



**Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова**

**Научно-образовательный центр по нанотехнологиям**

**Химический факультет**

*Кафедра химической технологии и новых материалов*

**И.М. Афанасов, Б.И. Лазорьяк**

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ  
КЕРАМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА**

*Учебное пособие для студентов по специальности*

*«Композиционные наноматериалы»*

МОСКВА 2010

**Редакционный совет:**

**проф. В.В. Авдеев,**

**проф. А.Ю. Алентьев,**

**проф. Б.И.Лазорак**

**доц. О.Н. Шорникова**

**Методическое руководство предназначено для слушателей магистерской программы химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по направлению «композиционные наноматериалы»**

**Настоящее методическое руководство подготовлено в рамках образовательной программы магистерской подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты ГК «Роснано» в области промышленного производства препрегов на основе наномодифицированных углеродных и минеральных волокон и наномодифицированных связующих.**

## Оглавление

1. Введение .....	4
2. Почему именно оксид алюминия? .....	6
3. Классификация волокон на основе $Al_2O_3$ .....	7
4. Вискеры .....	8
5. Поликристаллические волокна на основе оксида алюминия .....	11
5.1. Получение волокон .....	13
5.1.1. Золь-гель технологии .....	13
5.2.2. Формование волокон из расплавов. ....	23
5.2.3. Пропитка промышленно производимых волокон .....	24
6. Применение волокон на основе оксида алюминия .....	25
6.1. Композиционные материалы .....	25
6.1.1. Керамические материалы, упрочненные оксидными волокнами .....	25
6.1.2. Металлические композиты, армированные керамическими волокнами .....	36
6.2. Теплоизоляционные материалы .....	39
6.2.1. Особенности структуры волокнистых материалов .....	39
6.2.2. Высокотемпературная теплоизоляция .....	42
6.3. Другие сферы применения .....	46
7. Контрольные вопросы .....	49
8. Литература .....	50

## 1. Введение.

В химической технологии волокна и волокнистые материалы играют поистине огромную роль. Современный уровень развития техники позволяет получать волокна из различных веществ и материалов (рис. 1) и таким образом обеспечивать необходимый комплекс физико-химических характеристик для каждого конкретного применения. Некоторые типы волокон – полимерные, стеклянные, металлические – уже давно и успешно производятся по отработанным технологиям, являясь достаточно традиционными материалами в своих областях. Другие – такие как углеродные и керамические – представляют особый интерес на современном этапе развития химической технологии, так как их использование позволяет создавать материалы нового поколения – легкие, прочные, износостойчивые, для применения при повышенных температурах и в агрессивных средах.

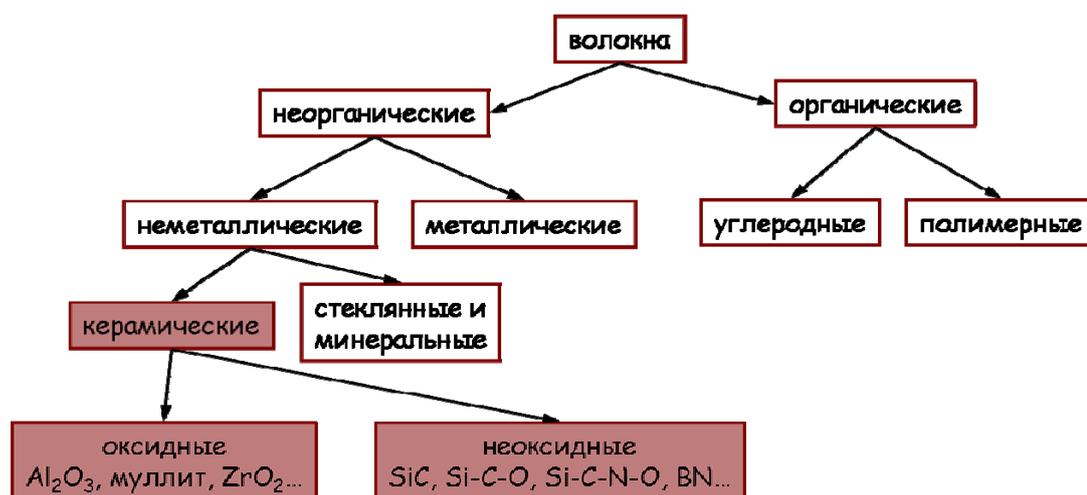


Рис. 1. Классификация промышленно производимых волокон.

Керамические волокна – это все неметаллические волокна (оксидные и неоксидные) за исключением волокон, полученных из расплавов стекол. Границу между стеклянными и оксидными керамическими волокнами провести не так просто, так как керамические волокна, полученные по золь-гель технологии, могут быть аморфными, и в этом смысле схожими со стеклянными волокнами; с другой стороны, в последнее время разработаны методы получения керамических волокон, включающие получение расплава оксидной шихты. Термин «стеклянные» следует относить к волокнам, полученным из расплавов силикатного состава; основную группу оксидных «керамических» волокон составляют волокна на основе оксида алюминия, хотя существуют и другие волокна из

высокотемпературных оксидов. Условную градацию между стекло- и керамическими волокнами также можно провести по температуре их применения: первые могут применяться лишь до 1150 °С (кремнеземистое волокно), вторые – минимум до 1400 °С (в случае SiC-волокон в неокислительной атмосфере) и 1600 °С (для высокотемпературных оксидных волокон на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а в некоторых случаях до 2000 и 2500 °С (волокна из ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>) [1].

Первоначально, в начале 1970х гг., оксидные керамические волокна использовали в качестве высокотемпературных теплозащитных материалов, стойких до 1600 °С, однако не рассчитанных на какую-либо серьезную механическую нагрузку. Новый виток развития керамические волокна малого (не более 10-20 мкм) диаметра получили с тех пор, как появилась необходимость получения армирующих волокон для керамических и металлических композитов с температурой применения выше 500 °С [2].

Для успешного применения керамических волокон в создании таких инновационных материалов, помимо химической и термической стабильности при повышенных температурах, к ним предъявляется ряд других требований. Первым из них является достаточная гибкость – для того, чтобы возможным было изготовление заготовок различной формы и размеров для дальнейшего формования композита. Достаточную гибкость, даже для материалов с высоким модулем упругости, обеспечивает малый диаметр волокон – гибкость обратнопропорциональна четвертой степени диаметра волокна. Например, для получения волокна из оксида алюминия или карбида кремния с модулем упругости 300 ГПа, требуется диаметр 10 мкм. Также для большей технологичности процесса получения композитов регламентируется значение минимального значения относительного удлинения волокна до разрушения: оно не должно быть ниже 1%. Это влечет за собой требование к прочности волокна: минимальная прочность на разрыв волокна с модулем упругости 200 ГПа должна составлять 2ГПа. Для облегчения создаваемых материалов и конструкций также предъявляются требования к плотности волокна – не должна превышать 5 г/см<sup>3</sup>. Необходимыми являются долговременная химическая и термическая стабильность и сопротивление ползучести при температуре свыше 1100 °С.

Сегодня активно разрабатываются как волокна из карбида кремния, так и на основе оксида алюминия [3]. Применение каждого из этих классов керамических волокон имеет свои преимущества и недостатки. Волокна из карбида кремния обладают исключительной

стойкостью к термическому удару, что делает их незаменимыми при производстве композиционных материалов для авиакосмической отрасли. Однако такие волокна резко теряют эксплуатационные характеристики из-за частичного окисления уже при 1200 °С. Кроме того, их массовое применение ограничено высокой стоимостью в 150-350 долларов США за кг [4].

В настоящем пособии рассматривается более широкий класс керамических волокон, для которого не стоит проблема окисляемости при повышенных температурах, – волокна на основе оксида алюминия. Приведены эксплуатационные характеристики промышленно выпускаемых ведущими фирмами-производителями волокон и изделий, а также рассмотрены реальные и потенциальные сферы применения подобных волокон, а также материалов на их основе. Рассмотрены методы получения, в основном, поликристаллических волокон, как непрерывных, так и дискретных, а также материалов и изделий из них.

## **2. Почему именно оксид алюминия?**

Среди тугоплавких оксидов: кальция, магния, алюминия, бериллия, циркония, гафния, тория и др., а также множество смешанных оксидов, – промышленное производство волокон налажено только для оксида алюминия. Для этого есть несколько причин.

Первой является широкое распространение сырьевых материалов: оксид алюминия и его производные получают из природных минералов бокситов, нефелинов, каолинов, что дает ряд преимуществ перед оксидами циркония, гафния, тория и т.д., исходные минералы для производства которых малодоступны.

Вторая – высокая твердость корунда ( $\alpha$ -модификации оксида алюминия) – 9 по шкале Мооса – в отличие, например, от СаО и MgO с твердостью 5-6 по шкале Мооса.

Третья – технологические особенности: промышленные методы формования таких высокотемпературных волокон, как правило, включают получение золь оксидов, к чему не склонны оксиды элементов II группы.

Четвертая – недостаточная химическая стабильность некоторых тугоплавких оксидов. Например, оксид кальция реагирует с водой уже при комнатной температуре.

Высокие химическая и термическая стабильность оксида алюминия обусловлены его структурой. Оксид алюминия кристаллизуется в нескольких модификациях, однако наиболее устойчивой из которых является  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд). Структуру корунда (рис.2) можно рассматривать как гексагональную плотнейшую упаковку ионов  $\text{O}^{2-}$ , в которой  $2/3$  октаэдрических пустот заняты ионами  $\text{Al}^{3+}$ . Октаэдрические фрагменты  $\text{AlO}_6$  соединены друг с другом по вершинам, по ребрам и по граням. Однако окружение иона  $\text{O}^{2-}$  в корунде четырьмя ионами  $\text{Al}^{3+}$  близко к правильному тетраэдрическому. Из-за наличия общих граней у спаренных октаэдров  $\text{AlO}_6$  имеется 2 типа расстояний Al-O (1,86 и 1,97 Å).

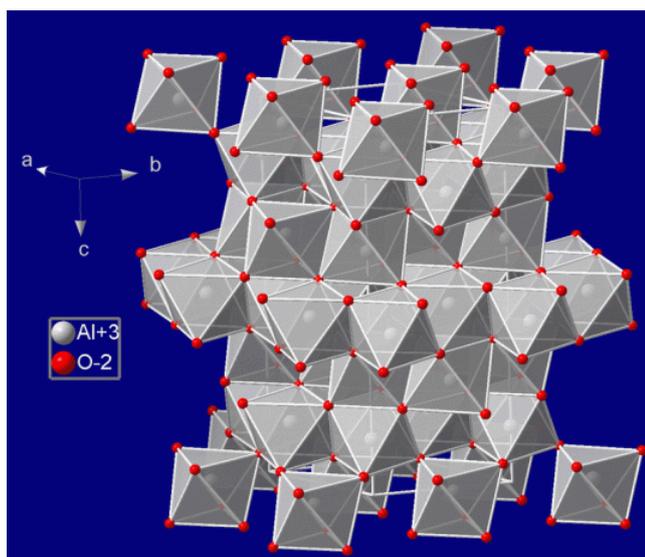


Рис. 2. Координационные полиэдры в структуре  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Отметим, что на практике волокна могут содержать не только оксид алюминия в форме корунда, но и в других, метастабильных модификациях. Кроме того, широко распространены добавки оксида кремния.

Реализация высокой химической и термической стабильности оксида алюминия в волокнах, т.е. получение прочных, причем и при повышенных температурах, волокон, является предметом поиска технологических решений, описываемых в настоящем пособии.

### 3. Классификация волокон на основе $\text{Al}_2\text{O}_3$

В литературе в единый класс выделяют не только волокна из оксида алюминия, но и волокна с его высоким содержанием. Классифицировать подобные волокна можно по нескольким позициям:

1. По степени кристалличности: монокристаллы, поликристаллические. Аморфные керамические волокна не встречаются крайне редко.

2. По химическому составу. Выделяют волокна из чистого оксида алюминия (более 99 масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); волокна, содержащие 65 и более масс.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (отдельно здесь следует отметить волокна, содержащие фазу муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , а также ряд волокон промежуточного состава, содержащих как фазы муллита, так и оксида алюминия). В состав подобных волокон дополнительно могут входить оксиды циркония, бора, щелочных и щелочноземельных металлов.

3. По длине: непрерывное и дискретное (резаное и штапельное).

4. По способу получения: выделяют прямые и косвенные методы. В первом случае получают непосредственно волокна или их волокнистые предкерамические предшественники. К этим методам относят золь-гель технологии и получение из расплава оксида (в общем случае, шихты из нескольких оксидов). К косвенным методам относят те методы, в качестве исходных материалов применяются уже готовые волокна: пропитка промышленно-производимых волокон соединениями металлов и CVD-технологии. CVD применяют для нанесения покрытий, например, на W-волокна. Метод также может применяться непосредственно для получения волокон из газовой фазы.

5. По методу формования волокна: экструзионные, дутьевые, механические методы (с применением центрифуг), электроформование. Отметим, что на практике встречаются и более сложные методы получения/формования волокна, включающие комбинацию нескольких приведенных.

#### **4. Вискеры**

Всем необходимым спектром свойств для выполнения приведенных выше требований обладают вискеры – нитевидные кристаллы или кристаллы игольчатой формы с большим отношением длина/диаметр ( $l/d > 20-25$ ). Обычно длина вискером не превышает 50 мм. Большой интерес к вискерам вызван, в первую очередь, их высокими упруго-прочностными свойствами и жаропрочностью (прочность вискером оксида алюминия достигает 40 ГПа, модуль упругости 400-2300 ГПа).

