кварцевой и кремнеземной ткани для использования в теплонагруженных изделиях и конструкциях радиотехнического назначения.

Технический результат заключается в получении многослойного термостойкого радиотехнического материала со стабильными геометрическими размерами при нагреве выше 300 °С с сохранением стабильных прочностных характеристик, а также низкими значениями пористости и водопоглощения материала.

Способ получения многослойного термостойкого радиотехнического материала включает получение композиции путем смешения алюмохромфосфатного связующего марки Фоскон-351 с порошком белого электрокорунда, нанесение ее на кварцевую и многослойную кремнеземную стеклоткань, аппретированную спирто-ацетоновым раствором кремнийорганической смолы КМ-9К, которую укладывают друг на друга в заданном порядке, отверждение под вакуумом, термообработку при температуре до 300 °С в течение 3-4 часов и охлаждение до комнатной температуры, пропитку кремнийорганической смолой марки МФСС-8 в течение 1-2 часов, сушку на воздухе не менее 4 часов с последующей полимеризацией при температуре 20 °С, выдержке при этой температуре в течение 2 – 3 часов, охлаждением до комнатной температуры, и дополнительной термообработке при температуре 400 – 500 °С в течение не менее 0,5 часа.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2788505

Способ получения термостойкого радиотехнического материала

Патентообладатель: *Акционерное общество "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г.Ромашина" (RU)*

Авторы: *Атрощенко Ирина Григорьевна (RU), Степанов Петр Александрович (RU), Русин Михаил Юрьевич (RU), Козик Виталий Григорьевич (RU), Вертинский Константин Юрьевич (RU)*

Заявка № 2022119579

Приоритет изобретения 18 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 20 января 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 18 июля 2042 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68b80077e14e40f0a94e6bd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 20.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов



3. Атрощенко И.Г., Степанов П.А., Козик В.Г., Вертинский К.Ю., Русин М.Ю. // Способ получения термостойкого радиотехнического материала на основе алюмофосфатного связующего. Заявление о выдаче патента РФ на изобретение № 2022116647 от 21.06.2022

Изобретение относится к конструкционным, электротехническим и теплозащитным материалам и предназначено для изготовления материала на основе алюмохромфосфатного связующего и кварцевой ткани для использования в теплонагруженных, теплоизоляционных изделиях и конструкциях радиотехнического назначения, работающих при температуре от минус 60 до плюс 800 °С в авиационной, космической и других областях промышленности.

Технический результат заключается в повышении прочностных характеристик материала в условиях повышенных температур.

Способ включает смешение алюмохромфосфатного связующего марки Фоскон-351 с порошком белого электрокорунда, нанесение полученной композиции на кварцевую стеклоткань, аппретированную спирто-ацетоновым раствором кремнийорганической смолы КМ-9К, отверждение ее под вакуумом, проведение термообработки при температуре 300 °С в течение 3 – 4 часов и охлаждение до комнатной температуры, термообработку при температуре 400 – 500 °С в течение не менее 0,5 часа, пропитку кремнийорганической смолой марки МФСС-8 в течение 1 – 2 часов, сушку на воздухе, полимеризацию при температуре 320 °С и выдержку при этой температуре в течение 2 – 3 часов.

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение



«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП - 3, 125993

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

21.06.2022	W22035074	2022116647
<i>Дата поступления (дата регистрации)</i>	<i>Входящий №</i>	<i>Регистрационный №</i>

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ <small>(дата регистрации оригинала документа заявки)</small>	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	ВХОДЯЩИЙ №
(85) ДАТА ПЕРЕВОДА <small>международной заявки на национальную фазу</small>		
<input type="checkbox"/> (86) <small>(дисциплинарный номер международной заявки и дата международной заявки, действительное наименование государства)</small>	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ <small>полный адрес, факс и электронная почта (заполняется при подаче заявки на содействие патентовании)</small> 249031, г. Обнинск Калужской обл., Киевское шоссе, 15, Раклетно Владимир Евгеньевич (249031, g. Obninsk Kaluzhskoy obl., Kievskoye shosse, 15, Rakhlenko Vladimir Yevgenyevich)	
<input type="checkbox"/> (87) <small>(номер и дата международной публикации международной заявки)</small>	АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ <small>(заполняется при подаче заявки на содействие патентовании)</small>	
<input type="checkbox"/> (96) <small>(номер секретной заявки и дата ее подачи)</small>	Телефон: 4843996762 Факс: Адрес электронной почты: fbo@technologia.ru	
<input type="checkbox"/> (97) <small>(номер и дата публикации секретной заявки)</small>		
ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента Российской Федерации на изобретение	В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ Способ получения термостойкого радиотехнического материала на основе алюмохромфосфатного связующего		
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ <small>(фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) физического лица или наименование юридического лица (согласно учредительному документу), место жительства или место нахождения, название страны и почтовый индекс)</small> Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г.Ромашина» (AKTSionerное obshchestvo «Obninskoe nauchno-proizvodstvennoe predpriatie «Tekhnologija» im. A.G.Romashina») 249031, Российская Федерация, г. Обнинск Калужской обл., Киевское шоссе,15, 249031, RU (249031, Rossiyskaya Federatsiya, g. Obninsk Kaluzhskoy obl., Kievskoye shosse,15, 249031, RU)	ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ ОГРН 1 11 40 25 00616 0 КПП ИНН СНИЛС ДОКУМЕНТ <small>(серия, номер)</small> КОД СТРАНЫ <small>(если он установлен)</small> RU	
<input type="checkbox"/> изобретение создано за счет средств федерального бюджета Заявитель является: <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком исполнитель работ (указать наименование) <input type="checkbox"/> исполнителем работ по: <input type="checkbox"/> государственному контракту <input type="checkbox"/> муниципальному контракту заказчик работ (указать наименование) Контракт от №		
(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ <small>(указывается фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) лица, выполняющего функции представителя для заявителя или по поручению заявителя или его адвоката в Федеральной службе по интеллектуальной собственности или выполняющего эти функции и силу доверия)</small>	<input type="checkbox"/> патентный поверенный <input type="checkbox"/> представитель по доверенности <input type="checkbox"/> представитель по закону	

Общее количество документов в листах	14	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия (для промышленного образца)		Автоматизированная система
Количество платежных документов	1	
Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: www.fips.ru/registers-web		

новые варианты конструкции элементов (составных частей) перспективных ЛА, которые успешно проходят завершающие этапы государственных испытаний в составе ЛА и востребованы Министерством обороны РФ (заключены контракты на поставку).

Первый заместитель директора
научно-производственного
комплекса «РПО», к.т.н.



А.С.Хамицаев

Заместитель директора
научно-производственного
комплекса «РПО» по опытно-
конструкторской работе



В.В.Антонов