

УДК 536.2:536.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ МУЛЛИТОКОРУНДОВЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2021 г. В. В. Черепанов*

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия**E-mail: vvcherepanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 20.08.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Для перспективного класса новейших высокотемпературных композиционных материалов, состоящих из муллитокорундовых волокон, проведено опирающееся на имеющиеся экспериментальные данные математическое моделирование спектрально-кинетических, тепло- и электрофизических характеристик, плохо поддающихся экспериментальному определению. Модель, основанная на концепции представительного элемента, позволяет учитывать не только структурные закономерности материалов, теплофизические и электрические свойства образующих веществ, но и особенности (в частности, анизотропию) излучения в их объеме, а также широкий спектр внешних условий. После настройки модели на данные эксперимента (теплофизического или спектрального) удается рассчитать необходимые характеристики материалов в целом, исследовать физические процессы, протекающие в гетерогенных высокопористых структурах на различных пространственных и временных масштабах. В данном исследовании модель настраивалась на опубликованные результаты теплофизического эксперимента, что позволило для широкого диапазона температур установить ключевые параметры учета кооперативных эффектов при взаимодействии с электромагнитным излучением фрагментов материала. Получены новые важные данные о теплопроводности материалов, ее кондуктивной и радиационной компонент, теплоемкости, удельного электрического сопротивления и диэлектрической проницаемости. Проведено исследование в области внешних условий, для которой эксперимент существенно затруднен, даны конкретные рекомендации в отношении оптимизации свойств материалов. Результаты работы наглядно показывают эффективность математического материаловедения как инструмента, существенно расширяющего возможности экспериментальных методов.

DOI: 10.31857/S0040364421030017

ВВЕДЕНИЕ

Легкие ультрапористые волокнистые материалы достаточно давно применяются в производстве аэрокосмических летательных аппаратов. Это высокотемпературные композиционные материалы с матрицей из супертонких волокон оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TaO_2 , ZrO_2 , MgO , которые ранее активно исследовались и использовались для решения проблем теплозащиты. Однако к современным материалам предъявляются значительно более высокие требования. Они должны обладать высокой жаропрочностью (не ниже 1700°C), термостойкостью, химической стойкостью, прежде всего, к окислению. При этом волокна в достаточных количествах должна быть способна производить отечественная промышленность. Возможности традиционно применяемых для теплозащиты материалов, созданных на базе минеральных волокон и тугоплавких стекол, ограничивались обычно температурой использования до 1450°C . Поэтому важным этапом работ в этом направлении явилось создание в ВИАМ высоко-

температурного материала ТЗМК-1700 с рабочей температурой до 1700°C [1]. Этот материал не обладал гибкостью и был получен по так называемой бумажной технологии, как и материалы ТЗМК-10 и ТЗМК-25, использованные ранее при производстве многоразового космического корабля “Буран”, т.е. представлял собой стохастическую систему дискретных волокон. Однако он был изготовлен из нового муллитокорундового волокна ВВД-82, технология производства которого была специально разработана там же [2]. Волокна этого типа в химическом отношении состоят из оксидов алюминия и кремния с процентным соотношением $[\text{Al}_2\text{O}_3] : [\text{SiO}_2] = 8 : 2$. Их основу образуют вытянутые ограниченные зерна муллита $(3(\text{Al}_2\text{O}_3) - 2(\text{SiO}_2))$, основная фаза, структура шпинели, а также небольшое количество относительно крупных зерен Al_2O_3 , преимущественно в δ -фазе. В волокнах также присутствует малое количество остаточного SiO_2 , не принявшего участие в процессе кристаллизации муллита в первично аморфных заготовках волокон на этапе их обжига при темпе-

ратуре 1350°C. Муллитокорундовое волокно обладает высокой термической, химической стойкостью, гибкостью и относительно невысокой массовой плотностью 230–290 кг/м³. Характеристическое отношение l/d длины волокна к его диаметру может варьироваться в достаточно широком диапазоне от 100 до 500, что открыло возможность создания из них нетканых гибких волокнистых материалов, нитей и шнуров. Это обстоятельство было весьма весомым в связи с имевшейся необходимостью качественной облицовки и теплозащиты в аэрокосмических аппаратах поверхностей и изделий сложной формы. Поэтому к 2014 г. в ВИАМ были разработаны теплозащитные волокнистые материалы в виде матов различной толщины, плотности и гибкости с рабочей температурой до 1750°C. Это материалы ВТИ – 19, 16, 16У, 20, 21, имевшие массовую плотность 100, 130, 180, 200, 300 кг/м³ и радиус изгиба 140, 140, 400, 350, 350 мм соответственно [3, 4]. Также были разработаны градиентные материалы на их основе и создано экспериментальное оборудование для оценки теплопроводности этих материалов в области температур до 1300°C [5].

Однако соответствующие рецептуры в практическом материаловедении традиционно подбираются экспериментально. Многие важные физические свойства как уже полученных, так и перспективных материалов оставались неопределенными. К сожалению, это утверждение в значительной мере остается справедливым применительно ко многим высокопористым высокотемпературным материалам. Глобальная неравномерность, неоднородность и анизотропия гетерогенных высокопористых волокнистых материалов существенно сужают круг возможных подходов к адекватному математическому моделированию их структуры и свойств. В то же время такие системы локально регулярны [6]. Это позволяет выбирать регулярные представительные элементы в системе, описывать их свойства и на этой основе проводить расчеты в отношении как отдельных аспектов проблемы [7–12], так и широкого комплекса важнейших свойств материала в целом.

Следует отметить, что развитый в [6, 8] имитационный подход к моделированию гетерогенных неметаллических высокопористых материалов на основе стохастической системы регулярных представительных элементов, причем не только ортогональных, до сих пор не имеет альтернативы по своим возможностям и точности. Основные принципы построения уже имеющихся моделей указанного типа заключаются в следующем.

- Материал заменяется стохастической системой представительных элементов, которые генерируются и обрабатываются последовательно.
- При моделировании учитываются массовая плотность, анизотропия и статистические зако-

номерности структуры материала, а также физические свойства веществ, образующих его фрагменты.