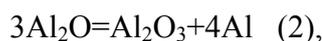
Монокристаллы нитевидной формы получают исключительно в определенных условиях кристаллизации. На сегодняшний день разработаны методы выращивания

нитевидных монокристаллов различного химического состава, при этом наибольшие успехи достигнуты в производстве  $Al_2O_3$  и SiC-вискерев.

Наиболее совершенные вискеры получают с применением сублимации веществ, однако для такого тугоплавкого вещества как оксид алюминия такой метод мало применим. С позиций технологичности предпочтительней метод, включающий проведение реакции в газовой фазе с последующим осаждением продуктов в виде вискерев. Методы получения вискерев  $Al_2O_3$  на первой стадии включают синтез субоксида алюминия  $Al_2O$ . Наиболее распространенный метод заключается в следующем. Над расплавом алюминия, находящимся в лодочке при температуре 1300-1500 °С, пропускают смесь паров воды и водорода, в результате чего алюминий окисляется до субоксида:



Субоксид возгоняется, а в «холодной» зоне печи протекает диспропорционирование субоксида:



$Al_2O_3$  осаждается в виде нитевидных кристаллов. Их рост начинается с винтовой дислокации и происходит по спирали. На процесс кристаллизации большое влияние оказывает соотношение скоростей реакции диспропорционирования и роста вискерев.

Субоксид алюминия на первой стадии синтеза также можно получить восстановлением оксида водородом.

Другой подход предложен в работах [5,6]. Синтез вискерев  $Al_2O_3$  проводят нагреванием смеси порошков алюминия и различных оксидов: бора, вольфрама, кремния, молибдена, – либо соединений, разлагающихся при нагревании до этих оксидов. Преимуществом этого метода является более низкая температура синтеза – 800-1200 °С -, которая может быть дополнительно снижена добавлением в реакционную смесь порошка оксида титана, нагревание которого в присутствии восстановителя приводит к резкому локальному разогреву реакционной смеси [6]. Механизм образования вискерев во всех случаях включает формирование субоксида алюминия. Интересным является тот факт, что данный подход позволяет получить как субмикронные вискеры – в случае нагревания смеси порошков Al-WO<sub>3</sub> – , так и наноразмерные вискеры (диаметр 50 нм) в системе Al-SiO<sub>2</sub> (рис. 3).

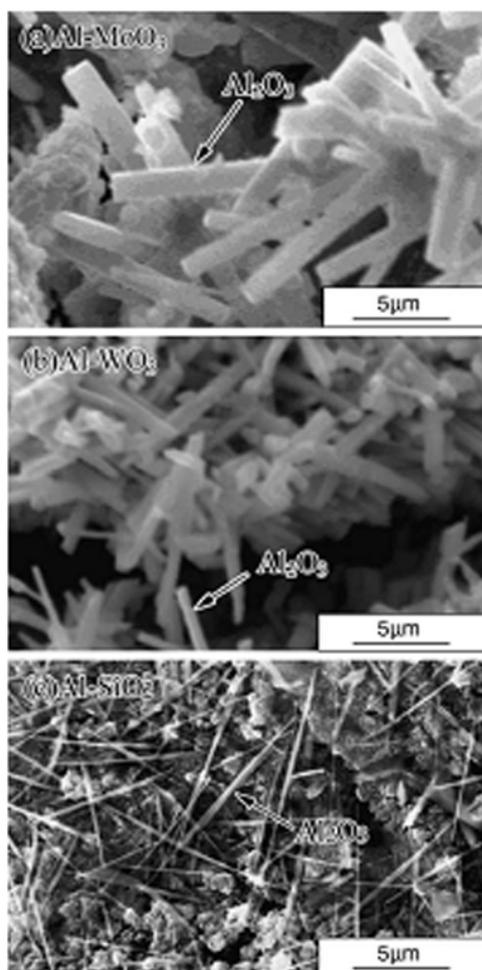


Рис. 3. Вискеры из оксида алюминия, полученные нагреванием алюминия с оксидами а) молибдена, б) вольфрама, в) кремния [5].

Разработан ряд методов синтеза вискеро́в не только из оксида алюминия, но и в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Вискеры муллитового состава получают из расплава сульфата алюминия, силикагеля и сульфата натрия. «Расплавная» технология позволяет получать вискеры уже при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  [7].

Интересный метод синтеза предложен группой корейских ученых: вискеры получали нагреванием при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  смеси зольного остатка каменного угля, алюмо-аммониевых квасцов и дигидрофосфата натрия. Квасцы добавляли для увеличения доли оксида алюминия: в зольном остатке содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 23 масс.%, а  $\text{SiO}_2$  – 54 масс.%. Рост вискеро́в (рис. 4), по мнению авторов, связан с формированием в данной системе жидкой фазы, образующуюся при умеренных температурах за счет наличия в системе примесей оксида железа (из золы) и соединений натрия [8].

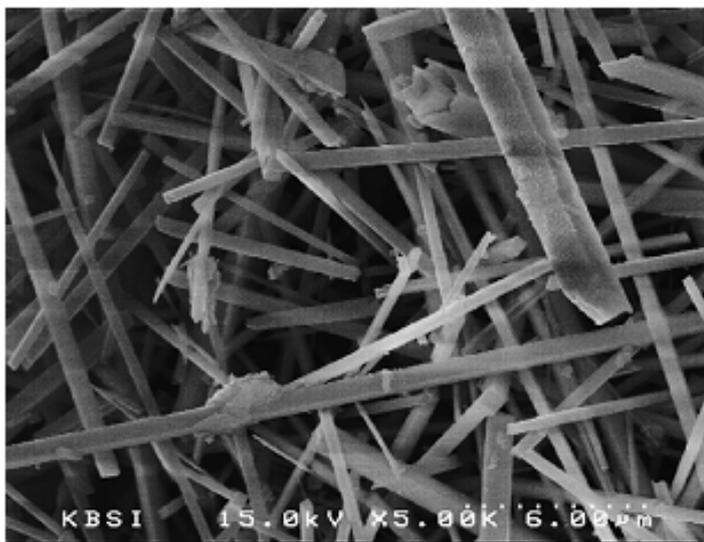


Рис. 4. Вискеры из муллита [8].

Однако, несмотря на всю привлекательность вискероов, их производство в промышленных масштабах до сих пор не налажено. Высокая стоимость вискероов ограничивает их применение: они используются лишь в качестве армирующего материала для особого класса узкоспециализированных композиционных материалов. Более широкое промышленное применение находят штапельные и непрерывные поликристаллические волокна.

## **5.Поликристаллические волокна на основе оксида алюминия**

Поликристаллические волокна подразделяются на непрерывные (рис. 5а) и дискретные, которые, в свою очередь, делятся на штапельные (рис. 5б) и рубленые. Длина непрерывных волокон достигает 30 км, штапельных волокон –1 м, хотя, как правило, составляет несколько см. Рубленое дискретное волокно получают разрезкой непрерывного волокна на волокна определенной длины. Диаметр непрерывного волокна составляет ~10 или ~20 мкм в зависимости от производителя и марки, штапельного – 2-5 мкм, обычно с достаточно узким распределением с максимумом при ~ 3 мкм (рис. 6) [2]. Волокна диаметром менее одного мкм представляют опасность для легких. Волокна большего диаметра, как известно, обладают пониженными механо-прочностными характеристиками.

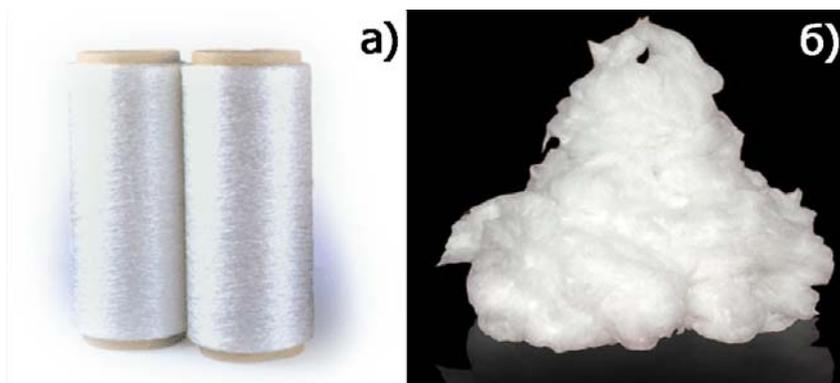


Рис. 5. Непрерывное (а) и штапельное (б) волокно на основе оксида алюминия.

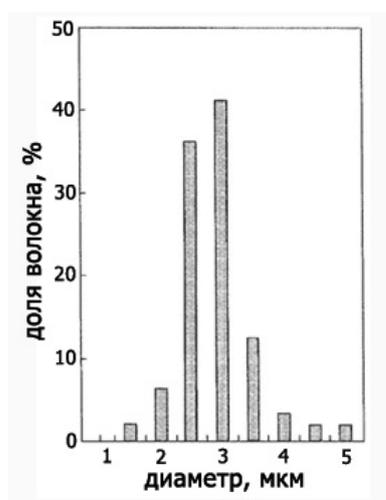


Рис. 6. Распределение диаметров штапельного волокна Saffil [2].

Штапельные керамические волокна занимают определенную, постоянно увеличивающуюся нишу на рынке. Они применяются в производстве высокотемпературных (1500 °С и выше) теплозащитных материалов, а также для производства металлических и керамических композитов, армированных такими керамическими волокнами. Мировой годовой объем производства штапельного волокна на основе оксида алюминия достигает 1000 т при цене за кг 30-100 \$ [4].

Ниша непрерывных волокон существенно уже. Их используют, в основном, для армирования керамических матриц и, в меньшей степени, для создания одежды специального назначения. С технологической точки зрения, производство непрерывных волокон более трудоемко и сложно, что неминуемо отражается на цене непрерывных волокон. К тому же производство керамических материалов, армированных непрерывными керамическими волокнами, – достаточно новый процесс, а подобные композиты на рынках некоторых стран зачастую являются незнакомыми для технологов и

инженеров и требуют соответствующего аппаратного обеспечения. По этой причине непрерывные керамические волокна, а следовательно, и резаное дискретное волокно, распространены крайне мало. Производство непрерывного волокна – мелкотоннажное и составляет, 10-20 т/год (Sumitomo, 3М). Dupont объявил о строительстве завода мощностью 500т непрерывного волокна в год, что позволит снизить цену до 88 \$ за кг [4].

### 5.1.Получение волокон

Известно несколько способов получения поликристаллических волокон. Вследствие высокой температуры как плавления оксида алюминия ( $T_{пл}=2044\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), так и шихты из нескольких оксидов, получение из них волокон путем переработки расплавов, подобно минеральным и стеклянным волокнам, затруднено. Основные способы получения особо тугоплавких волокон основаны на переработке золь и гелей на основе оксидов либо соединений, содержащих оксидообразующие элементы. В методическом пособии эти методы объединены под названием «золь-гель технологии». Золь-гель процесс используют лидеры рынка компании «Saffil», «Denki Kagaku», «3М» (рис.7).

Переработкой расплавов смеси оксидов все же производят штапельное волокно, однако в крайне ограниченных объемах, китайские компании «Zhengzhou Brother Furnace Co» и «Shandong Luyang Share Co». В США также получила распространение технология пропитки волокнистых органических полимеров солями металлов.



Рис.7. Ведущие производители волокна на основе оксида алюминия.

#### 5.1.1.Золь-гель технологии

Как следует из названия метода, необходимой стадией золь/гель процесса является получение золя гидратированного оксида алюминия, который затем формуют в

предкерамические волокна, как непрерывные, так и штапельные. В целом, золь/гель процесс получения волокон включает следующие стадии:

1. приготовление прядильного раствора – золя<sup>1</sup>, в т.ч. с добавками (полимеров, ПАВ, порошка  $Al_2O_3$ );
2. формование с получением гелевых волокон;
3. обжиг гелевых волокон, как правило, многостадийный.

Отметим синергизм приведенных стадий. Выбор сырья для приготовления золя влияет на условия формования и свойства гелевых волокон, а те, в свою очередь, – на технологические параметры термообработки.

### Прядильный раствор

В качестве прекурсоров зольей можно выделить три класса соединений: основные неорганические соли, производные карбоновых кислот и алкоголяты алюминия.

Волокна, как правило, получают из растворов основного хлорида алюминия с атомным соотношением  $Al/Cl=2/1$ . Это обусловлено широкой областью стабильности зольей в данной системе – такие системы сохраняют требуемую вязкость 1-100 Па·с и стабильны вплоть до 40 масс.% в пересчете на оксид алюминия, когда при комнатной температуре происходит образование геля – при достижении вязкости  $10^{12}$  пуаз (рис.8).

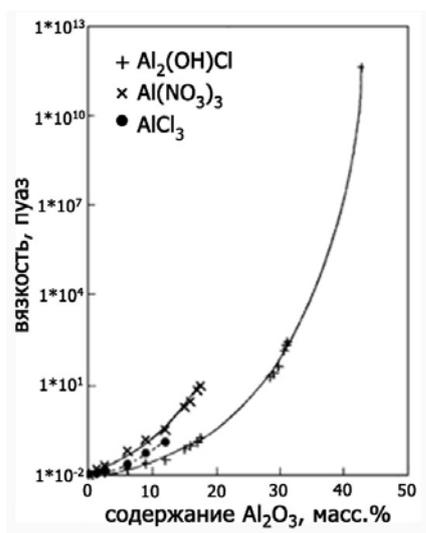


Рис. 8. Зависимость вязкости зольей от содержания в них оксида алюминия [2].

<sup>1</sup> В некоторых случаях прядильным раствором служит суспензия частиц  $Al_2O_3$ ,  $AlO(OH)$  или  $Al(OH)_3$  [9].

