

Разработка высокотемпературных композиционных материалов теплозащитного и радиотехнического назначения

**П. А. Степанов, И. Г. Атрощенко, Н. И. Стародубцева,
О. В. Шуткина, Д. А. Мельников**

В ОАО «ОНПП «Технология» методами вакуумного и контактного формования получен новый композиционный материал на основе неорганического (алюмохромофосфатного) связующего и текстурированного стеклонеполнителя. Показана высокая эксплуатационная надежность исследуемого материала в области высоких температур (при температурах окружающей среды до 1200 °С кратковременно и до 800 °С длительно).

Ключевые слова: композиционный материал, неорганическое связующее, трехслойная конструкция.

Введение

Современные тенденции в сфере высоких технологий авиа-, космического, ракетостроительного производств и специального машиностроения, в целом, диктуют определенные требования к материалам и покрытиям, используемым в различных конструкциях, например, элементов летательных аппаратов (ЛА): максимальные физико-технические характеристики при относительно низкой цене производства. Это касается и материалов, применяемых в изготовлении теплонагруженных конструкций. В процессе эксплуатации такие конструкции, как головные радиопрозрачные обтекатели самолетов и ракет, испытывают экстремальные нагрузки, связанные с резкими перепадами температур от –60 до 1200 °С и выше.

В зависимости от условий эксплуатации такие конструкции перспективно изготавливать из термостойких композиционных материалов (КМ) — армированных стеклопластиков, например на основе эпоксидных, полиимидных, кремнийорганических и неорганических связующих. В связи со спецификой области применения, в качестве армирующего наполнителя необходимо использовать кварцевую стеклоткань типа ТС, так как материалы на основе

данного материала являются наиболее радиопрозрачными и термостойкими [1].

Чтобы обеспечить сохранение высоких физико-технических свойств и надежность работы элементов теплонагруженных конструкций в процессе эксплуатации, появилась необходимость использования КМ, работоспособных в области сверхвысоких температур. Современные полимерные КМ допускают длительную эксплуатацию при температурах не выше 400 – 450 °С. Одно из решений проблемы повышения термостойкости КМ — использование неорганического связующего, например, фосфатных связок. Фосфатные связки представляют собой водные растворы кислых фосфорнокислых солей. В состав таких композиций можно вводить различные инертные наполнители, которые позволяют регулировать механические, теплофизические, электрофизические и другие свойства. Особое место среди различных фосфатных связок занимает алюмохромофосфатная связка. Благодаря высокой температуре плавления фосфатов алюминия, на её основе удаётся получить изделия, пригодные для службы вплоть до температуры окружающей среды около 1500 °С [2].

Цель работы — разработка КМ на основе неорганического (алюмохромофосфатного) связующего и текстурированного стеклонеполнителя.

Разработка КМ

В ОАО «ОНПП «Технология» методами вакуумного и контактного формования разработан новый композиционный материал марки ХАФСкв на основе неорганического алюмохромофосфатного связующего и текстурированного тканевого стеклонаполнителя.

Связующее представляет собой систему на основе водных растворов кислых фосфорнокислых солей алюминия и хрома. Для защиты стеклонаполнителя от корродирующего воздействия агрессивной среды алюмохромофосфатного связующего была подобрана оптимальная аппретирующая композиция. В качестве аппрета был выбран 5 – 15 % спирто-ацетоновый раствор кремнийорганической смолы. На наполнитель наносили тонкую пленку раствора, величина пленки не ухудшала диэлектрические свойства материала при воздействии высоких температур и способствовала сохранению прочностных свойств наполнителя (например, кварцевой или кремнеземной ткани). Использование более концентрированного раствора аппрета приводило к ухудшению диэлектрических свойств материала при воздействии повышенных температур вследствие того, что при деструкции смолы без доступа окислителя могут образовываться углеродные соединения, которые существенно влияют на диэлектрические показатели материала [3].

В качестве модификаторов алюмохромофосфатного связующего использовали микрошлиф-порошки из электрокорунда зернистостью не выше М5 и азросила (высокоочищенный кварцевый микрошлифпорошок). Применение микродисперсных модификаторов обусловлено тем, что использование широко известных более крупно фракционных порошков, таких как кремнеземная крупка размером 0,1 – 0,5 мм, приводило к разупрочнению наполнителя при вакуумном (контактном) формовании, так как данные модификаторы являются абразивными материалами и разрушают волокно при воздействии давления формования.