- Конвекция, наличие инородных включений обычно не учитываются.
- Характеристика каждого нового представительного элемента определяется с учетом свойств ранее сгенерированной последовательности элементов.
- Оптические свойства образующих фрагменты материала веществ должны удовлетворять соотношениям Крамерса–Кронига [13].
- Радиационная теплопроводность рассчитывается в диффузно-транспортном приближении, в котором спектральные оптические коэффициенты поглощения и рассеяния определяются из математической модели локальных спектральных свойств.
- Представительные элементы в локально-спектральной модели освещаются независимо с учетом возможной анизотропии интенсивности излучения. Она может определяться из решения кинетических задач переноса излучения или задаваться *a priori* модельными зависимостями.

- Взаимодействие фрагментов материала с электромагнитным излучением описывается в рамках теории Ми и ее следствий. Результаты расчета по теории Ми должны при необходимости вносить поправки на кооперативные эффекты.

Безусловно, представленное выше описание весьма сложной математической модели, точнее системы моделей (поскольку речь идет об описании целого ряда процессов, происходящих в гетерогенных системах на различных пространственных и временных масштабах), является исключительно схематичным и, конечно, не может считаться удовлетворительным. Однако именно ее комплексный характер, наличие достаточно обширного материала по физическому и математическому обоснованиям модели, опыту ее применения в уже опубликованных работах делают, по мнению автора, подробное описание модели в данной статье, посвященной в первую очередь конкретным практическим вопросам теплофизики и математического материаловедения, излишним и нецелесообразным. Наиболее полно работы автора, посвященные вопросам моделирования гетерогенных материалов, частично прозрачных для электромагнитного излучения, представлены в списке литературы монографии [6].

При подготовке исследования в имеющихся инструментах было по возможности уменьшено число ключевых параметров модели, а также проведена их адаптация к широкому кругу исходных данных, которые доступны в электронном формате. По данным разработчиков, материалы из волокон ВВД-82 обладают термической стойкостью до $T = 1750^\circ\text{C}$, поэтому интерес представля-

ли прежде всего их теплофизические характеристики для температур, превышающих 1300°C, максимальные в эксперименте. Кроме того, имеющиеся модели позволяют рассчитывать свойства материала в атмосфере различного состава при различных давлениях. Также с точки зрения возможности оптимизации материалов интерес представляло влияние на свойства композитов соотношения долей компонент бинарной системы $Al_2O_3-SiO_2$ в составе волокон [14].

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Предварительная настройка математической модели проводилась по данным о физических свойствах муллитокорундовых композитов, выполненных из волокон ВВД-82, которые представлены в работе [15]. Температурные зависимости данной работы получены экспериментально на установке [5] в воздухе при нормальном давлении.

В таблице представлены плотности и характеристические отношения l/d длины к диаметру муллитокорундовых волокон ВВД-82 и волокон из очищенного аморфного кварца, использованных в материалах ТЗМК. Эти значения являются средними для опытных партий, полученных при производстве.

При моделировании материалов из ВВД-82 применялось распределение волокон по диаметрам [15], длины волокон определялись по диаметрам через характеристическое отношение из таблицы. Удельные теплоемкости муллита для разных температур взяты из [16, 17]. При моделировании использовались варианты этих зависимостей без фазовых переходов, что соответствует высокому темпу нагревания или охлаждения, как правило, наблюдаемому в условиях эксплуатации аэрокосмических изделий. Аналогичные данные по теплопроводности взяты из [18].

Спектры оптических постоянных – показателей преломления n и поглощения k муллита можно найти в работах [19, 20] и на рис. 1. Как известно, поведение материальных коэффициентов электромагнитной теории, в частности оптических постоянных, не является независимым и согласовано через фундаментальные соотношения Крамерса–Кронига [13]. Оптические постоянные достаточно слабо реагируют на изменение внешних условий по сравнению с другими характеристиками веществ. Такие электрофизические спектрально зависимые величины, как относительная диэлектрическая проницаемость ϵ и удельное электрическое сопротивление ρ_e , являются вторичными – их значения определяются по n и k с помощью известных соотношений.

Свойства волокон разного типа [15]

Свойства волокна	Вид волокна	
	муллитокорундовое	кварцевое
Плотность, г/см ³	2.91	2.24
Характеристическое отношение l/d	272	295

Исследование влияния на свойства композитов SiO_2 и Al_2O_3 в составе волокон требует определения спектральных, тепло- и электрофизических свойств материала волокон каждого состава. Процесс подготовки моделирования становится при этом неоправданно трудоемким. Поэтому для оценки влияния состава волокон на свойства композиционный материал моделировался бинарной системой, состоящей из кварцевых и корундовых волокон, взятых в разных объемных долях. В расчетах использовались удельные теплоемкости корунда и аморфного кварца из работ [16, 17] и [21, 22] соответственно. Теплопроводности этих веществ взяты из [18, 21], а оптические постоянные – из [19, 20, 23–26].

В качестве связующего при изготовлении материалов из волокон ВВД-82 использовалась специально подобранная эмульсия ПВА. Однако ее пленка почти полностью устранялась возгонкой уже при температуре 110°C, что существенно уменьшало долю исходного связующего в материале. Тем не менее оказалось, что произведен-

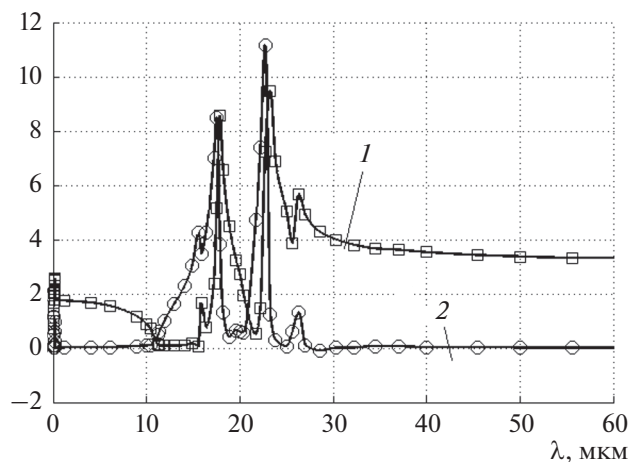


Рис. 1. Спектры показателей преломления n (1) и поглощения k (2) муллита [19, 20].

