

ВИАМ/2015-Тр-08-07



УДК 621.78.011:621.775.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-7-7

ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ОБЖИГА И СТРУКТУРЫ ДИСКРЕТНЫХ ВОЛОКОН

Т.М. Щеглова

В.Ю. Никитина

А.А. Луговой

Август 2015

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.

УДК 621.78.011:621.775.8
DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-7-7

Т.М. Щеглова¹, В.Ю. Никитина¹, А.А. Луговой¹

ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ОБЖИГА И СТРУКТУРЫ ДИСКРЕТНЫХ ВОЛОКОН

В работе приводится экспресс-методика оценки качества термообработки дискретных волокон состава 80% Al₂O₃–20% SiO₂, позволяющая также определять дисперсность распределения в них SiO₂.

Ключевые слова: дискретные волокна, муллит, термообработка, усадка.

T.M. Shcheglova, V.Y. Nikitina, A.A. Lugovoy

AN EXPRESS-METHOD FOR ESTIMATION OF HEAT TREATMENT QUALITY AND STRUCTURE OF DISCRETE FIBERS

An express-method for estimation of heat treatment quality of discrete fibers of 80% Al₂O₃–20%SiO₂ composition and SiO₂ dispersion is described in this paper.

Keywords: discrete fibers, mullite, heat treatment, shrinkage.

¹Федеральное 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

Введение

Дискретные волокна состава 80% Al₂O₃–20% SiO₂ предназначены для получения высокотемпературных теплоизоляционных материалов [1–11]. Одним из основных эксплуатационных параметров таких материалов является величина усадки при рабочих температурах (чаще всего при 1600°C) [1, 12]. Обычно требуется, чтобы величина усадки после выдержки в течение 24 ч при рабочей температуре не превышала 3%.

Усадка волокнистых материалов обусловлена несколькими процессами, среди которых можно выделить:

– спекание, сопровождающееся слиянием или выходом пор на поверхность;

– фазовые превращения, протекающие с изменением объема, в данном случае – твердофазная реакция: $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит).

Для снятия усадки в технологический процесс получения дискретных волокон включен высокотемпературный диффузионный обжиг: 1250°C, выдержка 5 ч + 1310°C, выдержка 1 ч, позволяющий получить стабилизированную двухфазную структуру, состоящую из (α) $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллита [13].

Однако в реальных условиях при обжиге крупных объемов волокна в больших печах следует учитывать возможные отклонения температурного поля в рабочей камере, например, наружные слои загруженных волокон являются теплоизоляцией для внутренних слоев. В отдельных случаях могут также наблюдаться нарушения в температурно-временных режимах обжига. Следствием всех этих причин является непостоянство скорости реакции муллитообразования [14], и как результат – неконтролируемая усадка изделий из такого волокна при температуре эксплуатации, что недопустимо.

В самом начале работ по созданию волокнистой теплоизоляции для проверки качества обжига в ВИАМ была разработана методика определения линейной усадки дискретных волокон СТП 1-595-41-266–88, которая требует значительных трудо- и энергозатрат и занимает много времени (методика основана на измерении усадки волокнистых матов определенного размера, высаженных из данной партии волокон, после выдержки при температуре эксплуатации в течение 24 ч.)

Поскольку, как отмечено ранее, усадка волокнистого мата в значительной степени определяется полнотой протекания реакции муллитообразования на стадии диффузионного обжига, возникло предложение связать суммарную интенсивность дифракционных линий муллита (120) и (210) с уровнем усадки (линии расположены очень близко друг к другу и практически неразделимы в мелкозернистом материале – угол 2θ составляет 26,0 и 26,3 град соответственно).

Материалы и методы

В качестве образца без муллита использовали волокна состава 80% Al_2O_3 –20% SiO_2 , отожженные при температуре 1000–1100°C, второй образец был после диффузионного обжига.

