



УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-6-6

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НИТЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.М. Зимичев

кандидат технических наук

Н.М. Варрик

Июнь 2014

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

А.М. Зимичев¹, Н.М. Варрик¹

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НИТЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Получены образцы многофиламентных нитей на основе оксида алюминия по золь-гель методу. Проведено термогравиметрическое исследование образцов. Определены температуры перехода прекурсоров в оксидную форму, ее кристаллизации и образования муллита. Рекомендована температура термообработки нитей, предназначенных для дальнейшей переработки в текстильные изделия.

Ключевые слова: волокно оксида алюминия, многофиламентные нити, муллит, золь-гель метод, термогравиметрические исследования.

A.M. Zimichev, N.M. Varrik

THERMOGRAVIMETRIC RESEARCHES OF ALUMINA-BASED FILAMENTS

Samples alumina-based filaments are produced by sol-gel method. Thermogravimetric researches of samples are conducted. Temperatures of transition of precursors in an oxide form, its crystallization and formation of mullite are determined. Temperature of heat treatment of the filaments intended for further processing in textile products is recommended.

Keywords: alumina fibers, multifilaments, mullite, sol-gel method, thermogravimetric researches.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

В настоящее время существует необходимость создания гибких высокотемпературных уплотнительных теплоизоляционных материалов для изготовления элементов конструкций ракетной, авиационной и космической техники, работающих при температурах до 1700°C. За рубежом промышленно выпускают ряд непрерывных оксидных волокон в виде многофиламентных нитей, из которых получают гибкие тканые и нетканые теплозащитные и теплоизоляционные материалы, уплотнительные шнуры и композиционные материалы на основе металлических и керамических матриц [1–3].

Непрерывные оксидные волокна для высокотемпературного применения основаны на Al_2O_3 в сочетании с другими оксидами, чаще всего SiO_2 , муллитом и оксидом циркония.

При получении непрерывных волокон оксида алюминия используют золь-гель метод – технологию получения материала требуемого состава путем приготовления золя на основе водных растворов прекурсоров материала волокна с добавлением органических полимеров с последующим превращением его в гель для прядения, формования из него гелированных волокон, которые после сушки и обжига освобождаются от органических составляющих и обретают поликристаллическую оксидную структуру [4–7].

Преимуществом этого метода является возможность формования волокна при низких температурах, в отличие от метода получения волокна из расплавов. Кроме того, только этот метод дает возможность получать оксидные волокна с высоким содержанием оксида алюминия.

Первые волокна, полученные с использованием этого метода, были разработаны в 60-х годах прошлого столетия. Позже компания Minnesota Mining and Manufacturing (3M) наладила промышленный выпуск этих волокон и в настоящее время является крупнейшим их производителем. Первыми серийно производимыми непрерывными волокнами на основе Al_2O_3 были волокна марки Nextel 312. Это волокно содержит 62% Al_2O_3 , оксид бора и SiO_2 . Структура его в основном аморфная, применение ограничивается температурой 1000°C из-за выделения летучего оксида бора. Однако оно остается основой ассортимента волокон Nextel от компании 3M [8, 9].

В то же десятилетие компания Du Pont разработала непрерывное волокно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, названное FP, получаемое путем прядения волокна из шликера на основе водной суспензии частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и солей алюминия. Однако это волокно не было внедрено в производство, так как оказалось слишком хрупким. Некоторым образом его улучшили, добавив 20% (по массе) ZrO_2 в качестве второй фазы, которая уменьшала размеры зерна фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также отчасти стабилизировала волокно при температуре $>1000^\circ\text{C}$. Это волокно также не пошло в серийное производство [10].

В течение 80-х и 90-х годов прошлого века многие компании занимались разработкой оксидных волокон, пытаясь преодолеть трудности, с которыми столкнулась компания Du Pont. Компания Sumimoto Chemicals получила непрерывное волокно Altex, в котором 15% аморфного SiO_2 стабилизирует зерна Al_2O_3 в γ -фазе, что позволяет получить зерна размером всего лишь 25 нм [11, 12]. Волокно Altex имеет половинный модуль упругости по сравнению с плотным волокном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, поэтому его можно легко

обрабатывать и ткать. Волокно разработано для упрочнения алюминиевых сплавов, но способно сохранять свои свойства только до 900°C, а при более высоких температурах его прочность быстро падает.