ные маты композиционных материалов лишь незначительно теряли в гибкости и прочности после термических нагрузок, что говорило о формировании в них химических связей между волокнами. Поэтому при моделировании теплофизических свойств в качестве связующего волокон рассматривался муллит. Параметры эффективной области контакта между волокнами подбирались в соответствии с рекомендациями [6]. Далее приводятся результаты расчета характеристик волокнистых материалов в вакууме или атмосфере воздуха, характеристики которого для разных температур и давлений взяты из [27].

Учтено наличие стадии дополнительного механического уплотнения матов из ВВД-82 при их производстве. Для этого в модели использованы значения $a_1 = a_2 = 2.8$, $a_3 = 1$ показателей анизотропии (внешний тепловой поток предполагался в третьем координатном направлении), превышающие аналогичные величины для материалов ТЗМК ($a_1 = a_2 = 1.8$).

При определении физических характеристик материала с ними ассоциируются средние значения, рассчитанные для системы генерируемых последовательно представительных элементов. Для расчета характеристик отдельных представительных элементов используются эквивалентные схемы термических, электрических и диэлектрических соединений [6, 8]. Но разработанный для реализации математической модели пакет программ допускает обращение в режиме как спектральных, так и интегральных по спектру вычислений. В спектральном режиме для заданной длины волны рассчитываются коэффициенты поглощения и рассеяния излучения, показатель анизотропии при однократном рассеянии излучения, транспортный коэффициент диффузии излучения, индикатриса рассеяния, значения диэлектрической проницаемости и удельного электросопротивления материала. В основу такого расчета закладываются спектральные свойства образующих веществ. В интегральном режиме обращения рассчитываются эффективные теплопроводность, ее радиационная и кондуктивная компоненты, теплоемкость, диэлектрическая проницаемость и удельное электрическое сопротивление. В этих расчетах в качестве диэлектрической проницаемости и удельного электрического сопротивления образующих волокна веществ использовались их эффективные спектральные значения. Эффективные спектральные значения $\langle \varphi \rangle$ некоторой величины φ и радиационная теплопроводность λ_r определялись из соотношений [6, 8]

$$\langle \varphi(\lambda) \rangle = \frac{4k^3}{h^2 c^3} T^3 \left(\int_0^1 \varphi^*(u) f_1(u) du + \int_0^1 \tilde{\varphi}(\tau) \tilde{f}_1(\tau) d\tau \right),$$

$$\lambda_r(T) = \frac{20\sigma T^3 n_g^2}{\pi^4} \left(\int_0^1 \frac{1}{\alpha_\lambda + \beta_\lambda^*} f_2(u) du + \int_0^1 \frac{1}{\alpha_\lambda + \beta_\lambda^*} \tilde{f}_2(\tau) d\tau \right), \quad f_1(u) = u^3 (e^u - 1)^{-1}, \quad (1)$$

$$\tilde{f}_1(\tau) = \tau^{-5} (e^{1/\tau} - 1)^{-1}, \quad f_2(u) = u^4 e^{-u} (1 - e^{-u})^{-3},$$

$$\tilde{f}_2(\tau) = \tau^{-6} e^{-1/\tau} (1 - e^{-1/\tau})^{-3}, \quad u = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc}{\lambda kT} = \frac{1}{\tau},$$

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c_0^2}.$$

Здесь σ – постоянная Стефана–Больцмана; c_0 , c – скорости света в вакууме и в среде; λ и ν – длина волны и частота излучения; n_g – показатель преломления газа в порах; α и β^* – спектральный коэффициент поглощения и спектрально-транспортный коэффициент рассеяния излучения материала. Практически усреднение спектральных величин проводилось по равновесному спектру, отвечающему рассматриваемой температуре. Тем самым в эффективные физические свойства веществ, образующих фрагменты элементов объема, вводится зависимость от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Применение для расчета рассеяния фрагментами материала теории Ми вносит погрешность в результаты моделирования, обусловленную пренебрежением взаимным влиянием фрагментов при их взаимодействии с электромагнитным излучением. В качестве эффективного инструмента компенсации такой погрешности в [6] предложено использовать для спектральных сечений, или эффективностей рассеяния, полученных в рамках теории Ми, корректирующий множитель C_s , величина которого определяется по имеющимся экспериментальным данным. Так, при наличии данных спектрального характера величина C_s будет спектральной функцией, при наличии данных, зависящих от температуры, – функцией температуры.

В [6] дана физическая интерпретация коэффициента C_s . Эта величина может использоваться как мера эффективного числа слоев волокон, последовательно расположенных в материале в направлении падения электромагнитного излучения, совместно участвующих в процессе его рассеяния. Так, в данном случае при настройке модели на экспериментальные данные [15] о температурной зависимости полной теплопроводности материалов из волокна ВВД-82 при атмо-

сферном давлении получена зависимость $C_s(T)$, представленная на рис. 2. При относительно низких температурах максимум электромагнитного волнового спектра, весьма близкого в волокнистых материалах к равновесному, приходится на волны, длина которых существенно превышает диаметры волокон материала. Каждое из волокон-рассеивателей слабо деформирует поле волны, поэтому сразу несколько последовательных слоев волокон взаимодействуют с практически идентичным падающим полем. Значения коэффициента C_s в этом случае превышают единицу и показывают число таких слоев. При повышении температуры максимум излучения, формирующегося в объеме материала, приходится на все более короткие волны, длина которых сначала приближается, а затем становится меньше диаметра волокон. В этом случае поведение волн начинает, как известно, во все большей степени походить на поведение потока фотонов. Волокна материала перекрывают последующие на пути распространения излучения, уменьшая их эффективное сечение рассеяния. Коэффициент C_s становится меньше единицы.