Было подобрано оптимальное соотношение в шликере связующего и микропорошка электрокорунда: 55 – 65% и 35 – 45%, соответственно. Дополнительное введение в качестве модификатора связующего кварцевого микрошлифпорошка улучшает теплофизические свойства материала, однако приводит к возрастанию пористости КМ, что в свою очередь негативно влияет на стабильность прочностных свойств в условиях повышенной влажности.

Для увеличения работоспособности, в том числе и прочностных характеристик КМ при температурах

до 800 °С, его дополнительно импрегнировали (пропитывали) раствором кремнийорганических олигомеров типа МФСС-8 (материал марки ХАФСкв-2).

Продукт МФСС-8 — метилфенилспиросилоксан — олигомер с молярным весом 2200 выпускается в виде ацетонового раствора плотностью 0,91 – 0,97 г/см³, не содержит функциональных групп и отверждается без выделения побочных веществ [5]. Продукт МФСС-8 является типичным представителем полиорганосилоксанов спироциклического строения.

Полимеризацию продукта типа МФСС-8 проводили при температурах 300 – 350 °С в связи с тем, что при этих температурах происходит образование пространственной структуры кремнийорганической смолы; причем образование циклов повышенной термостойкости КМ зависит не только от конечной температуры, но и от времени выдержки при этой температуре. Длительное время выдержки обеспечивает получение материала заданной прочности и термостойкости [5].

Известно, что для создания широкополосных радиопрозрачных конструкций из композиционных материалов, обеспечивающих минимально возможную массу и высокую прочность перспективно использовать композиционные материалы многослойной конструкции, состоящие из обшивки и наполнителя (как правило, трехслойные конструкции типа «сэндвич») [1, 5]. Данные материалы обладают высокими теплоизоляционными и специальными свойствами (радиопрозрачность в широком частотном диапазоне).

В ОАО «ОНПП «Технология» было разработано несколько различных типов многослойных термостойких радиопрозрачных конструкций.

Первый вариант многослойной конструкции представлял собой опытный трехслойный образец, обшивки которого были выполнены из материала ХАФСкв, а средний слой — из стеклосотопласта марки ССП (стеклосотопласт на основе электроизоляционной ткани) с высокопористым наполнителем сот на основе алюмохромофосфатного связующего, модифицированного микросферами типа МС.

Вторым вариантом конструкции была модель, обшивки в которой выполнены из КМ марки ХАФСкв, а в качестве среднего слоя трехслойного «сэндвича» использовали теплоизоляционный высокопористый материал на основе кремнеземных или базальтовых волокон марки АТМ или ВТИ разработки ГНЦ ФГУП «ВИАМ».

Все варианты однослойных и многослойных КМ изготавливали методами вакуумного или контактного формования с последующей термообработкой.

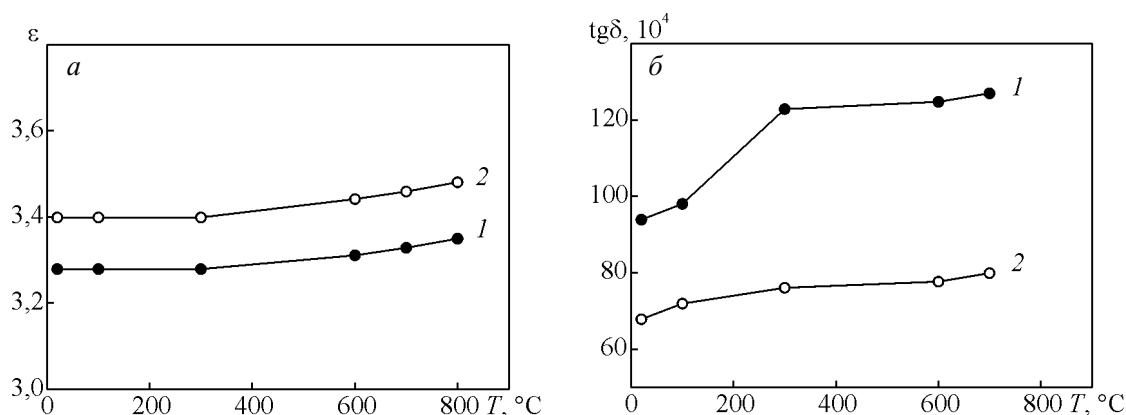


Рис. 1. Изменение: *a* – диэлектрической проницаемости ϵ , *б* – тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ материалов марки ХАФСкв-1 (1) и ХАФСкв-2 (2) под действием температуры.