Коллоидные растворы гидроксихлорида алюминия получают взаимодействием либо алюминия, либо гидроксида алюминия с раствором соляной кислоты. Дисперсная фаза в таких растворах представлена частицами размером до 100 нм и содержащими до 40 атомов алюминия.

Золь может быть приготовлен из растворов алюминиевых солей карбоновых кислот: формоацетата, нитроацетата, бороацетата. В патентах часто упоминается формоацетат алюминия, причем с добавками молочной кислоты, которая препятствует преждевременному гелеобразованию в таких растворах и позволяет получить золь с высоким содержанием алюминия.

Еще один метод получения золя – гидролиз алкоголятов: изобутилата или изопропилата алюминия [10]. Их подвергают гидролизу, причем часто, неполному для образования впоследствии линейных структур, в которых присутствуют коллоидные частицы, содержащие 10-200 атомов алюминия. Кроме изобутилата или изопропилата алюминия проводят гидролиз соединений, в которых один из лигандов замещен на ацетилацетон, который сохраняется после гидролиза в структуре золя [11]. Благодаря предпочтительной ориентации уже на стадии золя волокна из таких золь получают прочнее, чем из трехмерных полимерных золь (рис. 9).

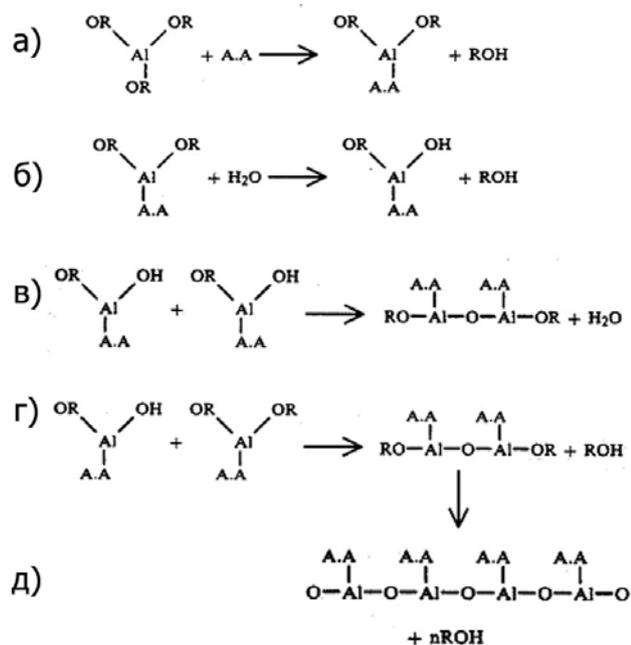


Рис. 9. Химизм процессов получения золя из алкоголятов: а) реакция алкоголята алюминия с ацетилацетоном, б) гидролиз полученного соединения, в),г) полимеризация под действием сильной кислоты, д) структура золя [11].

## Добавки

Вязкость и поверхностная энергия прядильного раствора должны быть таковы, чтобы обеспечивать равномерное отверждение волокон с постоянной скоростью, т.е. в данном случае, переход «золь-гель» без фазового разделения компонентов. Для выполнения этого требования в состав прядильного раствора часто вводят добавки, которые позволяют:

1. регулировать вязкость и поверхностное натяжение прядильного раствора;
2. варьировать химический состав получаемых волокон;
3. вводить наночастицы оксидов.

В первом случае использование добавок полимеров (поливиниловый спирт, полиэтиленоксид, полиэтиленгликоль), а также поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет добиться требуемой вязкости и поверхностного натяжения, что особенно важно при формировании непрерывных предкерамических волокон [12]. Оптимальная вязкость раствора позволяет проводить формирование при максимальных скоростях и степенях вытяжки, а следовательно повысить эффективность процесса и получить максимально ориентированную микроструктуру в предкерамическом волокне. Последнее после термической обработки позволяет улучшить механические свойства волокон.

Как правило, содержание полимеров в прядильном растворе не превышает 20 масс.% – в противном случае содержание керамических компонентов оказывается слишком малым. Однако, в некоторых случаях большие количества полимеров позволяют готовить прядильный раствор, минуя стадию золеобразования: добавлением водного раствора ПВС к отложениям гидроксида алюминия на производстве алюминия готовят суспензию гидратированного оксида алюминия, содержание которого в прядильном растворе составляет 50-100 г/л (в пересчете на  $Al(OH)_3$ ) [13].

Химический состав волокон варьируют введением в прядильный раствор либо металлоорганических соединений, либо неорганических солей. Для введения оксида кремния в некоторых случаях напрямую добавляют силикагель [14]. Также для получения волокон в системе  $Al_2O_3-SiO_2$  часто используют кремнийорганические соединения – силосаны, алкилсиланы и др. [15]. Кроме изменения химического состава волокон, эти приемы приводят к образованию уже на стадии золь линейных цепочечных структур, наличие которых благоприятно сказывается на «формуемости» прядильного раствора.

Введение в прядильный раствор солей магния или железа позволяет модифицировать получаемые волокна различными оксидами, которые могут служить как центрами кристаллизации оксида алюминия, так и предотвращать рост кристаллитов  $Al_2O_3$  [16].

Широкое распространение получило введение в прядильный раствор наночастиц оксидов металлов [10.12]. Это позволяет увеличить число центров кристаллизации оксида алюминия, а следовательно и снизить размер зерен, образующихся при термической обработке. Размер зерен имеет важное значение для механо-прочностных характеристик керамических волокон, чем он ниже – тем в общем случае прочнее волокно. Кроме того, введение наночастиц оксидов позволяет снизить пористость волокон, так как при последующем формовании снижается доля геля в волокне, при термообработке которого образуются поры.

### ***Формование гелевых волокон***

Для формования используют экструзионные (для получения непрерывных волокон), дутьевые и механические (центробежные) методы (для получения штапельных волокон) и электроформование (для получения тонких 2D-материалов). Все эти методы можно объединить в группу методов т.н. «сухого» формования – гелевое волокон получают в результате испарения растворителя. В золь-гель процессе не используются методы «мокрого» формования, в которых отверждение прядильного раствора происходит в ванне с растворителем.

Перед формованием в некоторых случаях проводят фильтрацию прядильного раствора – для снижения доли неволоконных включений в волокнах.

### ***Механические методы***

Наиболее распространенным является *центробежный способ*, в котором струя прядильного раствора попадает на быстровращающуюся чашу (барабан) центрифуги, и происходит вытягивание волокна из тонкого слоя, образующегося на краю чаши (рис. 10). Однако, метод имеет ряд недостатков, а именно широкое распределение волокон по диаметру и большая доля неволоконистых включений.

Использование многовалковых (многоступенчатых) центрифуг позволяет усовершенствовать этот процесс: исходная струя раствора последовательно расщепляется на более тонкие струйки и капли, затем – на «толстые» волокна, и наконец, волокна

требуемого диаметра. Центробежный способ формования использует фирма «Denki Kagaku».

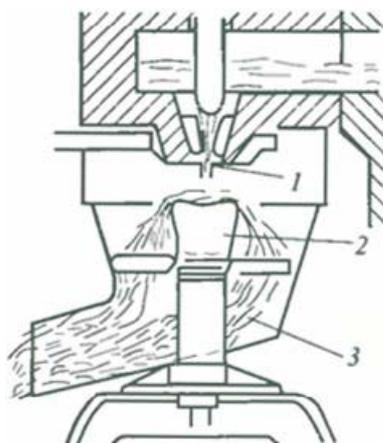


Рис. 10. Схема производства штапельного волокна центробежным способом. 1-струя золя, 2-вращающийся диск, 3-волокно.

Другим механическим способом является *центробежно-фильерно-дутьевой*. Он заключается в том, что раствор непрерывной струей подается в вертикально расположенный шпиндель центрифуги, на нижнем конце которого закреплена чаша с множеством фильер на боковой поверхности (рис. 11). Под действием центробежных сил раствор продавливается через фильеры в виде тонких струек. Они подвергаются воздействию нагретого воздушного или газового потока, выходящих из кольцевого сопла, которое концентрично расположено относительно чаши, и перерабатываются в волокно.

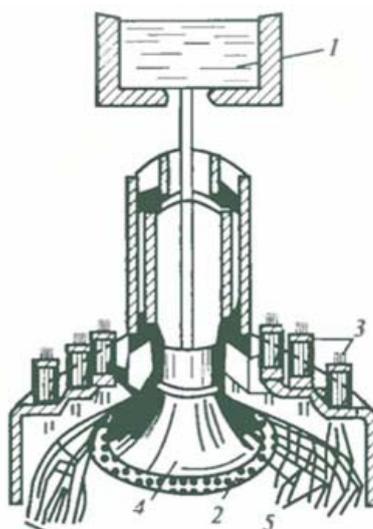


Рис. 11. Схема производства штапельного волокна центробежно-фильерно-дутьевым способом. 1- золь, 2-фильеры, 3-форсунки, 4-чаша, 5-вата.

Отметим, что на лабораторном уровне получены волокна диаметром  $\sim 3$  мкм (рис. 11) состава  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  96/4 удовлетворительной прочности (1,2 ГПа) без использования раздува первичных волокон потоком пара или газа [17].

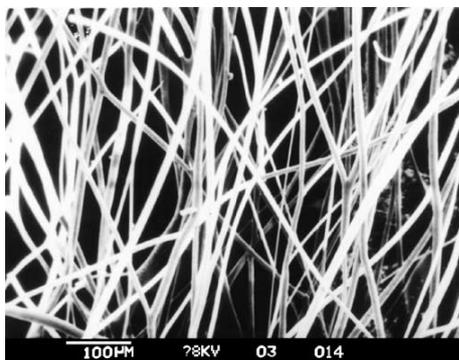


Рис. 12.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  волокна, полученные центробежно-фильерным способом [17].

### *Дутьевые методы*

Производство основано на раздуве прядильного раствора воздухом. Дутьевые методы подразделяются на *вертикальный* – струя раствора и струя энергоносителя (потока воздуха) имеют вертикальное направление – и *горизонтальный раздув*, в котором струя энергоносителя направлена перпендикулярно струе прядильного раствора.

Вертикальный способ позволяет получать волокна меньшего диаметра с небольшой долей неволокнистых включений. По этому способу, струя раствора подается в дутьевое

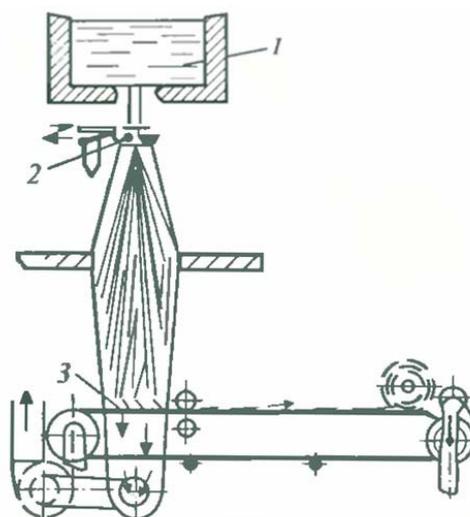


Рис. 13. Схема производства штапельного волокна способом вертикального раздува. 1-золь, 2-дутьевое устройство, 3-волокно.

устройство, при воздействии пара или воздуха образуются волокна, которые в потоке энергоносителя попадают в камеру волокноосаждения на горизонтально движущийся конвейер (рис. 13). Образующийся слой волокна уплотняется валиком и подпрессовывается для получения «ковра» из предкерамических волокон.

Данный метод нашел развитие в т.н. *дуплекс-процессе* для получения супертонких волокон. Отличие от описанного дутьевого метода заключается в том, что раздуву подвергают не струю прядильного раствора, а первичные гелевые волокна диаметром несколько сот мкм, получаемые продавливанием золя через фильеры.

Дутьевой способ использует фирма «Mitsubishi Plastics».

### **Экструзионные методы**

Экструзией получают непрерывные предкерамические волокна [16,18]. Золь продавливается через фильеры, после чего предкерамические волокна наматываются на бобины и подаются на термообработку (рис. 14). Важным фактором, определяющим устойчивость производства непрерывного волокна, является снижение обрывности нити, которая, в основном, зависит от интервала рабочей вязкости золя и скорости намотки.

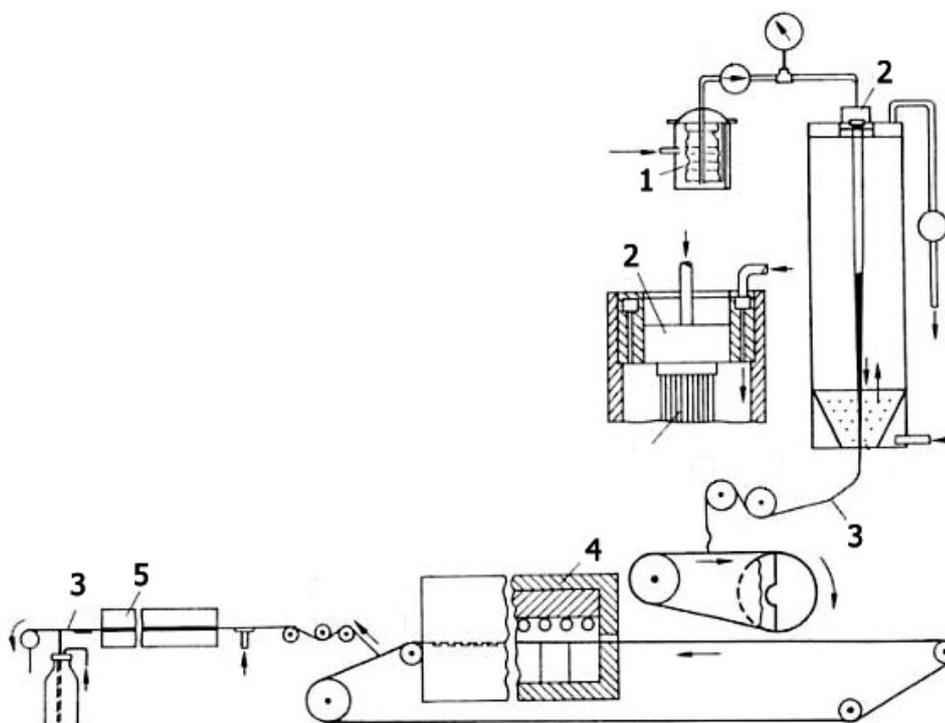


Рис. 14. Схема производства непрерывного волокна. 1- прядильный раствор, 2-дутьевое устройство, 3-волокно, 4 – печь. 5 – высокотемпературная печь.