Поскольку фрагменты волокнистых материалов рассматриваемого типа распределены и ориентированы хаотично, вряд ли стоит ожидать возникновения кооперативных эффектов более сложного характера. Такие эффекты могут, в частности, появляться в сетчатых высокотемпературных материалах, которые наследуют структуру элементарных ячеек исходных материалов, используемых при их производстве, например, ретикулированного пенополиуретана. В них может возникнуть дополнительная кооперация фрагментов при их взаимодействии с электромагнитным излучением, обусловленная эффективной структурой таких ячеек. По этой причине в рассматриваемых волокнистых материалах дополнительное исследование кооперативных эффектов при взаимодействии электромагнитного излучения с их фрагментами нецелесообразно. Впрочем, это, конечно, лишь качественные рассуждения. Детальное изучение этих проблем составляет предмет специального и весьма непростого исследования, которое далеко выходит за рамки данной публикации.

Зависимость на рис. 2 легко экстраполируется в область относительно высоких температур, что позволяет проводить расчеты характеристик материала не только за пределами температурного диапазона 20–1300°C, перекрытого экспериментальными исследованиями, но также для других давлений или вообще для другого состава атмосферы. Связано это с тем, что коэффициенты, подобные C_s , слабо реагируют на состав атмосферы и ее давление в представляющих практический интерес ситуациях.

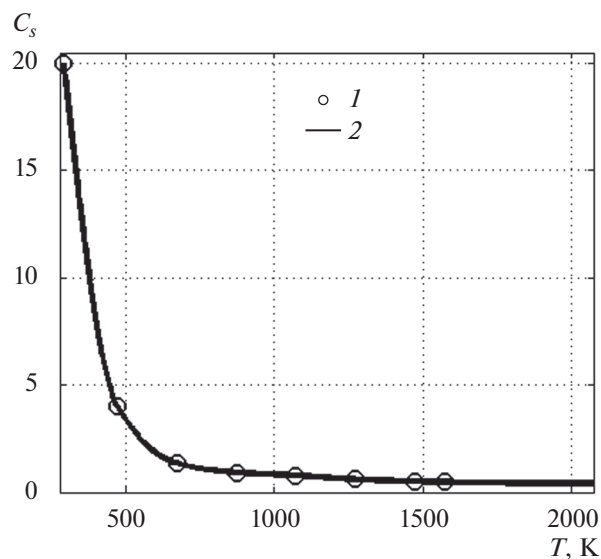


Рис. 2. Значения коэффициента C_s : 1 — при настройке модели на экспериментальные данные о полной теплопроводности [15], 2 — интерполяция и экстраполяция.

Опыт моделирования высокопористых высокотемпературных материалов показывает, что излучение в их объеме не является изотропным. Поэтому при моделировании муллитокорундовых материалов картина анизотропии излучения достаточно близка наблюдавшейся в материалах ТЗМК с наиболее близкой плотностью, поскольку в оптическом отношении эти классы материалов не сильно отличаются. Так, представленные ниже результаты расчета свойств наиболее гибкого муллитокорундового композита с эффективной плотностью $\rho_{\text{ex}} = 100 \text{ кг/м}^3$ получены с применением зависимости Хеньи–Гринштейна, как модели анизотропии локально-спектральной интенсивности излучения. В соответствии с рекомендациями [6], значение $\mu_{\text{HG}} = 0.4$ его параметра подобрано так, чтобы это значение показателя анизотропии модели интенсивности излучения совпадало бы с эффективным показателем анизотропии при однократном рассеянии излучения для всей системы сгенерированных при моделировании представительных элементов. Данное значение несколько превышает величину $\mu_{\text{HG}} = 0.33$, которая, как было установлено ранее, в наилучшей степени характеризовала анизотропию излучения в материале ТЗМК-10 с эффективной плотностью $\rho_{\text{ex}} = 144 \text{ кг/м}^3$. Повышение плотности рассеивателей в полупрозрачной гетерогенной среде уменьшает степень анизотропии излучения в ней. Этот вывод подтверждается недавними исследованиями картины излучения в кварцевой керамике различной пористости и ульт-

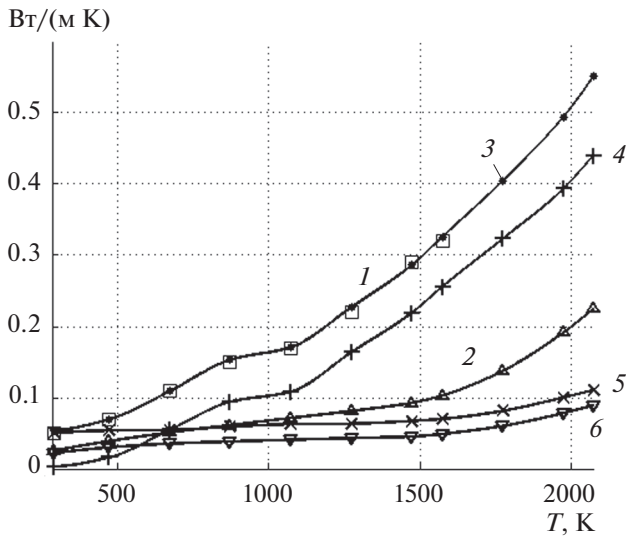


Рис. 3. Значения эффективных теплопроводностей композита из волокон ВВД-82 с $\rho = 100 \text{ кг/м}^3$ в зависимости от температуры ($P = 1 \text{ атм}$, воздух): 1 – полная теплопроводность λ_{Σ} , эксперимент [15], 2 – теплопроводность воздуха [27]; расчет: 3 – полная λ_{Σ} , 4 – радиационная λ_r , 5 – кондуктивная λ_c , 6 – прасоловская λ_p .

трапористых сетчатых материалах на основе стеклогуглерода [28, 29].