Проведена отработка технологических режимов вакуумного/контактного формования и термообработки экспериментальных панелей и макетов изделий из КМ на основе неорганического модифицированного связующего.

Результаты и их обсуждение

Были проведены комплексные испытания (исследования) физико-технических характеристик полученных опытных образцов и макетов. Результаты исследований показали высокую эксплуатационную надежность полученного композиционного материала в зоне повышенных температур.

Также эксперименты показали, что композиционный материал на основе кремнеземных или высокочистых кварцевых тканей и неорганического связующего (фосфатного, хромалюмофосфатного) имеет высокий уровень прочности, повышенную ударную вязкость, низкий температурный коэффициент линейного расширения, обладает стабильными теплофизическими свойствами при высоких температурах и сохраняют диэлектрические свойства в условиях повышенных температур.

Термостойкость полученных образцов составила свыше 1200 °С (метод испытания ГОСТ 9.715-86). При этом изменение диэлектрических характеристик в диапазоне температур 20 – 800 °С не превысило 5 % при частоте ~10¹⁰ Гц (рис. 1*a*, *б*).

После дополнительной пропитки продуктом типа МФСС-8 материал марки ХАФСкв-2 показал более высокие механические характеристики по сравнению с материалом марки ХАФСкв-1 в области температур 20 – 800 °С (рис. 2), что позволяет говорить о пригодности использования материала в конструкциях, длительно работающих в условиях высоких нагрузок и повышенных температур.

Исследования механических характеристик КМ проводили по ГОСТ 4651-82, ГОСТ 4648-71 на установках типа ИР и LFM-50, расчет модуля упругости — по ГОСТ 9550-81. Диэлектрические свойства КМ определяли по методике составного резонатора ПМ 596.1549-2002, разработанной в ОАО «ОНПП «Технология».

Разработанные многослойные композиционные материалы обладают уникальной возможностью варьирования величины диэлектрической проницаемости среднего слоя в диапазоне от 1,5 до 3,5 (при частоте 10¹⁰ Гц) в зависимости от предназначения конструкции. При этом КМ показывает удовлетворительные прочностные характеристики в области повышенных температур. Также полученный многослойный материал обладает значительно меньшей средней плотностью, чем аналогичный однослойный материал, что в значительной мере позволяет снизить вес конструкции в целом. Кроме того, материал обладает прекрасными теплофи-

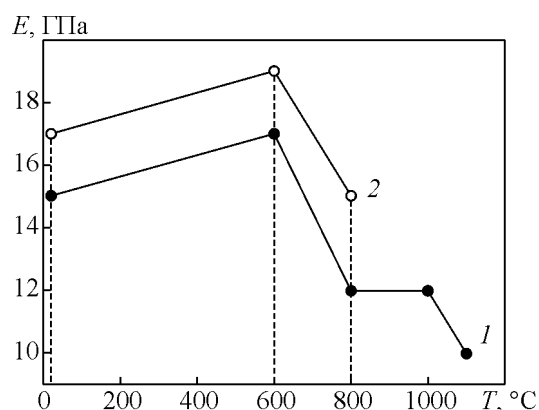


Рис. 2. Изменение статического модуля упругости E при изгибе материалов марки: 1 – ХАФСкв-1, 2 – ХАФСкв-2 под действием температуры.

зическими свойствами, что делает возможным его использование в теплоизолирующих элементах конструкции. В ходе проведенных испытаний, приближенных к условиям эксплуатации изделия, удалось снизить температуру, действующую на функциональный элемент внутри конструкции летательного аппарата до 100 °С, при температуре окружающей среды на фронтальной поверхности порядка 1200 °С.

Полученный композиционный материал перспективен для использования в теплонагруженных изделиях и конструкциях радиотехнического назначения, работающих при температурах от –60 до 800 °С длительно и до 1200 °С, кратковременно, в авиационной, космической и других областях специального машиностроения.

Выводы

1. В ОАО “ОНПП “Технология” методами вакуумного и контактного формования получен новый композиционный материал ХАФСкв на основе неорганического связующего, с работоспособностью в диапазоне температур от –60 до 800 °С (длительно), 1200 °С (кратковременно).

2. Отработаны технологии изготовления многослойных конструкций на основе КМ ХАФСкв, применение которых возможно для теплонагруженных элементов радиотехнического и теплозащитного назначения, с работоспособностью в диапазоне температур от 20 до 800 °С. Проведены работы по созданию трехслойной термостойкой широкополосной конструкции, в которой, в зависимости от предназначения, величина диэлектрической проницаемости слоев может варьироваться от 1,5 до 3,5 (при частоте порядка 10¹⁰ Гц).