## Электроформование

Электроформование – технология, включающая применение электромагнитного поля для получения волокон. Метод в промышленных масштабах применяется для формирования полимерных волокон из их растворов и реже – расплавов. Однако, в последнее время (впервые керамические волокна данным методом получены в 2002 году) на лабораторном уровне также используется для получения предкерамических волокон путем формирования золь и суспензий [19].

Процесс включает приготовление проводящего прядильного раствора, капли которого формируются на кончике капилляра, вытягивание капель в волокна под действием электростатического поля напряженностью несколько кВ и формирование тонкой вуали из волокон на коллекторе (рис.15). Морфологию волокон, их механические характеристики определяет баланс сил поверхностного натяжения, вязкость раствора (расплава) и электростатических сил. На сегодняшний день метод позволяет получать как аморфные, так и поликристаллические керамические волокна, как полые, так и цельные волокна (рис. 16). Преимуществом данного метода является возможность получения субмикронных и нановолокон (рис. 17), что открывает новые области применения для керамических волокон в микроэлектронике

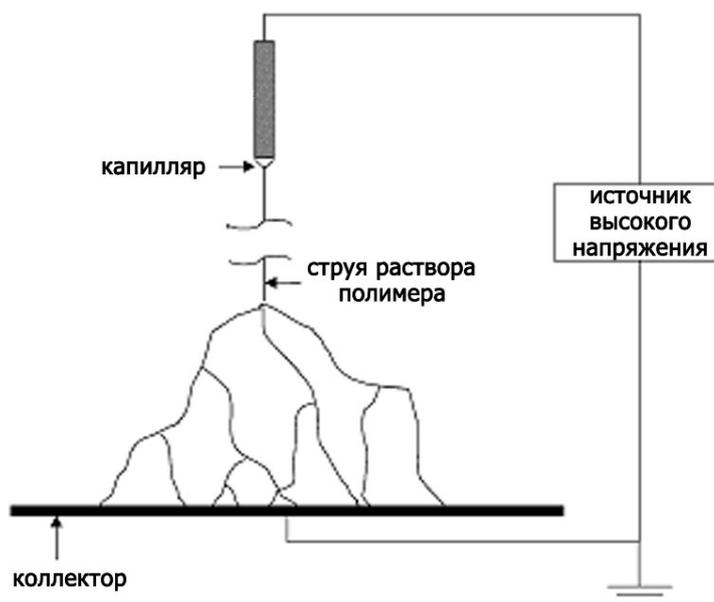


Рис. 15. Схема получения волокна методом электроформования [20].

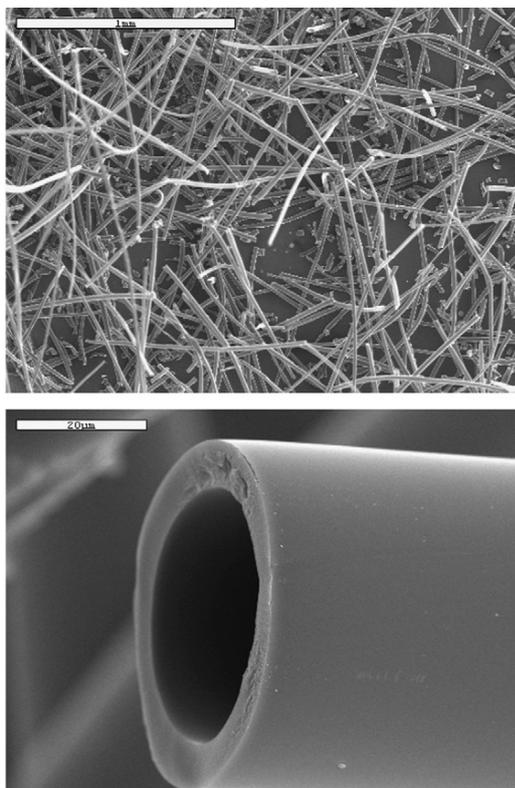


Рис. 16. Полые волокна  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные методом электроформования. Диаметр волокна 40 мкм, диаметр полости 30 мкм [21].

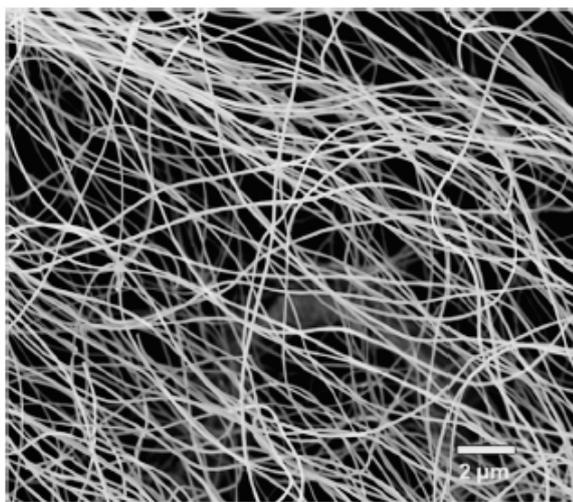


Рис. 17.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  волокна, полученные методом электроформования [22].

### **Термическая обработка**

Термообработку гелевых волокон проводят в несколько стадий и при невысоких скоростях нагрева. Это позволяет равномерно удалять растворитель и органические компоненты из волокон, и как следствие минимизировать образование трещин и пор.

На первой стадии нагревания из геля удаляется несвязанная вода, содержание которой составляет 10-25%. На второй, в температурном интервале 200-500 °С, удаляется структурная вода геля, и мягкий пластичный гель превращается в хрупкую пористую керамику [2]. Согласно патентной информации, на этой стадии желательно исключить или хотя бы снизить величину экзотермических эффектов, обусловленных разложением органических добавок или органических компонентов геля. Это достигается либо выбором подходящей атмосферы (кислород, азот) обжига, либо его проведением при повышенной влажности. На этой стадии происходит значительная усадка волокон. Окончательная обработка при температуре выше 1000 °С приводит к получению плотной структуры. Контроль скорости нагрева на этой стадии особенно важен для производства непрерывного волокна.

#### *Преимущества золь-гель процесса.*

Главным преимуществом этого метода является его энергоэффективность – процесс получения золя и формования протекает при комнатной температуре и не требует постоянного нагрева шихты до температуры, превышающей 2000 °С. Метод позволяет контролировать состав, структуру волокон на стадии приготовления золя. Так, можно задавать предпочтительную линейную ориентацию уже на стадии золя, что отражается на механо-прочностных характеристиках волокна. Гомогенность формируемой субстанции позволяет контролировать размер и форму кристаллитов, стехиометрию и морфологию волокон и определяет узкое распределение волокон по диаметру. Недостатки метода – временная и температурная нестабильность золя – устраняются введением различных добавок.

#### **5.2.2. Формование волокон из расплавов.**

Этот метод не получил широкого распространения. Действительно, энергетически крайне неэффективно и аппаратно лимитировано получение волокон, включающее плавление оксида алюминия ( $T_{пл}=2044$  °С), либо шихты из нескольких оксидов. Требуется поиск решений для плавления столь высокотемпературной шихты. Перспективным в этом смысле может стать плавление токами высокой частоты в индукционных печах. Метод имеет и важное технологическое преимущество: меньшее число стадий – получение расплава и его формование, не требуется высокотемпературная термообработка волокон на последней стадии как в золь-гель процессе.

Непосредственно формование волокон после плавления может происходить любым из перечисленных выше способов, кроме электроформования.

### 5.2.3. Пропитка промышленно производимых волокон

В ряде случаев преимущества имеет пропитка волокнистых органических полимеров солями металлов.

В качестве полимерного волокна используют вискозу, хлопок, шерсть, рами, ацетат целлюлозы и др. Оно может представлять собой как штапельное и непрерывное волокно, так и продукты переработки последнего: ткань, ровинг, канат и др. [23]. Пропитку осуществляют погружением полимерного волокна в раствор соединения металла, чаще всего соли, реже – продуктов ее гидролиза. Время пропитки зависит от концентрации соединения металла и типа пропитываемого изделия. После сорбции солей волокна нагреваются для удаления органического несущего материала и других летучих компонентов, и оставшийся скелет из оксида металла консолидируется спеканием. Данный метод позволяет получить поликристаллические волокна целого ряда оксидов (Al, Zr, В, U, Ti и др.), в промышленных масштабах –  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  (рис. 18) [24,25]. Отметим, что обжигом в восстановительной среде пропитанных полимерных волокон можно получить и карбидные волокна, например, волокон карбида кремния [26].

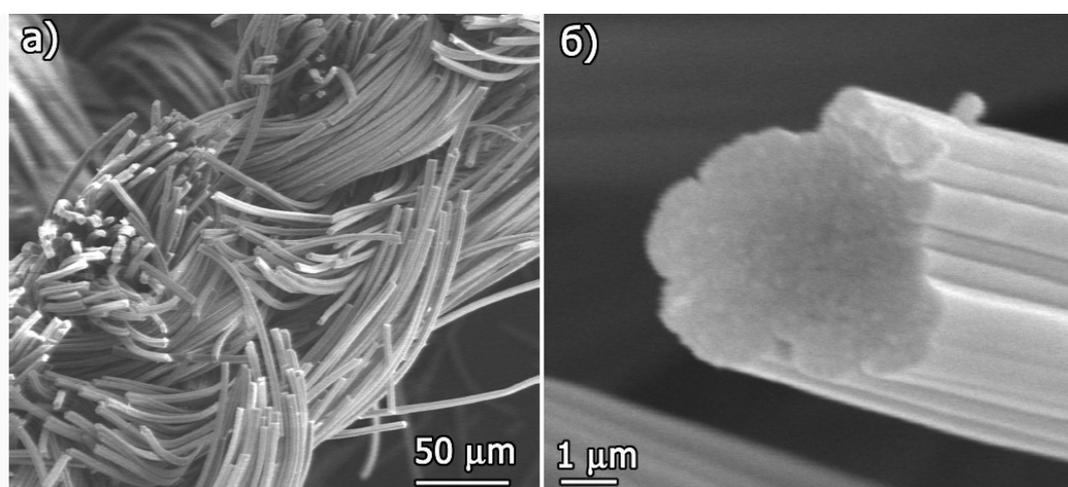


Рис. 18. Изображения СЭМ волокон производства «Zircar Zirconia»

при увеличении а) 250, б) 10000 [24].

## **6. Применение волокон на основе оксида алюминия**

### **6.1. Композиционные материалы**

#### **6.1.1. Керамические материалы, упрочненные оксидными волокнами**

Керамические материалы, в большинстве своем, хрупкие. Армирование различными дискретными и непрерывными наполнителями позволяет придать им требуемую прочность и жесткость. Именно разработка легких армированных керамических материалов для производства износостойких, прочных при температуре выше 500 °С, стойких к коррозии, окислению и термическому удару изделий послужила толчком к развитию производства высокотемпературных керамических волокон и обуславливает новые ниши их потребления.

Наиболее эффективные из таких композитов предназначены для применения в авиакосмической отрасли, что несколько нивелирует проблему высокой стоимости как самих волокон, так и технологических процессов получения композитов. Поэтому в этой области, в отличие от всех остальных областей применения высокотемпературных керамических волокон, востребованы как штапельные, так и непрерывные волокна. Главным остается придание прочности при высоких температурах таким композитам, что достигается выбором оптимального состава и структуры армирующего компонента – керамических волокон.

#### **Поиск оптимального химического состава и дизайн микроструктуры волокон**

Очевидно, что идеальной микроструктурой будут обладать такие поликристаллические волокна, размер зерен в которых будет небольшим, а также не будет проявляться подвижность граней. Выполнение этих требований затруднит зарождение и движение дислокаций, приводящее к появлению трещин и разрушению волокна. Также необходимым условием является приближенная к максимальной плотность волокон, т.е. отсутствие в них пор. Рассмотрим несколько различных технологических решений, реализованных в промышленности.