Исследования проводили на модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении, съемку производили по точкам в интервале углов $2\theta=20$ –28 град с выдержкой в каждой точке 2 с. В данном интервале углов находятся

четкие линии α -кристобалита (кристаллическая форма SiO_2 , присутствие которой в волокнах нежелательно), линии муллита (120) и (210), а также линия (012) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При расшифровке рентгенограмм использовали данные PDF ASTM. Для определения максимальной и интегральной интенсивностей линий муллита использовали возможности встроенной программы.

Усадку указанных образцов волокон определяли согласно методике СТП 1-595-41-266–88.

Тонкую структуру поликристаллических волокон состава 80% Al_2O_3 –20% SiO_2 изучали на просвечивающем электронном микроскопе Н-800 (Япония).

Результаты

В результате проведенных работ получена оценочная зависимость усадки волокон состава 80% Al_2O_3 –20% SiO_2 при 1600°C от максимальной интенсивности линии муллита после технологического обжига (линейное приближение).

Для этого были определены реперные точки: усадка волокон при полном отсутствии муллита (обжиг при 1000–1100°C) и усадка после диффузионного обжига. Полученная зависимость представлена на рис. 1.

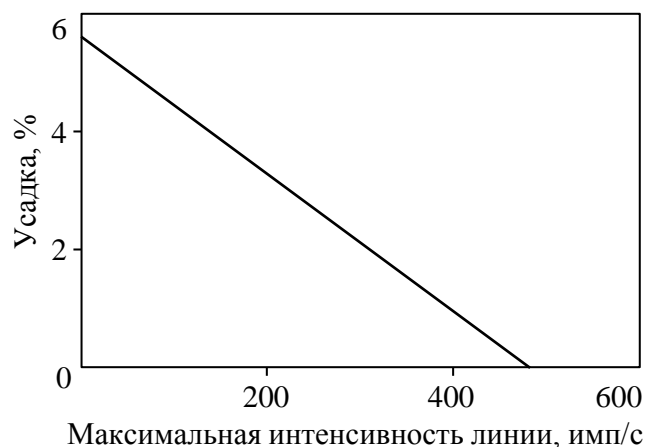


Рис. 1. Оценочная усадка при 1600°C волокон состава 80% Al_2O_3 –20% SiO_2 в зависимости от максимальной интенсивности линии муллита

Данная зависимость достаточно хорошо согласуется с результатами, полученными по методике СТП 1-595-41-266–88 для трех партий волокон (см. таблицу).

Данные по максимальной интенсивности (I_{\max}) линий муллита дискретных волокон после диффузионного обжига и их усадке при 1600°C в сравнении с оценочной усадкой

Условный номер партии	I_{\max} , имп/с	Усадка при 1600°C, % (СТП1-595-41-266–88)	Оценочная усадка, %

1	120	3,9	4,2
2	170	3,8	3,7
3	180	2,9	3,3

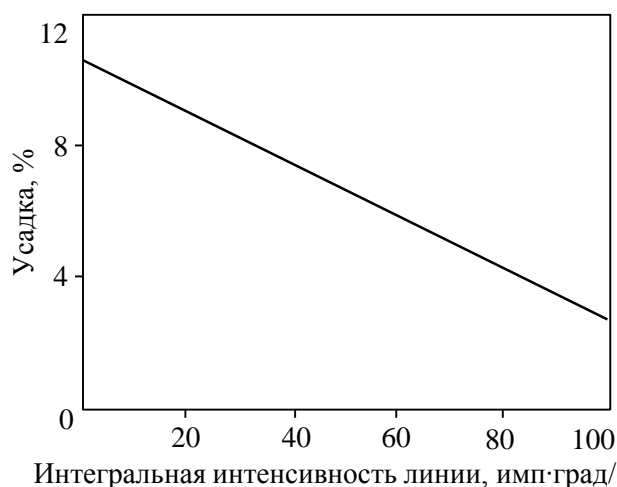


Рис. 2. Оценочная усадка при 1600°C волокон состава 80% Al_2O_3 –20% SiO_2 в зависимости от суммарной интегральной интенсивности линий (120) и (210) муллита

Однако более корректно, по-видимому, использовать не максимальную интенсивность линий муллита, а интегральную, что точнее соответствует количественному содержанию фазы и не зависит от величины зерна. Зависимость, полученная для линейного приближения, представлена на рис. 2.