Компания Mitsui Mining получила волокно Almax, по составу и размеру зерна подобное волокну FP [13]. Однако диаметр волокна Almax составляет 10 мкм – это вдвое меньше диаметра волокна FP. Такое уменьшение диаметра означает восьмикратное увеличение пластичности, поэтому волокно можно ткать.

Компания 3М в настоящее время производит большой ассортимент волокон с достаточно высокими эксплуатационными свойствами [14]. Золь-гель способ, используемый для получения волокон Nextel 312, модифицирован для получения волокон Nextel 440. Состав 3 моль Al_2O_3 на 2 моль SiO_2 сохранен, но содержание оксида бора уменьшили, чтобы повысить термостойкость. Волокно Nextel 440 состоит из наноразмерных зерен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в аморфной фазе SiO_2 . Волокно использовали для упрочнения муллита на рабочие температуры >1200°C. Волокно Nextel 720 от компании 3М состоит из агрегатов муллитовых зерен, в которые внедрены зерна $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из-за этого у волокна Nextel 720 самая низкая из всех оксидов скорость ползучести при температуре >1000°C [15].

В ВИАМ получены образцы многофиламентных нитей состава, аналогичного составу волокна Nextel 720 от компании 3М [16]. Волокно получали золь-гель методом из волокнообразующего раствора путем экструзии через многокапиллярную фильеру с последующей термообработкой (рис. 1).

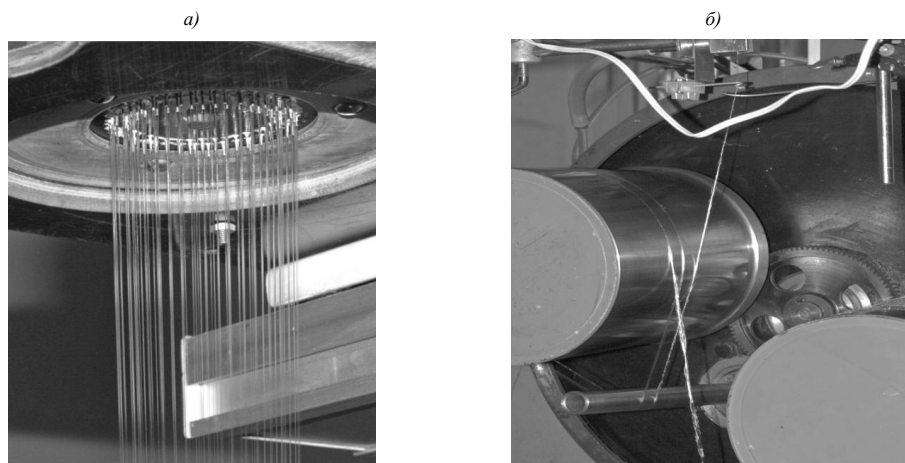


Рисунок 1. Основные узлы установки для получения непрерывного волокна:

а – узел формирования волокна; *б* – узел намотки волокна на накопительный барабан

Полученную многофиламентную нить можно использовать для изготовления текстильных изделий, таких как ленты, ткани и шнуры. Для исследования процессов, про-

исходящих в структуре волокна при высокотемпературной обработке, проводили термогравиметрические исследования образцов.

На рис. 2 представлены термогравиметрическая кривая (ТГ) и калориметрическая кривая (ДСК) при нагреве образца от комнатной температуры до 1300°C. Термогравиметрическая кривая ТГ (1) показывает изменение массы образца при нагреве. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК (2) отображает тепловые эффекты, происходящие в образце при его нагревании.