#### *Волокна из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$*

Повышенная прочность волокон может быть достигнута добавлением в исходный прядильный раствор порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , частицы которого служат центрами нуклеации и роста зерен  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Такое решение впервые было предложено специалистами фирмы

«Dupont» для производства волокна Fibre FP. Использование 40 масс.% порошка приводит к существенному снижению пористости волокон, так как снижается доля волокнообразующего прекурсора, термическое разложение которого сопровождается газовыделением и образованием пор в структуре волокон. Однако волокна FP диаметром 20 мкм, несмотря на высокий модуль упругости – 410 ГПа, имели недостаточную прочность – 1,5 ГПа и потому были малоприспособны для использования в качестве армирующего компонента композитов и дальнейшей текстильной переработки [27]. Это связано с достаточно большим размером зерен  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 0,5 мкм. Добавление к прекурсоры меньшего количества более тонкого порошка (волокно Almaх производства «Mitsui Mining») позволяет получать более тонкие волокна диаметром 10 мкм, однако их существенная пористость отрицательно влияет на механические свойства волокна. Наилучшие результаты по прочности в рамках этого подхода –  $\sigma=3,3$  ГПа достигнуты в волокнах Nextel 610 диаметром 10 мкм (производитель «ЗМ»). Процесс получения таких волокон включает добавление к прекурсоры нитрата железа, при термическом разложении которого образуется оксид железа, изоморфный оксиду алюминия. Получаемые частицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - малого размера и распределены по всему объему волокна, т.е. возрастает число центров зародышеобразования. 0,4-0,7 масс.%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  оказывается достаточным для существенного упрочнения волокна. Добавки 0,2 масс.%  $\text{SiO}_2$  позволяют зернам спекаться и получить максимально плотную структуру.

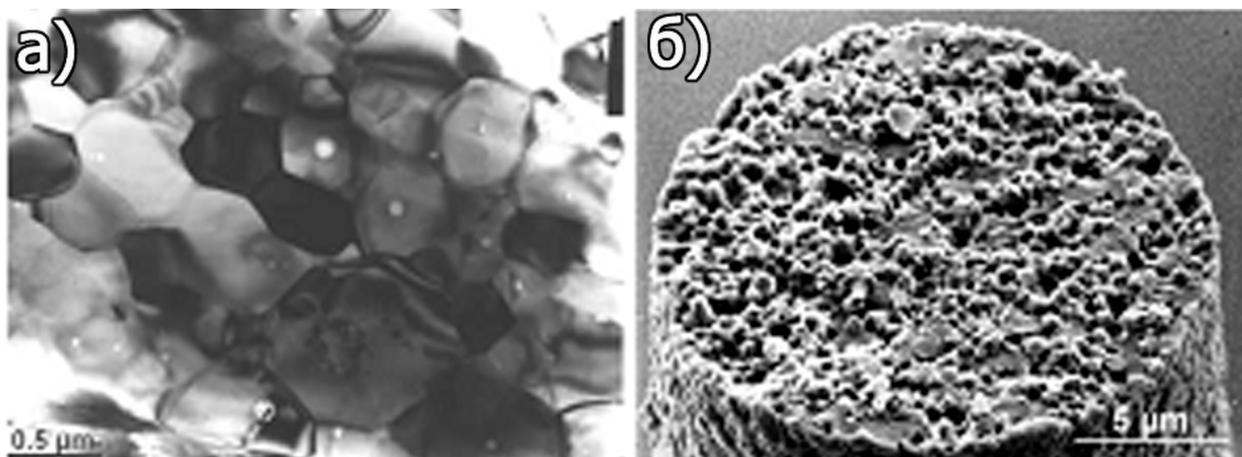


Рис. 19. Микроструктура волокна FP: а) изображение ПЭМ, на котором видны зерна  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  размером 0,5 мкм, б) изображение СЭМ поверхности волокна [2].

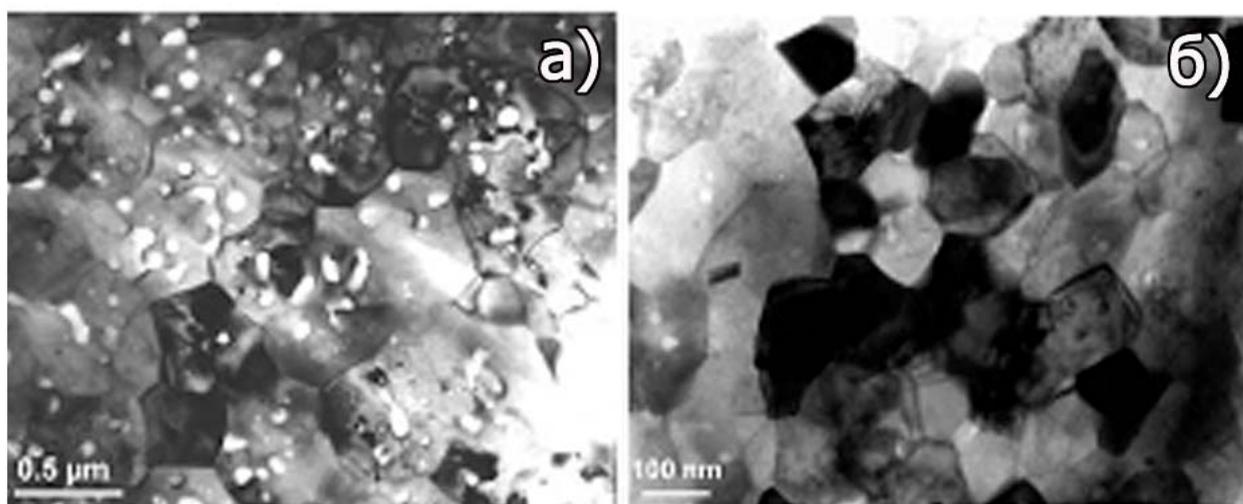


Рис. 20. Микроструктура волокон: а) Almax (белые пятна – поры в волокне),  
б) Nextel 610 [2].

Все существующие на настоящий момент  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -волокна имеют ярко выраженную гранулярную структуру (рис. 19), что обуславливает и одинаковый механизм их разрушения. Полагают, что при комнатной температуре инициирование первичной трещины, приводящей впоследствии к разрушению волокна, начинается на протяженных межзеренных границах, выходящих на поверхность волокна. Наличие межзеренных пустот облегчает разрушение по этому механизму. С уменьшением размера кристаллитов протяженность границы двух кристаллитов снижается, а следовательно возрастает и прочность контакта зерен. Кроме того, границы кристаллитов могут блокировать движение дислокаций в материале.

Волокна сохраняют свои механические свойства до 1000 °С, проявляя при этом упругое деформацию (рис. 21). После 1000 °С к ней добавляется пластическая, вклад которой становится критичным при 1300 °С. Механизм разрушения заключается в движении межзеренных дислокаций и контролируется диффузией через границы кристаллитов. Скорости диффузии и деформации возрастают для волокон Almax ввиду их пористости, а для Nextel – ввиду малого размера кристаллитов.

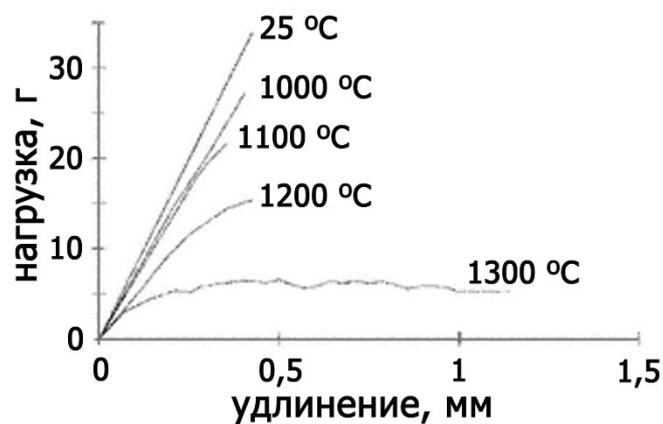


Рис. 21. Зависимости нагрузки, прилагаемой к образам волокна FP при различных температурах, от удлинения [2].

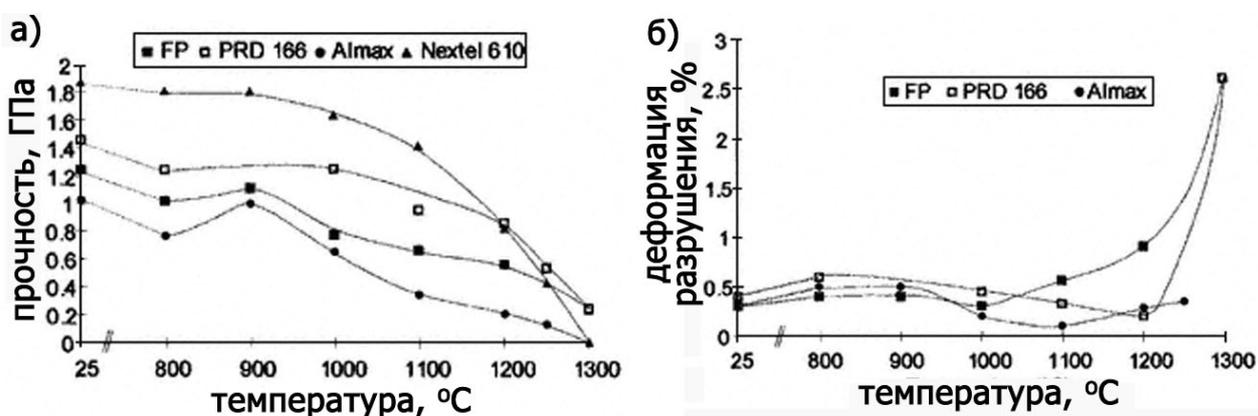


Рис. 22. Прочность и деформация разрушения при различных температурах волокон на основе оксида алюминия [2].

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-волокна механически достаточно прочны до 1000 °С, поэтому могут применяться для упрочнения керамических матриц при их эксплуатации до этих температур. Однако их применение в производстве композиционных материалов существенно ограничено низкими механическими характеристиками при температурах выше 1200 °С (рис. 22). Для достижения этих целей в состав прядильных растворов вводят различные добавки, позволяющие в некоторых пределах изменять химический состав и структуру волокон. Наиболее распространенными являются добавки кремнийсодержащих соединений.

#### *Волокна на основе оксида алюминия с добавками оксида кремния*

Небольшие добавки оксида кремния (3 масс.% в волокнах Saffil) позволяют синтезировать промежуточные модификации оксида алюминия и препятствуют

зародышеобразованию и росту кристаллитов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Введение большего количества оксида кремния (15 масс.% - волокно Altex производства «Sumitomo») приводит к получению зерен  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  размером  $\sim 25\text{ нм}$  в аморфной силикатной матрице (рис. 23). При термической обработке при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  такие образования кристаллизуются в фазе муллита, причем муллит образуется преимущественно по границам кристаллитов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и таким образом препятствует их росту.

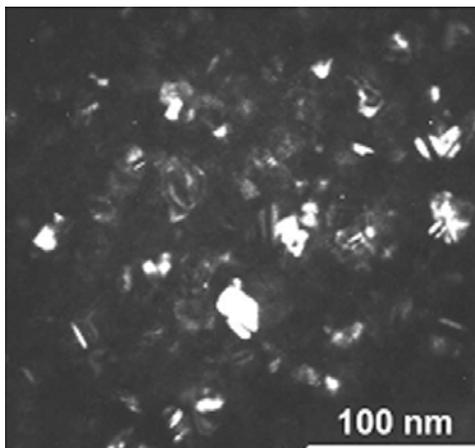


Рис. 23. Зерна  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  размером  $\sim 25\text{ нм}$  в аморфной силикатной матрице [27].

Образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  может быть полностью подавлено, если количество добавленного кремния достаточно для образования фазы муллита. Благодаря особенностям микроструктуры муллита волокна на его основе проявляют повышенное сопротивление ползучести. Такие волокна не должны содержать избыток оксида кремния – в противном случае образование подвижных прослоек приведет к резкому повышению скорости разрушения волокон и снижению температуры эксплуатации.

Компанией «3М» из водного золя, содержащего прекурсоры оксида алюминия и кремния, а также железа (для образования центров нуклеации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), произведено волокно Nextel 720. Волокно состоит из зерен размером  $0,5\text{ мкм}$ , каждое из которых представляет собой скопление нескольких частиц муллита и ориентированных частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также индивидуальных ориентированных вдоль оси волокна частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 24а). При одновременном нагревании и приложении нагрузки происходит внутренняя перестройка материала – образуются индивидуальные частицы муллита, между которыми распределены высокоориентированные частицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 24б). Критичным для таких волокон может явиться малое содержание щелочных металлов – наряду с муллитом образуются различные алюмосиликаты с температурами плавления ниже  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

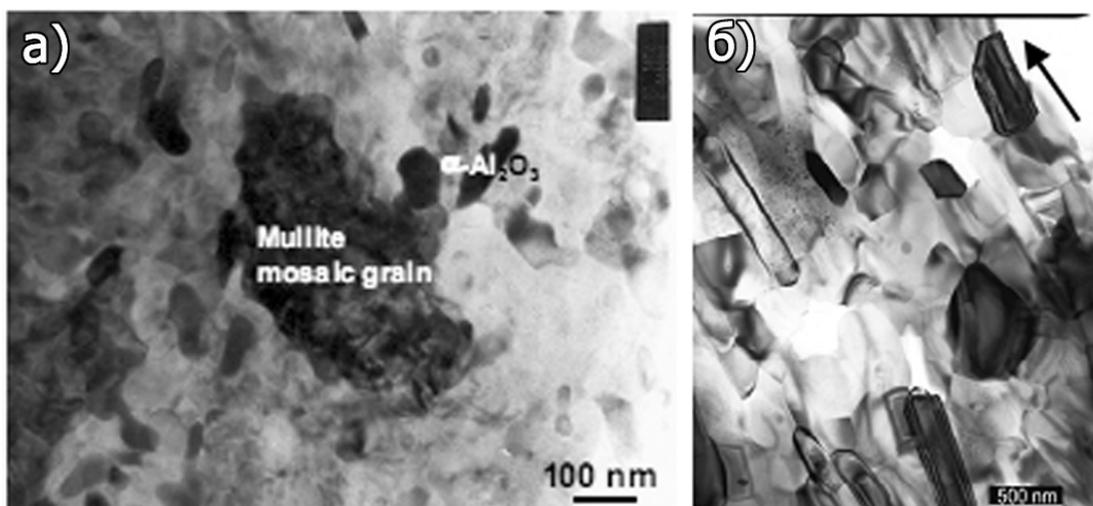


Рис. 24. Микроструктура волокна Nextel 720 а) при комнатной температуре, б) после механических испытаний при 1400 °С [27].