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости характеристик материала из волокон ВВД-82. Приведенные результаты получены для атмосферы воздуха с давлением $P = 1 \text{ атм}$. На

рис. 3 приведены рассчитанные зависимости полной теплопроводности композита, ее составляющих и некоторых вспомогательных характеристик системы. Поскольку модель настраивалась на эксперимент [15], на рисунке приведены также данные эксперимента.

Заметим, что рассчитанные значения являются характеристиками стохастической системы. Они получены на выборке порядка 5×10^3 представительных элементов. Получение более точного совпадения с экспериментом потребовало бы существенного увеличения объема их выборки и времени вычисления, однако с физической точки зрения такое достижение было бы достаточно сомнительным, поскольку экспериментальные данные получены с погрешностью, которая в работе [15] в достаточной мере не исследована.

Моделирование позволило расширить диапазон определения теплопроводности материала до температуры размягчения волокон, т.е. в область более высоких температур, где экспериментальные исследования провести не удалось. Теплопроводность λ_p эффективной среды, в которую погружены представительные элементы модели композита, определялась по известной формуле Прасолова [6]. Эта величина может существенно отличаться от теплопроводности газа в порах и, как следует из рис. 3, в рассматриваемом случае ближе к кондуктивной теплопроводности материала, чем к теплопроводности газа.

Температурные зависимости для объемной теплоемкости C_p (исследуемый материал на уста-

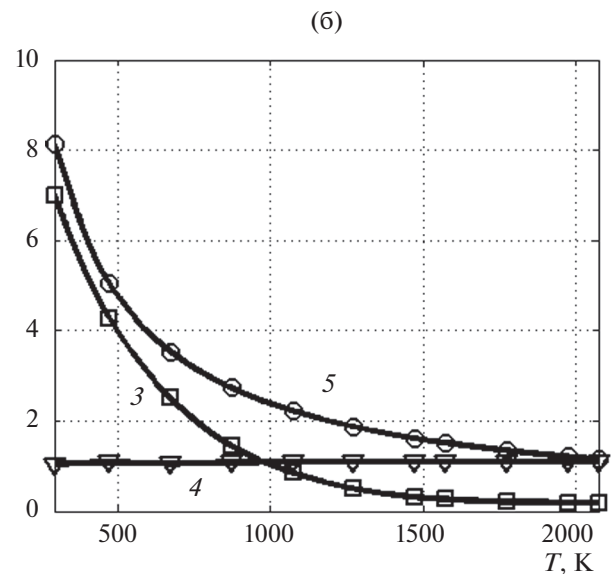
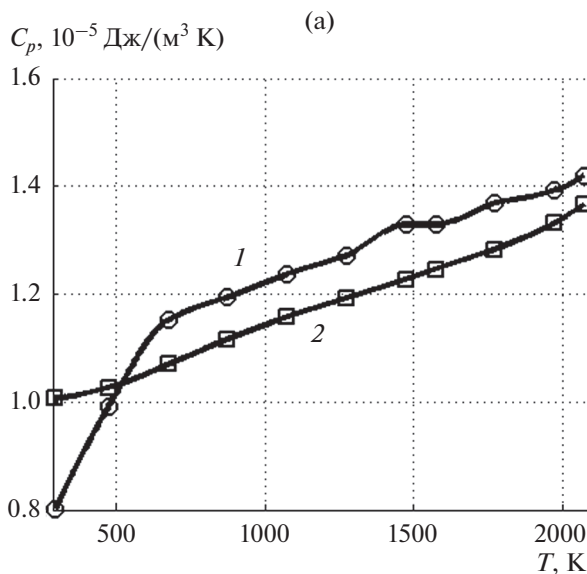


Рис. 4. Зависимость эффективных характеристик композита из ВВД-82 от температуры с $\rho = 100 \text{ кг/м}^3$, $P = 1 \text{ атм}$, воздух; (а) – теплоемкость C_p ; 1 – композит, 2 – воздух [27]; (б) 3 – удельное электрическое сопротивление постоянному току $10^{-9} \rho_e$ (Ом м), 4 – диэлектрическая проницаемость ϵ в электростатическом приближении; 5 – длина волны λ (мкм) максимума спектральной весовой функции f_2 из (1).

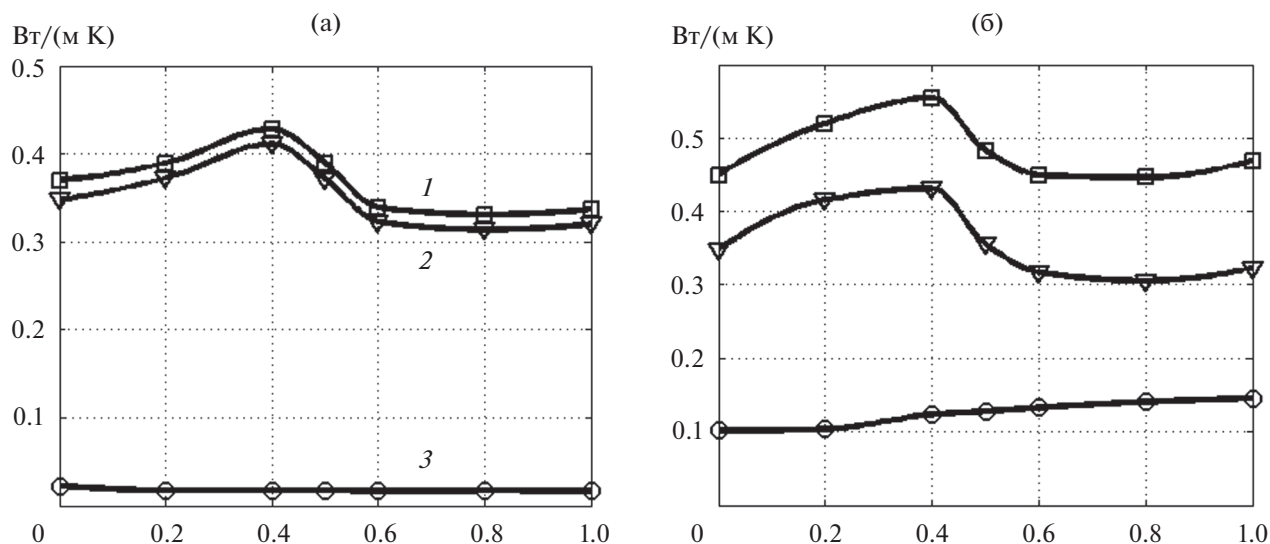


Рис. 5. Влияние объемной доли SiO_2 в составе волокон на теплопроводность композита с плотностью $\rho = 100 \text{ кг}/\text{м}^3$ при $T = 2000 \text{ К}$: 1 – λ_Σ , 2 – λ_r , 3 – λ_c ; (а) – $P = 10^{-12}$ атм, (б) – $P = 1$ атм (воздух).