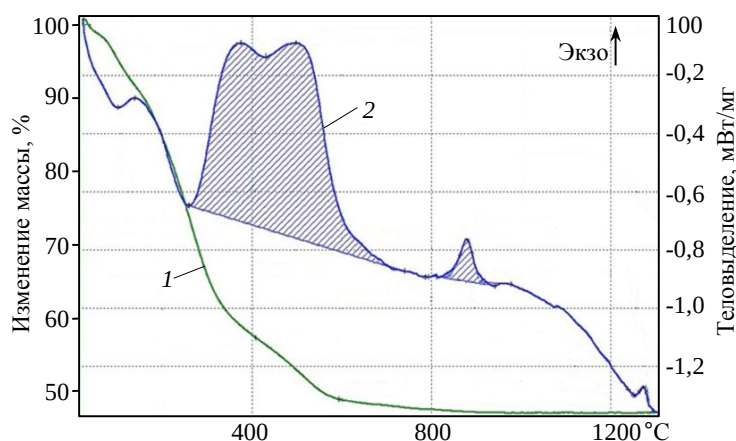


Рисунок 2. Термогравиметрические исследования волокна на основе Al_2O_3 при нагреве со скоростью 5 К/мин:

1 – термогравиметрическая кривая; 2 – кривая дифференциальной сканирующей калориметрии

На диаграмме видно, что значительные потери массы волокна происходят в интервале температур 50–650°C. При температурах 50–150°C потери массы обусловлены удалением воды из волокна, что сопровождается поглощением тепла. В ходе дальнейшего повышения температуры в интервале 300–600°C идет процесс выгорания органической составляющей, которая присутствует в волокнах в виде поливинилового спирта. Поэтому потери массы сопровождаются выделением тепла в количестве ~2000 Дж/г. Одновременно происходит переход волокна в оксидную форму с выделением в основном хлористого водорода по реакции: $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

После достижения температуры 700°C волокно незначительно меняет массу. Калориметрическая кривая показывает еще два экзотермических пика. При температуре от 841 до 907°C происходит переход оксидов алюминия и кремния в кристаллическую форму, что сопровождается выделением тепла и полиморфным превращением оксида алюминия, а также образованием муллита: $2\text{SiO}_{2\text{ТВ}} + 3\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит). В интервале температур 1253–1287°C происходит рост зерна муллита с экзотермическим

эффектом. Таким образом, процессы фазовых превращений и кристаллизации завершаются после 1000°C, при этом прочность волокна возрастает, а гибкость снижается.

В результате проведенных исследований рекомендуемая температура обжига нитей составила 700°C, так как после начала кристаллизации при температуре >800°C волокно становится более хрупким. Целью дальнейших исследований является повышение высокотемпературной прочности волокон, стойкости к ползучести, обеспечение бездефектной структуры при снижении стоимости их производства [17–24].

На основе непрерывных многофиламентных нитей из оксидных волокон получают большой ассортимент высокотемпературных теплоизоляционных и теплозащитных материалов, которые используют в высокотемпературных термических установках, газотурбинных двигателях, изделиях ракетной, авиационной и космической техники [25–28].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Krenkel W., Lamon J. High-Temperature Ceramic Materials and Composites /In: 7-th International Conference on High-Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 7). Bayreuth. 2010. P. 938.
3. Grashchenkov D.V., Balinova Yu.A., Tinyakova E.V. Aluminum Oxide Ceramic Fibers and Materials Based on them //Glass and Ceramics. 2012. V. 69. №3–4. P. 130–133.
4. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).
5. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон α -Al₂O₃ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
6. Process for Production of Continuous Inorganic Fibers and Apparatus Therefor: pat. 4724109 US; publ. 09.02.1988.
7. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А. Получение, структура и прочность волокон Al₂O₃ /В сб. трудов Международной конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». М. 2003. С. 194–196.
8. Method of Firing Dry Spun Refractory Oxide Fibers: pat. 3760049 US; publ. 18.09.1973.