В некоторых случаях для снижения температуры образования муллита в шихту добавляют оксид бора, что также приводит к получению более прочных при комнатной температуре волокон. В зависимости от содержания оксида бора и температуры обжига таким образом могут быть получены волокна в разной степени кристалличности, однако температурный интервал их применения уступает волокнам муллитового состава из-за наличия боросиликатной межкристаллитной фазы. Боросодержащие волокна выпускаются корпорацией «ЗМ».

Введение оксида кремния отражается и на механических свойствах получаемых волокон. Оно приводит к некоторому снижению модуля упругости (рис. 25а), т.е. снижает их жесткость, а также, благодаря препятствию в образовании больших зерен, к увеличению прочности на разрыв при комнатной температуре (рис. 25б). Поверхность большинства таких волокон. Процесс разрушения волокна при умеренных температурах начинается с поверхности волокна, которая в отличие от волокон из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  гладкая и напоминает поверхность стеклянных волокон, и часто обусловлен наличием поверхностных дефектов, образующихся в процессе формования или постформовочной обработки волокна.

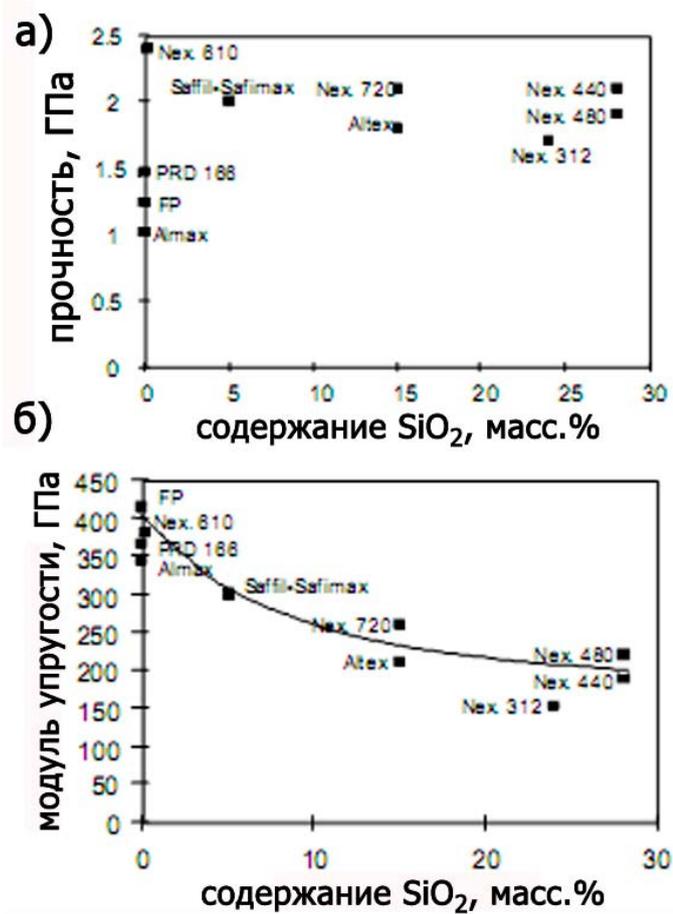


Рис. 25. Зависимости механических характеристик керамических волокон от содержания оксида кремния: а) прочности на разрыв, б) модуля упругости [2].

Однако подобные волокна теряют механо-прочностные характеристики начиная с 1000 °С. Их критическое снижение происходит выше 1200 °С из-за роста зерен муллита или  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В боросодержащих волокнах критично также наличие межкристаллитной боросиликатной прослойки.

#### *Волокна, содержащие оксид циркония*

Керамическое волокно марки PRD-166 на основе оксида алюминия, содержащие оксид циркония, разработано компанией «DuPont». В прядильный раствор, содержащий порошок  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и волокнообразующий прекурсор, добавляют ацетат циркония и хлорид иттрия. В результате после обжига получают волокно с  $\omega(t\text{-ZrO}_2)=20$  масс.%, который формируется в виде зерен размером 0,1 мкм. Наличие зерен ZrO<sub>2</sub> тетрагональной модификации ограничивают рост зерен  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 0,3 мкм. Увеличение прочности при комнатной температуре таких волокон на 20% по сравнению с немодифицированным

волокном FP авторы связывают с фазовым превращением тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в моноклинную на вершине трещины при ее распространении. Напряжения решетки в той области, которая непосредственно окружает дислокации, вызывают взаимное отталкивание и торможение дислокаций.

Введение оксида циркония также приводит к увеличению температурного интервала механической стабильности таких волокон – наличие частиц оксида циркония препятствует скольжению дислокаций друг относительно друга (рис. 22). Пластическое разрушение начинается только с 1200 °С. Кроме того, снижается скорость деформации. Кроме того, изменяется скорость диффузии

### *Другие составы*

Из вышесказанного следует, что температурный предел эксплуатации волокон на основе оксида алюминия не превышает 1200-1300 °С. Главная причина – потеря прочности при достижении этой температуры. В настоящее время продолжается поиск новых оксидных систем, которые могли бы заменить оксид алюминия. Очевидно, что такие оксиды должны обладать не только высокой температурой плавления, но и сложной кристаллической структурой, препятствующей движению и распространению дислокаций: оксиды с плотной упаковкой анионов кислорода не проявляют особого сопротивления движению дислокаций. Таким критериям в некоторой степени, будут удовлетворять структуры шпинели и перовскита. Наиболее близки к опытному производству волокна на основе  $BeAl_2O_4$  и  $Y_3Al_5O_{12}$ .

### **Получение композитов**

Керамические матрицы можно подразделить на оксидные (оксиды алюминия, кремния, муллит, алюмосиликаты бария, кальция, лития) и неоксидные ( $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ,  $AlN$ ,  $BN$ ). Для их армирования помимо волокон, применяют и керамические частицы [28].

Композиты на основе дискретных наполнителей, в т.ч. грубых и штапельных волокон, формируют традиционными для керамической промышленности методами: шликерным литьем или литьем под давлением, после чего заготовки подвергают термической и, в некоторых случаях, механической обработке. Другой распространенный процесс – горячее прессование или горячее изостатическое прессование.

Композиты из непрерывных, и в некоторых случаях штапельных, волокон формуют следующим образом:

1. Получение заготовки требуемой формы.
2. Нанесение защитных (для предотвращения химического взаимодействия с матрицей) и адгезионных покрытий либо из раствора, либо методом CVD.
3. Введение материала матрицы. Применяют пропитку предкерамическим полимером, либо золем или суспензией керамических частиц. Для композитов с SiC матрицей распространено осаждение из газовой фазы (рис. 26). Композиты с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-матрицей можно получать методом «прямого окисления металла», в котором заготовку последовательно помещают в расплав алюминия и атмосферу кислорода (рис. 27).
4. Термообработка.
5. Повторная пропитка заготовки (в большинстве случаев). Число циклов пропитки-термообработки для получения материала требуемой плотности может достигать 15 при продолжительности каждого из них до трех суток.
6. Механическая обработка.

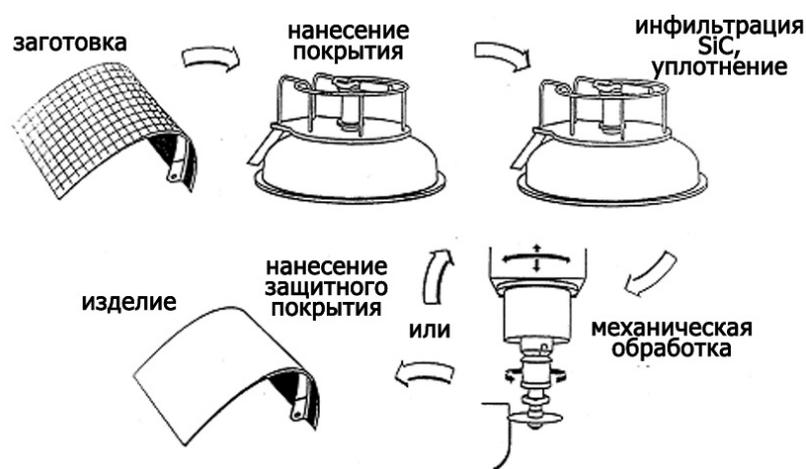


Рис. 26. Схема производства композитов с SiC-матрицей методом CVD [29].



Рис. 27. Схема производства композитов с  $Al_2O_3/Al$ -матрицей методом «прямого окисления металла» [29].

Наибольшее распространение получили композиты с SiC-матрицей. Такие легковесные композиты обладают высокой стойкостью к термическому удару, коррозионной стойкостью, высокой теплопроводностью и низким коэффициентом термического расширения. К преимуществам композитов с оксидной матрицей добавляется окислительная стойкость. Эксплуатационные характеристики композитов определяются качеством используемых материалов и технологическими особенностями процессов, однако типичные «средние» значения для таких композитов могут быть указаны (табл. 1).

Керамические композиты с SiC-матрицей производят в опытно-промышленных масштабах. Они применяются в авиакосмической отрасли для изготовления элементов камер внутреннего сгорания и турбин высокого и низкого давления: отражатели и заслонки газового потока (рис. 28), жаровых труб, футеровки стенок камер внутреннего сгорания, узлов сочленения камеры внутреннего сгорания, роторов и лопатки турбин, рециркуляционных вентиляторов, теплообменников [30]. Из композитов с оксидной матрицей наилучшие перспективы для промышленного производства у высокотемпературных газовых фильтров и теплообменников (рис. 29).

Типичные свойства керамических материалов,  
упрочненных керамическими волокнами [28].

Свойство	SiC-матрица	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -матрица
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,1	2,8
Прочность при растяжении, МПа	262	365
Прочность при сжатии, МПа	450	270
Модуль упругости, ГПа	96	124
Удлинение при растяжении, %	0,4	0,35
Прочность на сдвиг, МПа	34	15,2
КТР, 10 <sup>6</sup> /К	2,7	8,5



Рис. 28. Отражатель газового потока из армированного керамическими волокнами карбида кремния [29].

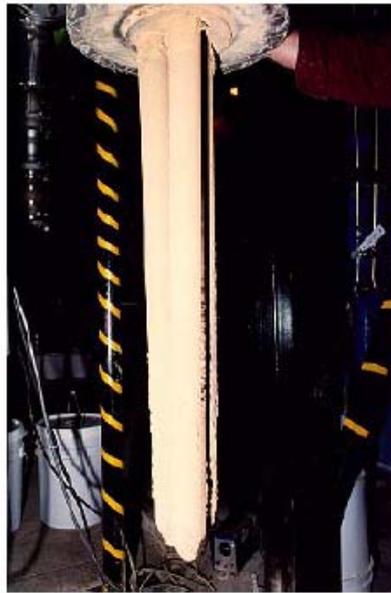


Рис. 29. Фильтр для горячих газов из армированного керамическими волокнами  $Al_2O_3$  [29].

### 6.1.2. Металлические композиты, армированные керамическими волокнами

С недавнего времени достаточно широко производятся металлические материалы, армированные керамическими волокнами. Прежде всего, речь идет о композитах на основе легких металлов и сплавов алюминия или магния. Их применение взамен традиционных сплавов железа обусловлено необходимостью снижения веса изделий без потери эксплуатационных характеристик.

Для армирования легких металлов и сплавов используют как дискретные наполнители (керамические частицы), так и штапельное и непрерывное керамическое волокно (рис. 30). Однако, экономически и технологически обосновано применение именно первых двух видов наполнителей, среди которых наибольшее распространение получили SiC и  $Al_2O_3$ -волокна.

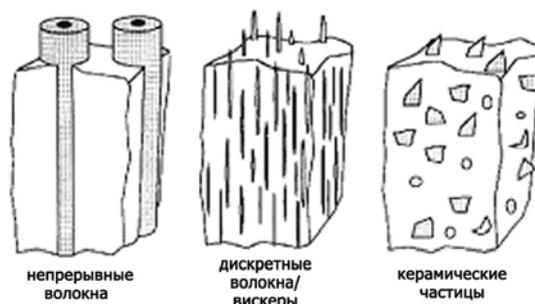


Рис. 30. Различные типы наполнителей в металлических матрицах [31].

Можно выделить несколько методов производства армированных металлических материалов:

1. перемешивание расплава металла с наполнителем с последующим литьем в формы, в т.ч. под давлением, закалкой и др. традиционными в металлургии процессами;
2. инфильтрация заготовки жидким металлом;
3. методы порошковой металлургии.

Методы порошковой металлургии получили широкое распространение для армирования керамическими частицами; при использовании штапельного волокна, в основном, применяют два первых метода.

В методе перемешивания следует уделять особое внимание равномерности распределения частиц наполнителя в расплаве, а также не допускать попадания воздуха в расплав, так как это вызывает образование пор и трещин в материале.

В методе инфильтрации особую важность приобретает смачиваемость волокон расплавом металла и объемное содержание волокна в заготовке. Инфильтрацию керамических заготовок проводят как при атмосферном, так и при избыточном давлении. Внешнее давление должно коррелировать со смачиваемостью волокон расплавом металла. Аппаратурно возможны два варианта инфильтрации под давлением. Первый способ: заготовку помещают в автоклав с жидким металлом и прикладывают давление. Второй: под давлением газа расплав из резервуара подается в расположенную над ним емкость с заготовкой (рис. 31). Использование такого подхода позволяет избежать развития пористости в плотных заготовках.