новке [5] не изолирован от атмосферы), эффективной диэлектрической проницаемости ϵ в электростатическом приближении и удельного электрического сопротивления ρ_e постоянному электрическому току приведены на рис. 4.

Также на рис. 4б приводится зависимость от температуры длины волны максимума спектральной весовой функции f_2 , входящей в выражение (1) для радиационной теплопроводности. Из рис. 3, 4 следует важный с физической точки зрения вывод о том, что теплообмен в данном материале при высоких температурах обеспечивается главным образом излучением, а приращение теплоемкости – атмосферой.

На рис. 5 представлены зависимости характеристик композитов с плотностью $\rho = 100 \text{ кг}/\text{м}^3$ от объемной доли SiO_2 в составе волокон. Данные для атмосферного давления и вакуума $P = 10^{-12}$ атм соответствуют температуре $T = 1300 \text{ К}$. Зависимости для разных давлений получают одноподобные, хотя наличие атмосферы заметно повышает, как и следовало ожидать, кондуктивную составляющую теплопроводности. Однако моделирование показывает, что минимальные значения полной теплопроводности имеет композит с соотношением объемных долей $[\text{SiO}_2] : [\text{Al}_2\text{O}_3] = 8 : 2$ в составе волокон, которое обратно примененному при изготовлении волокна ВВД-82, согласно [2]. Причем этот результат устойчиво наблюдается как при нормальном давлении, так и в вакууме. Более того, в области объемной доли SiO_2 20–40% полная и радиационная теплопроводности близки к своим максимальным значениям, особенно при нормальном давлении. По-видимому, выбор отношения 2 : 8 для химического состава волокон

ВВД-82, разработанных в ВИАМ, был обусловлен не столько соображениями минимизации теплопроводности, сколько необходимостью получения определенного фазового состава волокон с целью достижения ими максимальной термической стойкости. Именно при таком или близком химическом составе доля муллита, образовавшегося в волокнах, оказывалась максимальной [14, 15].

На рис. 6 представлены зависимости характеристик перспективных композитов от коэффициента k_D , на который умножаются все значения диаметров, сгенерированные в соответствии с имеющимися структурными гистограммами [15]. Заметим, что подобное увеличение квазислучайных значений отражает фактически изменение абсолютной ширины диапазонов гистограммы и их границ. Эта процедура не изменяет соотношения протяженностей диапазонов гистограммы, а следовательно, и вероятность реализации случайных значений из каждого диапазона. При моделировании эффективная плотность модельной системы должна, конечно, иметь требуемое значение и приблизительно оставаться постоянной. Так, на рис. 6 отражены результаты исследования влияния диаметра муллитокорундовых волокон с химическим составом ВВД-82 на свойства системы с плотностью $\rho = 100 \text{ кг}/\text{м}^3$. Представленные зависимости соответствуют вакууму, хотя анализировались различные давления, $T = 1573 \text{ К}$, $\mu_{\text{HG}} = 0.35$. Все значения на графиках, кроме величин, соответствующих $k_D = 1$, относятся к некоторым гипотетическим материалам. На рис. 6а показаны зависимости от диаметра волокон различных теплопроводностей, а рис. 6б демонстрирует, как ведут себя удельное электрическое со-

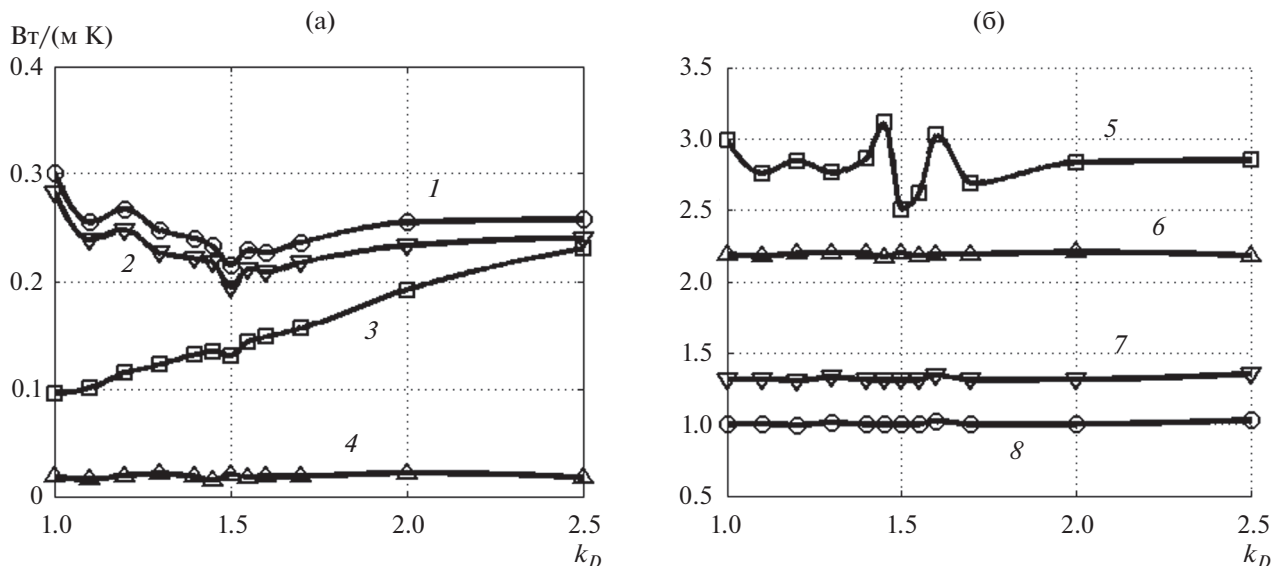


Рис. 6. Влияние толщины волокна ВВД-82 на характеристики муллитокорундового композита при $T = 1573 \text{ K}$, $\rho = 100 \text{ кг/м}^3$, $\mu_{\text{HG}} = 0.35$, вакуум $P = 10^{-8} \text{ атм}$: (а) 1 – λ_{Σ} , 2 – λ_p , 3 – $10^{16}\lambda_p$, 4 – λ_c ; (б) 5 – $10^{-8}\rho_e$, 6 – 2ϵ , 7 – $10^{-5}C_p$, 8 – $10^{-2}\rho_{\text{eff}}$.