9. Non-frangible Alumina-silica Fibers: pat. 4047965 US; publ. 13.09.1977.
10. Zirconia-modified Alumina Fiber: pat. 4753904 US; publ. 28.06.1988.
11. Process for Producing Alumina Fiber or Alumina-silica Fiber: pat. 4101615 US; publ. 18.07.1978.
12. Process for Producing Alumina-based Fiber: pat. 5002750 US; publ. 26.03.1991.
13. Continuous Process for Producing Long Alpha-alumina Fibers: pat. 4812271 US; publ. 14.03.1989.
14. www.3m.com.
15. Bunsell A.R., Miner J. Oxide Fibers for High-Temperature Reinforcement and Insulation //Metalls and Mater. Sci. 2005. V. 57. P. 48–51.
16. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия: пат. 2212388 Рос. Федерация; опубли. 20.09.2003.
17. Kerans R.J., Hay R.S., Parthasarathy T.A., Cinibalk M.K. Interface design for oxidation resistant ceramic composites //J. Amer. Ceram. Society. 2002. V. 85. №11. P. 2599–2632.
18. Ruggles-Wrenn M.B., Mall S., Eber C.A., Harlan L.B. Effects of steam environment on high-temperature mechanical behavior of NextelTM720 /alumina (N720/A) continuous fiber ceramic composite //Composites. Part A: applied science and manufacturing. 2006. V. 37. №11. P. 2029–2040.
19. Yabin Zhang, Yaping Ding, Yong Li. Synthesis and characterization of polyvinyl butyral–Al(NO₃)₃ composite sol used for alumina based fibers, Journal of sol-gel //Science and Technology. 2009. V. 49. №3. P. 385–390.
20. Yabin Zhang, Changfa Xiao, Shulin An. A morphological study of mullite long fiber prepared using polyvinyl butyral as spinning aids //Journal of sol-gel Science and Technology. 2011. V. 57. №2. P. 142–148.
21. Sividanes L.S., Campos T., Rodrigues L. Rewiew of Mullite Synthesis Routes by Sol-Gel Method, Journal of sol-gel //Science and Technology. 2010. V. 55. №1. P. 111–125.
22. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 12–19.
23. Papilin N.M., Kapitanov A.F., Babashov V.G., Varrik N.M. Basis for the Formula for the Fibre Suspension //Fibre Chemistry. 2009. V. 41. №5. P. 314–316.
24. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.

25. Kirienko T.A., Solov'eva E.P., Balinova Yu.A. Physical-chemical Properties of Spinning Solutions for Aluminum-Silicate Fibrous Materials //Glass and Ceramics. 2013. V. 70. №7–8. P. 300–302.
26. Иващенко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 380–385.
27. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
28. Полимерная теплоотражающая композиция для покрытия: пат. 2467042 Рос. Федерация; опубл. 07.06.2011.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Krenkel W., Lamon J. High-Temperature Ceramic Materials and Composites /In: 7-th International Conference on High-Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 7). Bayreuth. 2010. P. 938.
3. Grashchenkov D.V., Balinova Yu.A., Tinyakova E.V. Aluminum Oxide Ceramic Fibers and Materials Based on them //Glass and Ceramics. 2012. V. 69. №3–4. P. 130–133.
4. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Balinova Ju.A. Perspektivnye armirujushhie vysokotemperaturnye volokna dlja metallicheskih i keramicheskikh kompozicionnyh materialov [Prospective reinforcing fiber for high temperature ceramic composites and metal materials] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 05 (viam-works.ru).
5. Shhetanov B.V., Balinova Ju.A., Ljuljukina G.Ju., Solov'eva E.P. Struktura i svojstva nepreryvnyh polikristallicheskih volokon α -Al₂O₃ [Structure and properties of continuous polycrystalline α -Al₂O₃ fibers] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 13–17.
6. Process for Production of Continuous Inorganic Fibers and Apparatus Therefor: pat. 4724109 US; pabl. 09.02.1988.
7. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A. Poluchenie, struktura i prochnost' volokon Al₂O₃ [Preparation, structure and strength of the fibers Al₂O₃] /V sb. trudov