Рис. 31. Схема производства металлического композита, упрочненного керамическими волокнами методом инфильтрации под давлением [1].

Введение армирующих волокон в алюминиевые или магниевые сплавы позволяет не только получить легкие и прочные материалы (рис. 32), но и увеличить температурный предел их эксплуатации на 150-200 °С, а следовательно расширить сферы применения таких материалов.

Применение сплавов алюминия ограничено температурой в 200 °С, кроме того они недостаточно износостойчивы. Армирование штапельными волокнами на основе  $Al_2O_3$  позволяет использовать такие сплавы при температуре выше 300 °С и кратковременно до 500 °С (рис. 32). Такие характеристики удовлетворяют потребностям автомобилестроения для производства деталей двигательного отсека и тормозов (табл. 2, рис. 33).

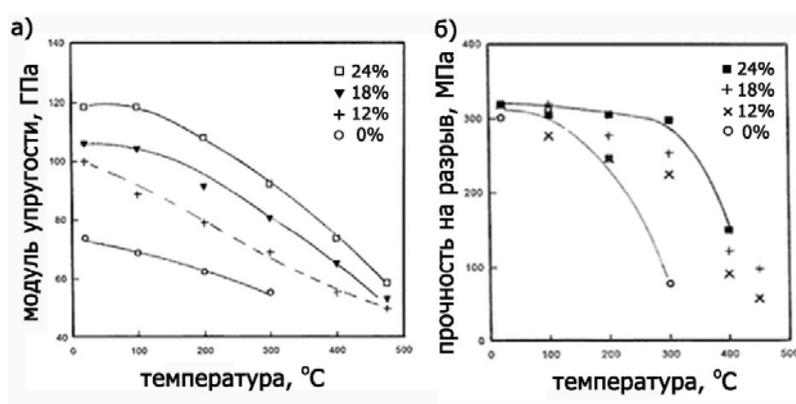


Рис. 32. Температурные зависимости модуля упругости (а) и прочности на разрыв (б) алюминиевого сплава АС8В, армированного волокнами «Saffil» содержанием 0-24 масс.%. Химический состав сплава (Si 8,5-10,5%, Fe<1%, Cu 2,0-4,0%, Mg 0,5-1,5%, Zn<0,5%, Ni 0,5-1,5%, остальное – Al) [2].

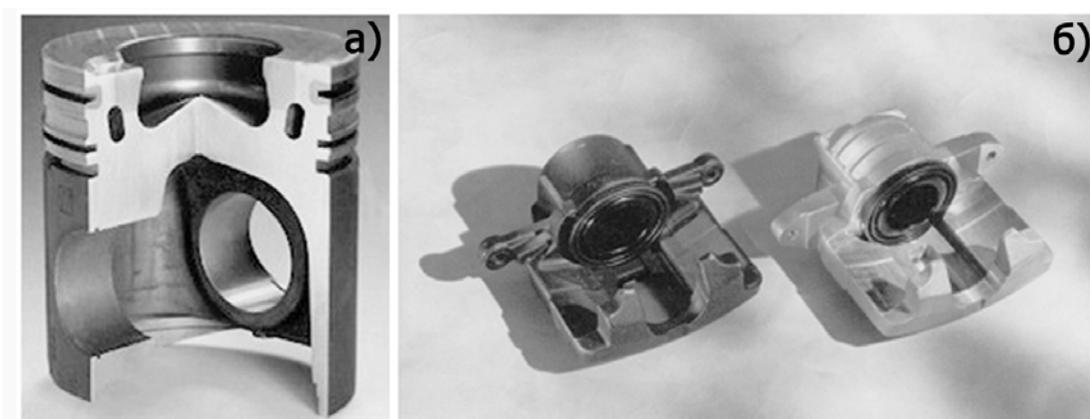


Рис. 33. Изделия из металлических композитов, армированных волокнами на основе оксида алюминия: а) поршень двигателя внутреннего сгорания, б) тормозные суппорты (слева – традиционный из сплава железа, справа – из армированного алюминия) [31].

Таблица 2.

Сферы применения металлических композитов,  
армированных оксидными волокнами [31,32].

Применение	Требуемые свойства	материал
<p><i>Автомобилестроение</i></p> <p>Детали двигателя внутреннего сгорания (поршни, клапаны), тормозные диски и колодки, суппорт тормоза, карданный вал, гильзы и крышки цилиндров, втулки подшипников, шкивы,</p> <p>Электроды аккумулятора</p>	<p>Высокие удельная прочность и жесткость, термостойкость, износостойкость низкий КТР</p> <p>Высокая электропроводность, низкая плотность</p>	<p>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p> <p>Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p>
<p><i>Авиакосмическая промышленность</i></p> <p>Обшивка, лопасти пропеллеров</p> <p>Крепежные элементы, антенны</p>	<p>Высокие удельная прочность и жесткость, термостойкость, износостойкость низкий КТР</p>	<p>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p> <p>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p>
<p><i>Электроника</i></p> <p>Электрические контакты</p> <p>Корпуса изделий</p>	<p>Высокая электропроводность, коррозионная стойкость</p> <p>Высокая удельная прочность</p>	<p>Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p> <p>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p>

Использование армированных металлических материалов в авиации и электронике пока не столь широко, однако изготовление корпусов для микроэлектроники развивается достаточно активно. Отметим, что содержание наполнителя в таких композитах составляет 45-75 масс.%, в то время как в автомобилестроении - 4-30 масс.%.

## **6.2. Теплоизоляционные материалы**

### **6.2.1. Особенности структуры волокнистых материалов**

Применение в качестве теплоизоляционных является традиционным применением любых волокнистых материалов. Волокнистые изделия сочетают в себе высокие теплоизоляционные свойства и удобство применения в виде гибких матов, листов, войлоков, тканей. Они обладают более высокими механическими характеристиками по

сравнению с ячеистыми, порошковыми и другими пористыми материалами одинаковой объемной плотности.

Волокнистые материалы нашли применение в качестве теплоизоляций благодаря особенностям структуры, которая состоит обычно из круглых, тонких и извилистых волокон, сцепленных в отдельных точках. Вследствие значительного теплового сопротивления таких контактов доля теплового потока, передающегося кондукцией по волокнам, мала. Поэтому удовлетворительными теплоизоляционными свойствами обладают и высокопористые материалы; составленные из волокон с высокой собственной теплопроводностью: углеродные, карбидные, вольфрамовые, молибденовые и т.п. Основной же вклад в общий поток тепла волокнистой изоляции вносят молекулярный, конвективный и лучистый перенос тепла в пространстве между волокнами.

Наиболее полно связывать теплопроводность волокнистых материалов с их структурными параметрами позволяет объемно-сетчатая модель (рис. 34). Такая модель учитывает особенности структуры: анизотропию укладки волокон, их распределения по осям координат и состоит из условно выпрямленных цилиндрических волокон диаметром  $d$ .

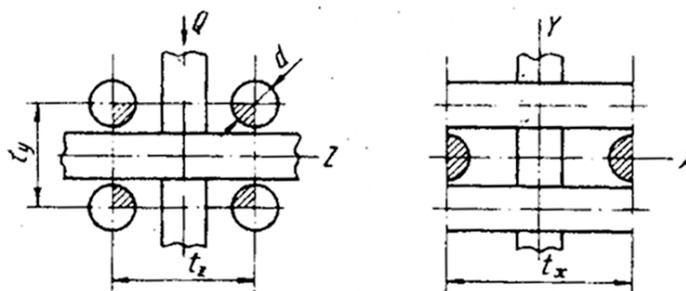


Рис. 34. Объемно-сетчатая модель строения волокнистого материала [33].

Различный шаг  $t_i$  расположения волокон по осям координат характеризуется в ней коэффициентами анизотропии:  $K_y = t_x/t_y$  и  $K_z = t_x/t_z$ , а доля волокон в направлении каждой из координат – коэффициентами заполнения  $Z_x$ ,  $Z_y$  и  $Z_z$ , которые могут изменяться от 0 до 1. При данных значениях коэффициентов  $K_i$  и  $Z_i$

$$t_x = d\sqrt{\pi W_n} / 2 \quad (1)$$

где функция параметров макроструктуры

$$W_n = (Z_x K_y K_z + Z_y K_z + Z_z K_y) / (1 - P) \quad (2)$$

Область существования модели с данными  $K_i$  и  $Z_i$  ограничена некоторой минимальной пористостью  $P_k$ , при которой волокна полностью сближены. Например, для изотропной равновесной модели ( $K_i = Z_i = 1$ ) легко найти, что  $P_k = 0,41$ , подставив в

выражение (3) равенство  $t_x = 2d$ . При меньшей пористости, когда волокна как бы проникают друг в друга, тело перестает быть чисто волокнистым, характер связей в нем усложняется.

При расчете лучистой составляющей теплопроводности  $\lambda_{2л}$ , доминирующей в высокотемпературных изоляциях, волокнистый материал принято считать сплошной однородной средой, ослабляющей лучистый поток вследствие поглощения и рассеяния излучения. Коэффициент ослабления излучения равен

$$\alpha = S_{осл}/S_{эя} \quad (3)$$

где  $S_{осл}$  – площадь поверхности той части элементарной ячейки, которая не пропускает лучистый поток;  $S_{эя}$  – общая площадь элементарной ячейки.

В объемно-сетчатой модели, характеризующейся коэффициентом анизотропии  $K=1$ , имеют место приближенные значения  $S_{эя} \sim t_x^2$ ,  $S_{осл} = t_x d$ , поэтому  $\alpha = 4/W_n d$ .

В случае изотропного материала с равномерным заполнением волокон по осям координат ( $K_i = Z_i = 1$ ) функция макроструктуры равна  $W_n = 3/(1-P)$  и, следовательно,  $\alpha = 4(1-P)/3d$ . При  $P \rightarrow 1$  коэффициент ослабления стремится к нулю.

Увеличение диаметра волокон  $d$  приводит к росту  $\lambda_{эф}$  вследствие возрастания лучистой составляющей.

### *Прочность*

Принятая при анализе теплопроводности объемно-сетчатая модель может быть использована и для исследования прочности волокнистых тел.

При нагружении ячейки силой  $F$  волокна  $X$  и  $Z$  в ней работают на изгиб и поперечное сжатие, а волокна  $Y$  – на продольное растяжение (сжатие). Оценки показывают, что во всей области существования моделей при  $Z_x$  и  $Z_z$ , существенно отличных от нуля, несущая способность определяется изгибными волокнами. База изгиба  $L$  волокон  $X$  и  $Z$  может быть больше или меньше размера ячейки  $t$ ;  $L$  зависит от степени извилистости волокон, характеризуемой коэффициентом  $N$ , т.е.  $L = Nt$ . В данном случае извилистость включает любые отклонения от прямолинейности, способствующие увеличению координационного числа контактирующих волокон на единицу объема. Для особенно извилистых волокон ( $N < 1$ )  $L$  меньше, чем у войлока из выпрямленных волокон ( $N > 1$ ) равной пористости. На механические свойства влияет также состояние контактов: до спекания они работают как свободные шарниры, при спекании – как жесткие защемления.

Механические свойства волокнистых материалов изменяются при спекании волокон. При малых значениях пористости структура волокнистых тел приближается к структуре порошковых, у которых влияние спекания проявляется в большой степени, так как их прочность непосредственно зависит от величины и состояния межчастичных контактов. При  $P < 0,25-0,35$  отношение прочности спеченных и неспеченных тел достигает 3-4. В области высокой пористости межволоконные контакты влияют на механические свойства иным образом. При очень малом, точечном контакте связь двух волокон приближается к шарнирной. При дальнейшем спекании поверхность контакта возрастает и при некотором ее значении жесткость узла становится равной жесткости заделки; наибольший изгибающий момент волокна уменьшается вдвое по сравнению с шарнирным узлом. Дальнейшее увеличение контакта не влияет на величину этого момента.

## **6.2.2.Высокотемпературная теплоизоляция**

Основными характеристиками *теплоизоляционных материалов* являются их предельная рабочая температура и коэффициент теплопроводности.

По уровню температур высокотемпературные изоляционные материалы можно разделить на четыре группы:

1. С предельной рабочей температурой до 700 °С. К ним относятся многие строительные и теплотехнические изоляции общего назначения, органические и неорганические: минеральная вата, стекловата, ячеистые бетоны, пеностекло, асбестовые, совелитовые, каолиновые и другие теплоизоляционные изделия.
2. Огнеупорные, волокнистые и засыпные изоляции с предельной рабочей температурой до 1750 °С, главным образом на основе оксидной керамики из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ , шамотные и динасовые легковесные изделия.
3. Высокоогнеупорные пористые изоляции с предельной рабочей температурой до 2300-2500°С – из магнезита, хромомagneзита, оксида циркония, оксидов бериллия, тория, гафния и др.
4. Особо высокотемпературные изоляции с предельной рабочей температурой > 2600°С. Изоляции этой группы изготавливают из углеграфитовых материалов, на основе тугоплавких металлов, их соединений и сплавов, а также из некоторых оксидов:  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ .

Волокна на основе оксида алюминия, таким образом, относятся ко второй группе. В эту группу также попадают широко распространенные и доступные кремнеземистые

волокна и волокна каолинового состава, однако температурный предел эксплуатации изделий на их основе – 1150-1300 °С. В последние же годы все большее значение приобретают высокотемпературные материалы с рабочей температурой от 1600-2000 °С. Такие теплоизоляционные и теплозащитные материалы применяются в самых различных областях металлургии, энергетики, машиностроения, строительства (рис. 35). В металлургии увеличение потребности в таких материалах вызвано повышением температуры в нагревательных, обжиговых и плавильных печах. Они требуются в литейном производстве, например, при литье под давлением, в прессовом (для изоляции индукционных нагревателей – контейнеров), в авиации и космонавтике (для изоляции газовых турбин, камер сгорания), в термоэлектрических преобразователях. Необходимо также повышение эффективности и экономичности оборудования и производственных процессов, например, работы газовых турбин, теплообменников.