Обсуждение и заключения

Согласно полученной зависимости, критической величиной интегральной интенсивности линий муллита, обеспечивающей усадку не выше 3% при температуре эксплуатации, составляет ~90 имп·град/с. При более низких значениях усадка при 1600°C может превысить 3%.

Отличия в значениях усадки при отсутствии муллита на рис. 1 и 2 связаны, по мнению авторов, с усадкой за счет внутренней пористости волокон, которая может меняться от партии к партии. Эта разница тем более заметна, чем ниже температура обжига волокон. При температуре ~1350°C (стандартный режим), обеспечивающей допустимый уровень усадки ($\leq 3\%$), это отличие снижается.

Одновременно с контролем качества диффузионного обжига по содержанию муллита, данные, получаемые из рентгенограммы, позволяют оценить дисперсность SiO_2 в формовочном растворе и волокнах. При однородном распределении кремнезоля – вследствие малого размера частиц золя (обычно около десятков нм) – в ходе диффузионного обжига через границу каждой частицы успевает произойти взаимная диффузия атомов Al и Si, что обеспечивает протекание реакции муллитообразования.

При возникновении в процессе приготовления формовочного раствора достаточно крупных сгустков SiO_2 (около сотен нм), времени на диффузионное выравнивание по их объему концентрации Al и Si в необходимых пропорциях не хватает, и часть аморфного SiO_2 остается в волокнах в виде включений, что можно наблюдать при исследовании структуры волокон с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 3).

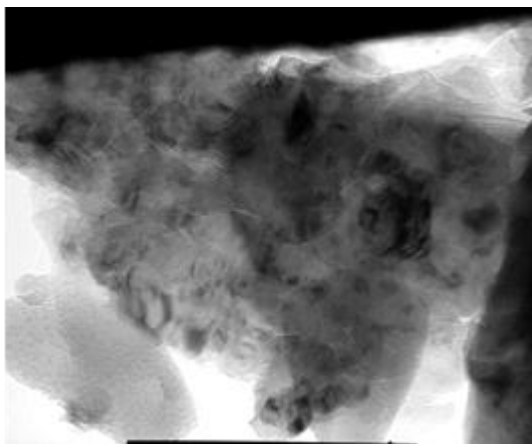


Рис. 3. Микроструктура ($\times 150000$) поликристаллического волокна состава 80% Al_2O_3 –20% SiO_2 , полученная на просвечивающем электронном микроскопе (в левом нижнем углу – аморфное включение SiO_2 размером 130×250 нм)

В ходе высокотемпературной термообработки волокон эти включения могут превращаться в α -кристобалит, хорошо определяемый с помощью рентгенофазового анализа (РФА): линия (101) на угле $2\theta=22$ град (рис. 4, а). Вследствие большой величины температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) α -кристобалита ($14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), его наличие в заметных количествах может приводить к существенному снижению прочности волокон при термоциклировании.

Отметим, что агломерация SiO_2 снижает количество образовавшегося в процессе технологического обжига муллита и, следовательно, интенсивности его линий на рентгенограммах.

При снижении температуры термообработки, а также под влиянием ряда микропримесей, SiO_2 может остаться в аморфной форме. Этот вариант хуже диагностируется РФА, однако при достаточно большом содержании SiO_2 обнаруживается по аморфному гало на тех же углах (рис. 4, з).

Таким образом, при съемке рентгенограмм на $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta=20$ –28 град удастся оценить не только усадку волокон при температуре эксплуатации, но и однородность распределения в них SiO_2 . Съемка рентгенограммы в этом интервале углов занимает не более 15 мин и дает достаточно большой объем информации о качестве полученного волокна. При недостаточном содержании или даже в слу-

чае полного отсутствия в волокне муллита для обеспечения необходимого уровня усадки возможно проведение повторной термообработки. При высоком содержании свободного SiO_2 (оценочно $>5\%$) может быть поставлен вопрос об отбраковке партии.