противление, диэлектрическая проницаемость, удельная теплоемкость и эффективная массовая плотность модельной системы.

Значение эффективной плотности ρ_{eff} на рис. 6б показано для иллюстрации стабильности свойств генерируемых последовательностей представительных элементов и демонстрирует качество моделирования. Все величины на рис. 6б масштабированием сведены в общий диапазон. Как видно, моделирование показывает наличие чувствительности характеристик материалов,

прежде всего радиационной и полной теплопроводностей, по отношению к величине k_D . Полная теплопроводность λ_{Σ} имеет четко выраженный минимум. Увеличение диаметра волокон в 1.5 раза заметно повышает теплозащитные свойства композита, снижая его полную теплопроводность практически на четверть. Однако ценой таких трансформаций возможно ухудшение механической прочности, поскольку для поддержания постоянного значения эффективной плотности приходится заметно увеличивать диаметры пор.

Объем одной статьи не позволяет, к сожалению, представить все полученные результаты. Приведенными данными они не ограничиваются. В исследованиях рассматривались муллитокорундовые композиты различной плотности, структуры, анализировалось влияние на характеристики материалов ряда внешних условий. В частности, оказалось, что при плотности 260 кг/м^3 и выше поры материала перекрываются настолько, что это при определенных условиях может в значительной мере подавлять радиационную теплопроводность. Это хорошо видно по рис. 7, на котором для двух значений температуры показаны зависимости от эффективной плотности полной теплопроводности и ее составляющих для композитов из волокон ВВД-82. Кондуктивная теплопроводность этих материалов в вакууме практически не меняется при таком изменении температуры, поэтому на рис. 7 для нее приведена только одна зависимость.

Как видно, для температуры $T = 1000 \text{ K}$ радиационная теплопроводность при высокой плотности становится меньше кондуктивной составляю-

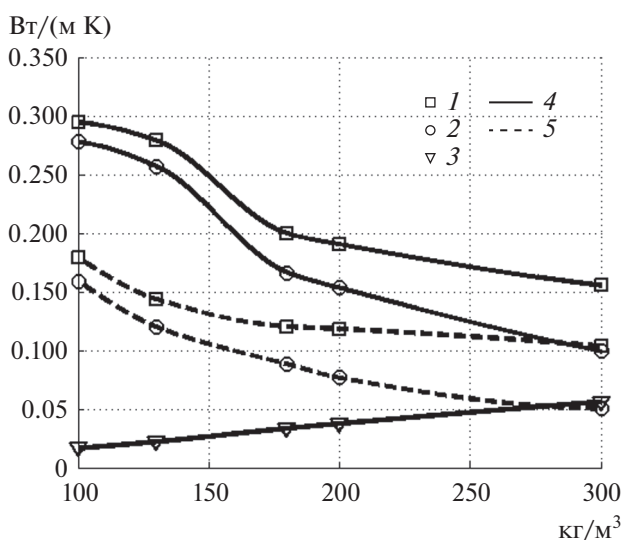


Рис. 7. Зависимости от плотности теплопроводности композитов из волокон ВВД-82 при $P = 10^{-8} \text{ атм}$ (вакуум): 1 – λ_{Σ} , 2 – λ_p , 3 – λ_c ; 4 – $T = 1000 \text{ K}$, 5 – 1500 K .

щей даже в вакууме. При наличии атмосферы имеющийся в порах и области контакта волокон газ дает еще больший вклад в увеличение теплопроводности за счет увеличения ее кондуктивной составляющей. Подобный эффект отмечался ранее в контактных областях волокнистых гетерогенных материалов [6] и может быть связан с более быстрым прогревом газа в непосредственной окрестности волокон.