3. Проведены комплексные исследования опытных образцов и макетов, показана эксплуатационная надежность разработанного КМ и многослойных

конструкций на его основе. Из разработанного композиционного материала уже сегодня изготавливаются различные изделия для авиа-, космического, ракетостроительного производств, специального машиностроения (теплозащитные экраны, вставки, термостойкие детали радиотехнического назначения).

Литература

1. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. Под ред. В.И. Соколова. М.: Мир, 2003, 368 с.
2. Шаяхметдинов У.Ш. Композитные материалы на основе нитрида кремния и фосфатных связующих. М.: СП интермент инжиниринг, 1999, 128 с.
3. Справочник по КМ. Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988, 467 с.
4. Армированные пластики. Под ред. Г.С. Головкина. М.: МАИ, 1997, 404 с.
5. Альперин В.И., Корольков Н.В., Мотавкин А.В. Конструкционные стеклопластики. М.: Химия, 1979, 360 с.

References

1. Sokolov V.I. *Radioprozrachnye izdeliya iz stekloplastikov* [Radio transparent articles from glass-fibre plastic]. Moscow, Mir Publ., 2003, 368 p.
2. Shayakhmetdinov U. Sh. *Kompozitnye materialy na osnove nitrida kremniya i fosfatnykh svyazuyushchikh* [Composite materials based on silicium nitride and phosphate binding]. Moscow, SP interment inzhiniring Publ., 1999, 128 p.
3. Lubin Gh. *Handbook of composites*. 1982, NY: Van Nostrand Reinhold Co., 779 p.
4. Golovkin G.S. *Armirovannye plastiki* [Reinforced plastics]. Moscow, MAI Publ., 1997, 404 p.
5. Alperin V.I., Korolkov N.V., Motavkin A.V. *Konstruktsionnye stekloplastiki* [Structural fiber-glass plastics]. Moscow, Khimiya Publ., 1979, 360 p.

Статья поступила в редакцию 26.05.2014 г.

Степанов Петр Александрович — Открытое акционерное общество “Обнинское научно-производственное предприятие “Технология”, кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории, специалист в области разработки и получения изделий из полимеркомпозитных материалов и комплексной технологии производства изделий из ПКМ. E-mail: pstep@mail.ru.

Атрощенко Ирина Григорьевна — Открытое акционерное общество “Обнинское научно-производственное предприятие “Технология”, соискатель степени кандидата технических наук, заместитель начальника лаборатории, специалист в области технологии получения изделий из полимерных композиционных материалов.

Стародубцева Надежда Ивановна — Открытое акционерное общество “Обнинское научно-производственное предприятие “Технология”, ведущий инженер-технолог, специалист в области изготовления и переработки неметаллических материалов.

Шуткина Ольга Владимировна — Открытое акционерное общество “Обнинское научно-производственное предприятие “Технология”, инженер-технолог, специалист в области получения изделий из композиционных материалов. E-mail: lunya23@yandex.ru.

Мельников Дмитрий Алексеевич — Открытое акционерное общество “Обнинское научно-производственное предприятие “Технология”, соискатель степени кандидата технических наук, инженер-технолог, специалист в области получения изделий из неметаллических материалов. E-mail: info@technologiya.ru.

Development of high-temperature composite materials for heat-protective and radio-technical application

**P. A. Stepanov, I. G. Atroshchenko, N. I. Starodubtseva,
O. V. Shutkina, D. A. Melnikov**

OJSC “ORPE “Technologiya” used vacuum and contact molding methods to produce compo-site material based on inorganic (aluminum-chromium-phosphate) binder and textured glass filler. Various tests of the material showed its high serviceability in the range of high temperatures (up to 1200°C for a short period of time and up to 800°C for a long period of time).

Key words: composite material, inorganic binder, sandwich structure.

Stepanov Pyotr — Open Joint Stock Company “Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya”, PhD, head of laboratory. E-mail: pstep@mail.ru.

Atroshchenko Irina — Open Joint Stock Company “Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya”, applicant for PhD, deputy head of laboratory.

Starodubtseva Nadezhda — Open Joint Stock Company “Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya”, leading process engineer.

Shutkina Olga — Open Joint Stock Company “Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya”, process engineer. E-mail: lunya23@yandex.ru.

Melnikov Dmitry — Open Joint Stock Company “Obninsk Research and Production Enterprise “Technologiya”, applicant for PhD, process engineer. E-mail: info@technologiya.ru.