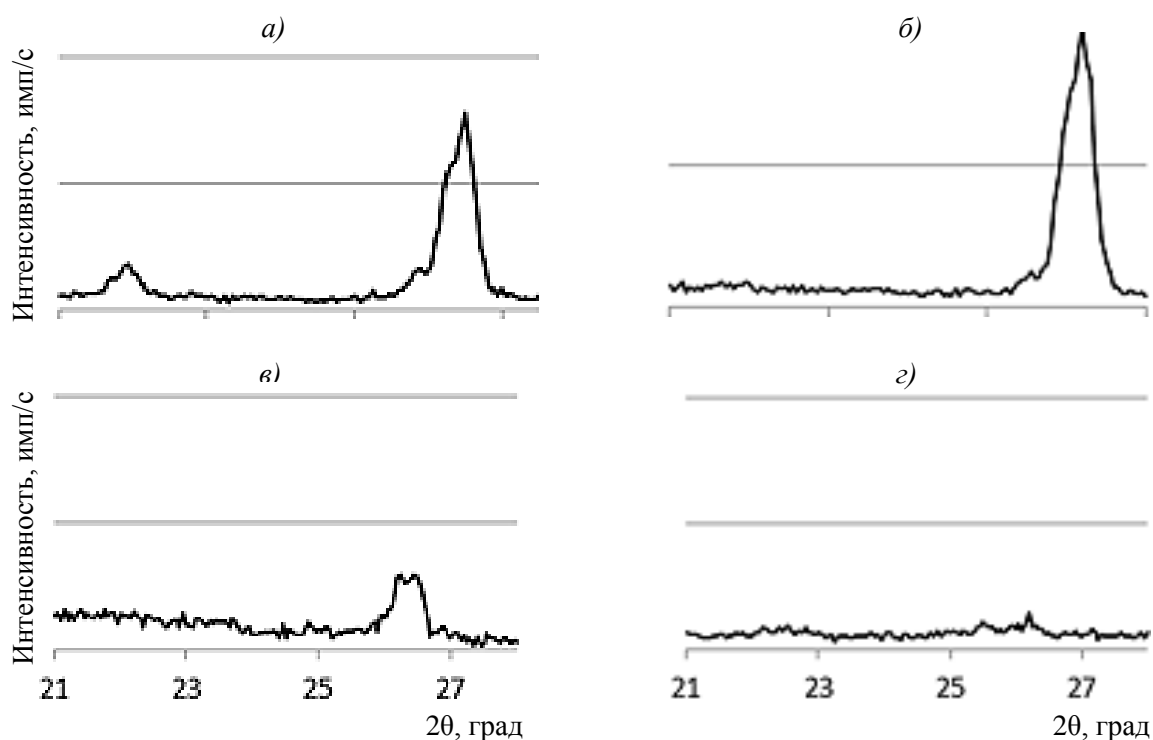


Рис. 4. Рентгенограммы четырех партий дискретных волокон состава $80\% \text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\% \text{SiO}_2$

В качестве примера на рис. 4 представлены рентгенограммы четырех партий дискретных волокон состава $80\% \text{Al}_2\text{O}_3\text{--}20\% \text{SiO}_2$:

– на рис. 4, *а* – рентгенограмма партии волокон, в которой, кроме пиков муллита и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, на углах $2\theta \approx 22$ град присутствует пик α -кристобалита ($d=0,405$ нм), что является признаком некачественного формовочного раствора. Максимальная интенсивность пика муллита составляет 390 имп/с, интегральная: 150 имп·град/с. Исходя из величин как максимальной, так и интегральной интенсивности пика муллита, режим термообработки удовлетворительный, усадка при 1600°C должна составлять $<1\%$;