При низкой плотности материала излучение в нем обладает, конечно, значительно более высокой проникающей способностью, в силу чего теплопроводность сильно реагирует на увеличение параметра $\mu_{\text{НГ}}$, характеризующего степень его направленности. Такой вариант поведения наблюдался и в ультрапористых сетчатых материалах на основе стеклоглугерода [29, 30]. В сравнительно плотных вариантах материала излучение достаточно быстро становится практически изотропным и роль анизотропии падающего излучения на теплоперенос не столь существенная. Подобное поведение наблюдалось в кварцевой керамике [28, 31]. Разработанные методы и программные инструменты позволяют проводить масштабные исследования полупрозрачных материалов и в других перспективных направлениях, в частности, исследовать влияние на свойства высокопористых композитов дополнительных наполнителей пор [32], особенностей структуры, внешних условий и т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализирован класс перспективных высокотемпературных гетерогенных композиционных материалов, которые могут выпускаться в Российской Федерации в промышленных масштабах. Получены новые важные данные о таких материалах в области условий, где проведение экспериментов затруднено, исследованы характеристики и процессы, не поддающиеся экспериментальному исследованию. По результатам исследования даны некоторые рекомендации в отношении оптимизации свойств материалов. Разработанная система методов моделирования и программные инструменты подтвердили свою эффективность при исследовании физических характеристик высокопористых материалов, частично прозрачных для электромагнитного излучения, и гибкость в отношении настройки на имеющиеся типы исходных данных. Она открывает широкие перспективы для проведения ряда других исследований, представляющих практический интерес.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00465).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.А., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2005. № 2. С. 3.
2. Геращенко Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // *Стекло и керамика*. 2012. № 4. С. 32.
3. Каблов Е.Н., Бабашов В.Г., Бутаков В.В., Луговой А.А., Беспалов А.С., Варрик Н.М. Способ получения волокнистого теплоизоляционного материала. Патент на изобретение RU 2553870 С1, 20.06.2015.
4. Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал // *Тр. ВИАМ. Электрон. науч.-техн. журн*. 2015. № 1. С. 3.
5. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Бабашов В.Г., Луговой А.А. Стенд для качественной оценки теплоизоляционных свойств материалов. Патент на полезную модель RU 156904, 20.11.2015.
6. Алифанов О.М., Черепанов В.В. Методы исследования и прогнозирования свойств высокопористых теплозащитных материалов. М.: МАИ, 2014. 264 с.
7. Sampson W.W. Modelling Stochastic Fibrous Materials with Mathematica, Chemical Vapor Deposition. London: Springer Limited, 2009. 283 p.
8. Алифанов О.М., Черепанов В.В. Математическое моделирование высокопористых волокнистых материалов и определение их физических свойств // *ТВТ*. 2009. Т. 47. № 3. С. 463.
9. Tahir M.A., Tafreshi H.V., Hosseini S.A., Pourdeyhimi B. Modeling the Role of Microstructural Parameters in Radiative Heat Transfer Through Disordered Fibrous Media // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2010. V. 53. P. 4629.
10. Daryabeigi K., Cunnington G.R., Knutson J.R. Combined Heat Transfer in High-porosity High-temperature Fibrous Insulation: Theory and Experimental Validation // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 2011. V. 25. P. 536.
11. Liu S., Chen W., Zhang Y. Design Optimization of Porous Fibrous Material for Maximizing Absorption of Sounds Under Set Frequency Bands // *Appl. Acoust.* 2014. V. 76. P. 319.
12. Palakurthi N.K., Konangi S., Ghia U., Comer K. Microscale Simulation of Unidirectional Capillary Transport of Wetting Liquid Through 3D Fibrous Porous Media: Estimation of Effective Pore Radii // *Int. J. Multiphase Flow*. 2015. P. 48.
13. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
14. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Спр. Вып. 4. Тройные окисные системы. Л.: Наука, 1974. 514 с.
15. Бабашов В.Г. Гибкие высокотемпературные теплоизоляционные материалы на основе муллитокорундовых волокон. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2015. 147 с.
16. Свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. / Под ред. Глушко В.П. Т. 3. Кн. 2. М.: Наука, 1981. 400 с.

17. *Hildmann B., Schneider H.* Heat Capacity of Mullite – New Data and Evidence for a High-Temperature Phase Transformation // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. P. 227.
18. *Materials Science and Engineering Handbook / Eds. Shackelford J.F., Alexander W.* 3d ed. Boca Raton–London–N.Y.–Washington: CRC Press LLC, 2001. 1928 p.
19. *Querry M.R.* Optical Constants. U.S. Army Chemical Research, Development, and Engineering Center Technical Report CRDC-CR-85034, Aberdeen Proving Ground, MD, 1985.
20. *Hagemann H.-J., Gudat W., Kunz C.* Optical Constants from the far Infrared to the X-ray Region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃ // *J. Opt. Soc. Am.* 1975. V. 65. P. 742.
21. *Леко В.К., Мазурин О.В.* Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. 165 с.
22. Свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. / Под ред. Глушко В.П. Т. 2. Кн. 2. М.: Наука, 1979. 344 с.
23. *Rodriguez-de Marcos L.V., Larruquert J.I., Mendez J.A., Aznarez J.A.* Self-consistent Optical Constants of SiO₂ and Ta₂O₅ Films // *Opt. Matter. Express.* 2016. V. 6. P. 3622.
24. *Kischkat J., Peters S., Gruska B., Semtsiv M., Chashnikova M., Klinkmuller M., Fedosenko O., Mochulik S., Aleksandrova A., Monastyrnyi G., Florez Y., Masslenik W.T.* Mid-infrared Optical Properties of Thin Films of Aluminium Oxide, Titanium Dioxide, Silicon Dioxide, Aluminium Nitride, and Silicon Nitride // *Appl. Opt.* 2012. V. 51. P. 6789.
25. *Popova S., Tolstykh T., Vorobev V.* Optical Characteristics of Amorphous Quartz in the 1400–200 1/cm Region // *Opt. Spectrosc.* 1972. V. 33. P. 444.
26. *Kitamura R., Pilon L., Jonasz M.* Optical Constants of Silica Glass from Extreme Ultraviolet to far Infrared at near Room Temperature // *Appl. Opt.* 2007. V. 33. P. 8118.
27. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 721 с.
28. *Миронов Р.А., Забейжайлов М.О., Русин М.Ю., Черепанов В.В., Бородай С.П.* Оптические свойства кварцевой керамики на основе данных о ее структуре // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 1. С. 41.
29. *Черепанов В.В., Шурик А.Г., Миронов Р.А.* Оптические свойства отечественного стеклоуглерода и его основы // *Оптика и спектроскопия.* 2020. Т. 126. № 4. С. 548.
30. *Алифанов О.М., Черепанов В.В., Шурик А.Г., Миронов Р.А.* Расчет характеристик композиционного сетчатого стеклоуглерода по экспериментально установленным оптическим свойствам его основы // *ИФЖ.* 2020. Т. 93. № 3. С. 732.
31. *Mironov R.A., Zababzhailov M.O., Cherepanov V.V., Rusin M.Yu.* Characterization of Siloxane-infiltrated Ceramics Microstructure by Spectral Scattering in the Near-infrared // *Infrared Phys. Technol.* 2019. V. 102. P. 1.
32. *Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Карасева Т.А.* Применение аэрогелей для создания теплоизоляционных материалов (обзор) // *Тр. ВИАМ.* 2019. Т. 78. № 6. С. 32.