- Mezhdunarodnoj konf. «Teorija i praktika tehnologij proizvodstva izdelij iz kompozicionnyh materialov i novyh metallicheskih splavov». M. 2003. S. 194–196.
8. Method of Firing Dry Spun Refractory Oxide Fibers: pat. 3760049 US; publ. 18.09.1973.
 9. Non-frangible Alumina-silica Fibers: pat. 4047965 US; publ. 13.09.1977.
 10. Zirconia-modified Alumina Fiber: pat. 4753904 US; publ. 28.06.1988.
 11. Process for Producing Alumina Fiber or Alumina-silica Fiber: pat. 4101615 US; publ. 18.07.1978.
 12. Process for Producing Alumina-based Fiber: pat. 5002750 US; publ. 26.03.1991.
 13. Continuous Process for Producing Long Alpha-alumina Fibers: pat. 4812271 US; publ. 14.03.1989.
 14. www.3m.com.
 15. Bunsell A.R., Miner J. Oxide Fibers for High-Temperature Reinforcement and Insulation //Metalls and Mater. Sci. 2005. V. 57. P. 48–51.
 16. Sposob poluchenija vysokotemperaturnogo volokna na osnove oksida aljuminija [Method of obtaining high fiber based on alumina]: pat. 2212388 Ros. Federacija; opubl. 20.09.2003.
 17. Kerans R.J., Hay R.S., Parthasarathy T.A., Cinibalk M.K. Interface design for oxidation resistant ceramic composites //J. Amer. Ceram. Society. 2002. V. 85. №11. P. 2599–2632.
 18. Ruggles-Wrenn M.B., Mall S., Eber C.A., Harlan L.B. Effects of steam environment on high-temperature mechanical behavior of NextelTM720 /alumina (N720/A) continuous fiber ceramic composite //Composites. Part A: applied science and manufacturing. 2006. V. 37. №11. P. 2029–2040.
 19. Yabin Zhang, Yaping Ding, Yong Li. Synthesis and characterization of polyvinyl butyral–Al(NO₃)₃ composite sol used for alumina based fibers, Journal of sol-gel //Science and Technology. 2009. V. 49. №3. P. 385–390.
 20. Yabin Zhang, Changfa Xiao, Shulin An. A morphological study of mullite long fiber prepared using polyvinyl butyral as spinning aids //Journal of sol-gel Science and Technology. 2011. V. 57. №2. P. 142–148.
 21. Sividanes L.S., Campos T., Rodrigues L. Rewiew of Mullite Synthesis Routes by Sol-Gel Method, Journal of sol-gel //Science and Technology. 2010. V. 55. №1. P. 111–125.
 22. Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Babashov V.G. Teplozashhitnye materialy [Heat-proof materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 12–19.

23. Papilin N.M., Kapitanov A.F., Babashov V.G., Varrik N.M. Basis for the Formula for the Fibre Suspension //Fibre Chemistry. 2009. V. 41. №5. P. 314–316.
24. Grashhenkov D.V., Chursova L.V. Strategija razvitija kompozicionnyh i funkcional'nyh materialov [Development Strategy composite and functional materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 231–242.
25. Kirienko T.A., Solov'eva E.P., Balinova Yu.A. Physical-chemical Properties of Spinning Solutions for Aluminum-Silicate Fibrous Materials //Glass and Ceramics. 2013. V. 70. №7–8. P. 300–302.
26. Ivahnenko Ju.A., Babashov V.G., Zimichev A.M., Tinjakova E.V. Vysokotemperaturnye teploizoljacionnye i teplozashhitnye materialy na osnove volokon tugoplavkih soedinenij [High-temperature and heat-insulating materials based on fibers of refractory compounds] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 380–385.
27. Kablov E.N. Himija v aviacionnom materialovedenii [Chemistry aviation materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 3–4.
28. Polimernaja teplootrazhajushhaja kompozicija dlja pokrytija [Polymer heat-reflecting coating composition]: pat. 2467042 Ros. Fe-deracija; opubl. 07.06.2011.