– на рис. 4, *б* – рентгенограмма партии волокон, на которой присутствует интенсивный пик, соответствующий муллиту ($I_{\text{max}}=500$ имп/с, $I_{\text{инт}}=180$ имп·град/с), и слабый пик у его подножия – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На основании обеих оценочных зависимостей высокотемпературная усадка этой партии волокон близка к 0. Однако есть вероятность, что температурно-временной режим данной термообработки был превышен, в результате чего образовались крупные зерна муллита. Это может привести к разупрочнению волокон, поэтому в данном случае следует проверить дисперсионную прочность волокон;

– на рис. 4, в – рентгенограмма партии волокон с недостаточным уровнем температурно-временного режима термообработки: интенсивность пика муллита ($I_{\max}=120$ имп/с, $I_{\text{инт}}=60$ имп·град/с) соответствует усадке ~4% (на основании значения максимальной интенсивности) и ~6% (по интегральной интенсивности). Рекомендуется проведение дополнительного обжига;

– на рис. 4, з – рентгенограмма партии волокон, при термообработке которой температурно-временной режим был сильно занижен: наблюдаются лишь следы муллита (угол 2θ составляет ~(26–26,5) град), ожидаемая усадка при 1600°C согласно максимальной интенсивности ~6%, а по интегральной интенсивности – до 10%, необходима повторная термообработка. Помимо этого, на углах $2\theta \approx 22$ град видно гало аморфного SiO₂. Это вызвано тем, что реакция муллитообразования еще не прошла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щетанов Б.В., Щеглова Т.М., Балинова Ю.А. Изготовление, структура и свойства поликристаллических волокон оксида алюминия /В сб. материалов XXIX ежегодной Международной конф. и семинара «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2009. С. 148–150.
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
4. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Абузин Ю.А., Ивахненко Ю.А. Металлические и керамические композиционные материалы /В сб. материалов Международной науч.-практич. конф. «Современные технологии – ключевое звено в возрождении отечественного авиастроения». Т. 1. Казань. 2008. С. 181–188.
5. Ивахненко 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. №5. С. 380–386.
6. Тинякова Е.В., Гращенков Д.В. Теплоизоляционный материал на основе муллито-корундовых и кварцевых волокон //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 43–46.
7. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе //Стекло и керамика. 2012. №4. С. 32–36.

8. Гращенко Д.В., Щетанов Б.В., Тинякова Е.В., Щеглова Т.М. О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al_2O_3 //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 8–14.
9. 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)
10. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 12–19.
11. Бабашов В.Г., Щетанов Б.В. Гибкий низкоплотный высокотемпературный материал на основе муллитокорундового волокна //Современные проблемы науки и образования. 2015. №1 (www.science-education.ru).
12. Ивахненко Ю.А., Щеглова Т.М., Юдин А.В., Пшеченков П.А. Оксидные волокна для керамических и металлических композиционных материалов /В сб. статей Международной науч.-технич. конф. «Современные материалы и технологии–2002». Пенза. 2002. С. 41–43.
13. Щетанов Б.В., Каблов Е.Н., Щеглова Т.М. Механизм формирования стабилизированной структуры в высокотермостойких поликристаллических волокнах системы $Al_2O_3-SiO_2$, получаемых по золь-гель технологии /В сб. материалов XXIV ежегодной Международной конф. и выставки «Композиционные материалы в промышленности». Ялта. 2004. С. 324–326.
14. Wei W.Ch., Halloran J.W. Transformation Kinetics of Diphasic Aluminosilicate Gels //J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. №7. P. 581–587.

REFERENSES LIST

1. Shhetanov B.V., Shheglova T.M., Balinova Ju.A. Izgotovlenie, struktura i svojstva polikristallicheskih volokon oksida aljuminija [Manufacturing, structure and properties of polycrystalline fibers of aluminum oxide] /V sb. materialov XXIX ezhegodnoj Mezhdunarodnoj konf. i seminarov «Kompozicionnye materialy v promyshlennosti». Jalta. 2009. S. 148–150.
2. Kablov E.N., Grashhenkov D.V., Isaeva N.V., Solncev S.S. Perspektivnye vysokotemperaturnye keramicheskie kompozicionnye materialy [Perspective high-temperature ceramic composite materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 20–24.

3. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.
4. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Abuzin Ju.A., Ivahnenko Ju.A. Metallicheskie i keramicheskie kompozicionnye materialy [Metal and ceramic composite materials] /V sb. materialov Mezhdunarodnoj nauch.-praktich. konf. «Sovremennye tehnologii – kljuchevoe zveno v vozrozhdenii otechestvennogo aviastroenija». T. 1. Kazan'. 2008. S. 181–188.
5. Ivahnenko Ju.A., Babashov V.G., Zimichev A.M., Tinjakova E.V. Vysokotemperaturnye tep-loizoljacionnye i teplozashhitnye materialy na osnove volokon tugoplavkih soedinenij [High-temperature heatinsulating and heat-protective materials on the basis of fibers of high-melting connections] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 380–386.
6. Tinjakova E.V., Grashhenkov D.V. Teploizoljacionnyj material na osnove mullitokorundovyh i kvarcevyh volokon [Heatinsulating material on the basis of mullitokorundovy and quartz fibers] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №3. S. 43–46.
7. Grashhenkov D.V., Balinova Ju.A., Tinjakova E.V. Keramicheskie volokna oksida aljuminija i materialy na ih osnove [Ceramic fibers of aluminum oxide and materials on their basis] //Steklo i keramika. 2012. №4. S. 32–36.
8. Grashhenkov D.V., Shhetanov B.V., Tinjakova E.V., Shheglova T.M. O vozmozhnosti ispol'zovanija kvarcevogo volokna v kachestve svjazujushhego pri poluchenii legkovesnogo teplozashhitnogo materiala na osnove volokon Al_2O_3 [About possibility of use of quartz fiber as lightweight heat-protective material binding at receiving on the basis of Al_2O_3 fibers] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №4. S. 8–14.
9. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Balinova Ju.A. Perspektivnye armirujushhie vysokotemperaturnye volokna dlja metallicheskih i keramicheskih kompozicionnyh materialov [Perspective reinforcing high-temperature fibers for metal and ceramic composite materials] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 05 (viam-works.ru)
10. Shhetanov B.V., Ivahnenko Ju.A., Babashov V.G. Teplozashhitnye materialy [Heat-protective materials] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 12–19.
11. Babashov V.G., Shhetanov B.V. Gibkij nizkoplotnyj vysokotemperaturnyj material na osnove mullitokorundovogo volokna [Flexible low-density high-temperature material on

- the basis of mullitokorundovy fiber] //Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. 2015. №1 (www.science-education.ru).
12. Ivahnenko Ju.A., Shheglova T.M., Judin A.V., Pshechenkov P.A. Oksidnye volokna dlja keramicheskikh i metallicheskih kompozicionnyh materialov [Oksidnye of fiber for ceramic and metal composite materials] /V sb. statej Mezhdunarodnoj nauch.-tehnič. konf. «Sovremennye materialy i tehnologii–2002». Penza. 2002. S. 41–43.
 13. Shhetanov B.V., Kablov E.N., Shheglova T.M. Mehanizm formirovanija stabilizirovannoj struktury v vysokotermostojkikh polikristallicheskih voloknah sistemy $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, poluchaemyh po zol'-gel' tehnologii [The mechanism of forming of the stabilized structure in the high-heat-resistant polycrystalline fibers of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system received on sol-gel of technology] /V sb. materialov XXIV ezhegodnoj Mezhdunarodnoj konf. i vystavki «Kompozicionnye materialy v promyshlennosti». Jalta. 2004. S. 324–326.
 14. Wei W.Ch., Halloran J.W. Transformation Kinetics of Diphasic Aluminosilicate Gels //J. Am. Ce-ram. Soc. 1988. V. 71. №7. P. 581–587.