Рис. 35. Области промышленности, где применяются высокотемпературные керамические теплоизоляционные материалы

Различают несколько типов теплоизоляционных материалов на основе керамического волокна (рис. 36). Все они в основе содержат штапельное волокно (кроме тканей), однако отличаются методами последующей обработки.

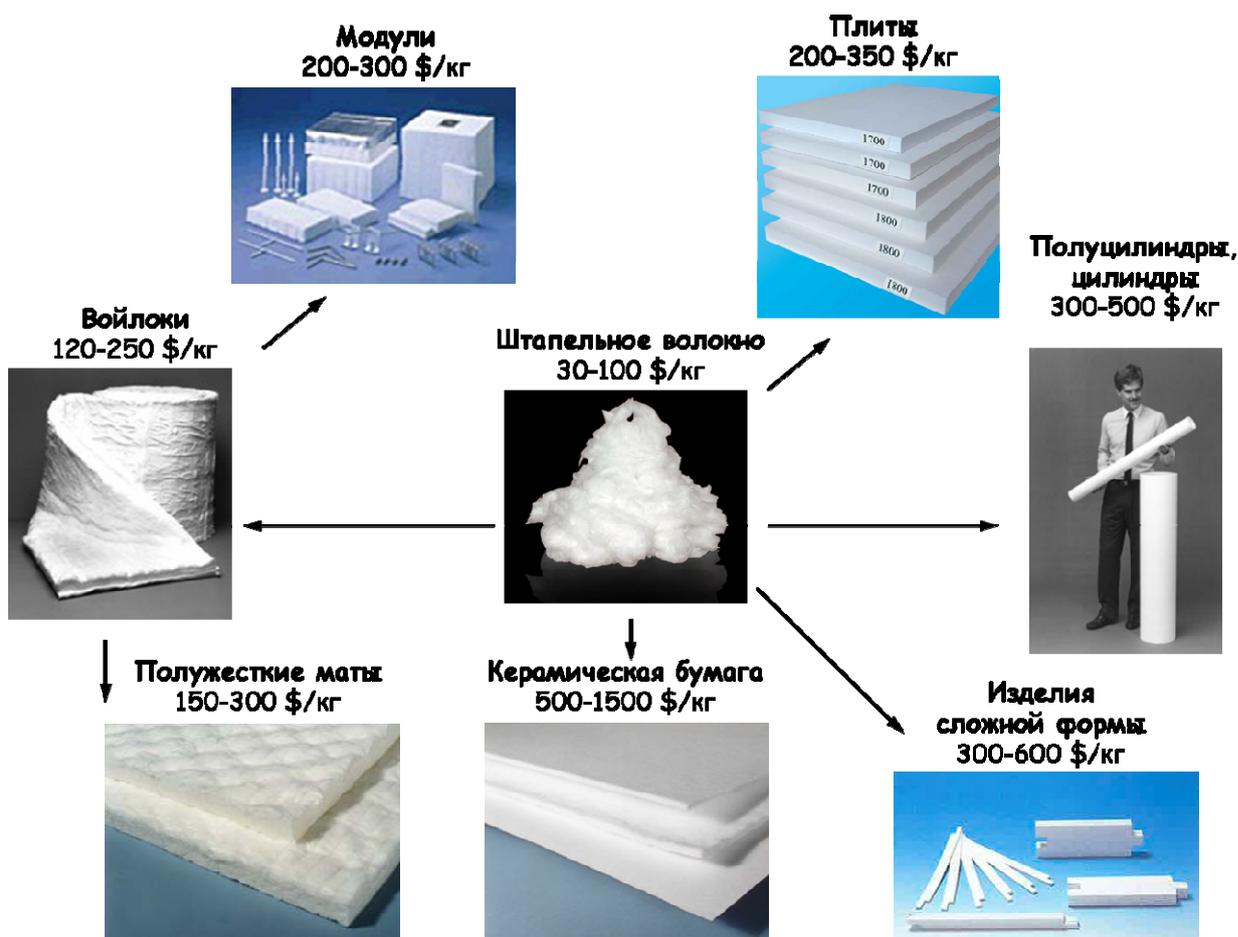


Рис. 36. Виды теплоизоляционных изделий из штапельного волокна.

Наиболее популярным и легко производимым изделием является войлок. Его получают, как правило, непосредственно в процессе формования штапельного волокна. Волокно попадает на ленту движущегося конвейера, образующийся слой волокна уплотняется валиком, после чего проходит необходимую термообработку, а впоследствии наматывается на бобину для хранения и транспортировки. Объемная плотность керамических войлоков варьируется в пределах  $0,08-0,16 \text{ г/см}^3$ , теплопроводность при  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $0,5-0,7 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , усадка при  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет 3-5%. В качестве примера в табл. 3 приведены эксплуатационные характеристики войлоков производства компании «Zircar Ceramics», а на рис. 37 – температурная зависимость коэффициента теплопроводности этого материала.

Эксплуатационные характеристики войлоков «Zircar Ceramics» [25].

	ALBF	ALBF-1
температура применения, °С	1700	1700
Хим. состав, масс. %		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	97
SiO <sub>2</sub>	3	3
органические вещества	0	0
Фазовый состав	>50% αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	4	3,2
Объемная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,08	Не указана
Диаметр волокна, мкм	2,85	3
Длина волокна, см	5-10	0,3
Теплоемкость, Дж/кг*К	1047	1047
Усадка, %		
1538С*1ч	2	2
1650С*1ч	4	4

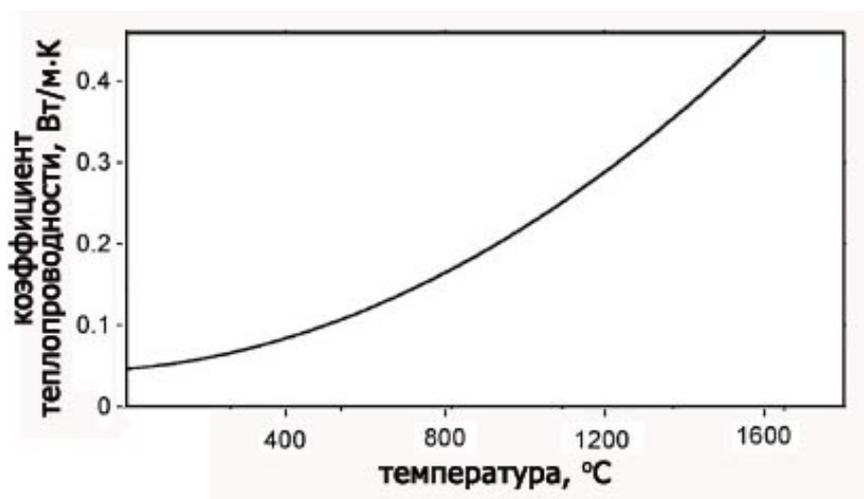


Рис. 37. Зависимость теплопроводности войлоков ALBF и ALBF-1 (плотность образца 0,1 г/см<sup>3</sup>) от температуры [25].

Войлоки не только используются как теплоизоляционный материал, но и как полупродукт производства модулей (рис. 36) и полужестких матов: прошивных, либо иглопробивных.

В другую группу материалов можно объединить плиты, цилиндры/полуцилиндры и изделия сложной формы. Все они являются жесткими, прочными и более плотными, чем войлоки, поэтому часто выполняют роль первичной (основной) изоляции, в то время как мягкие материалы являются вторичной изоляцией. Кроме того, эти изделия объединены единой технологией производства, включающей следующие стадии:

1. приготовление заготовки нужного размера и диаметра;
2. пропитка вакуумированной заготовки связующим;
3. термообработка изделия.

Пропитку связующим и термообработку могут проводить до достижения требуемой пористости материала. При многократном повторении этого цикла возможно получение малопористого материала для использования в качестве барьерной теплозащиты или эффективной теплоизоляции;

В качестве связующего обычно используются золи (часто – на основе оксида кремния) и суспензии. Их же используют в качестве высокотемпературных клеев для ремонта подобных материалов.

Альтернативным методом изготовления таких материалов является литье водного шликера, содержащего дискретные оксидные волокна и связку.

Для примера в табл. 4 приведены эксплуатационные характеристики плит производства «Mitsubishi Plastics».

Еще одним продуктом переработки штапельного волокна являются керамические бумаги – тонкие плотные изделия толщиной 0,5-3 мм, которые используют для специального применения. Эти изделия могут быть гибкими или жесткими в зависимости от технологии изготовления и содержания связующего (как органического, так и неорганического [25]). Некоторые типы бумаг и вовсе не содержат связующее.

### ***6.3. Другие сферы применения.***

Помимо применения в качестве теплоизоляционных и конструкционных металлических и керамических материалов, материалы используются для ряду других применений. Так, войлоки и маты выполняют роль высокотемпературных фильтров и носителей катализаторов, в частности дожига выхлопных газов. Последнее применение сегодня активно разрабатывается компаниями-производителями волокна в сотрудничестве с ведущими автопроизводителями. Плиты и керамические бумаги используются могут выполнять роль высокотемпературных электроизоляторов и

Эксплуатационные характеристики плит Maftec® [34]

плита свойство	#1600	#1700
температура применения, °С	1600	1700
фазовый состав	муллит	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$
плотность, г/см <sup>3</sup>	0,3	0,4
прочность на изгиб, МПа	0,7 (1600 °С)	1,2 (1700 °С)
теплоемкость, Дж/кг·К	1170-1210	1170-1210
теплопроводность, Вт/м·К		
1000 °С	0,23	0,26
1200 °С	0,29	0,31
1400 °С	0,34	0,36
Усадка, %		
1600 °С·24ч	0,8	0,4
1700 °С·24ч		1,2
размеры, мм		
толщина	25,50	
ширина	600	
длина	900	

сепараторов в батарейках, электротехническом оборудовании. Изделия из волокон также применяются в качестве высокотемпературных уплотнительных. Непрерывные волокна служат основой производства специальной одежды. Особый интерес (и большой рынок) представляет использование изделий на основе волокон в металлургии взамен использующихся сегодня металлических изделий – чаш (рис. 38), ковшей и даже лотков для трансфера металла [35].

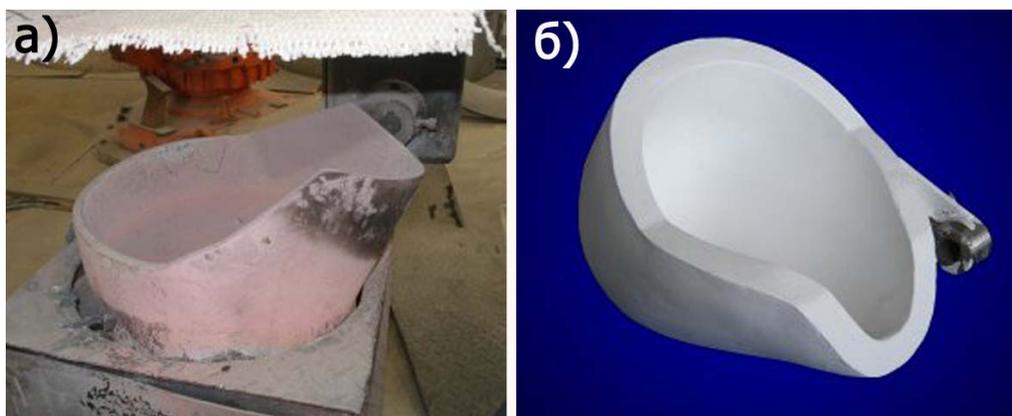


Рис. 38. Чаши для литья алюминия: а) традиционная, б) из композиционного материала на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-волокон [35].

## 7.Контрольные вопросы.

1. Какое место занимают керамические волокна в общей иерархии промышленно производимых волокон?
2. В чем отличие оксидных керамических волокон от стеклянных волокон?
3. Как можно классифицировать оксидные керамические волокна?
4. Волокна из каких оксидов относятся к высокотемпературным?
5. Что такое вискеры? Как получают вискеры оксида алюминия?
6. Назовите основные технологии производства высокотемпературных оксидных волокон.
7. Какими способами формуют штапельное волокно на основе оксида алюминия?
8. В чем заключается центробежно-фильерно-дутьевой способ формования волокон?
9. Каковы основные сферы применения высокотемпературных керамических волокон?
10. Чем обусловлено применение волокон на основе оксида алюминия при создании керамических и металлических композитов?
11. Какие технологии производства металлических материалов, упрочненных оксидными волокнами, Вы знаете?
12. Какими свойствами должно обладать волокно для армирования керамических матриц? Предложите вариант «идеального» волокна.
13. Какие теплоизоляционные изделия производят из высокотемпературных оксидных волокон?
14. Где применяются теплоизоляционные изделия на основе керамических волокон?

## 8. Литература.

1. Claus B, Schwaller D. Modern aspects of ceramic fiber development. // *Adv Sci Tech*, 2006, 50:1-8.
2. Bunsell AR, Berger MH. *Fine ceramic fibers*. NY: Marcel Dekker, 1999, 303 p.
3. Bunsell AR, Berger MH. Fine diameter ceramic fibers. // *J Eur Cer Soc*, 2000, 20:2249-2260.
4. *Ullmann's Fibers*, Vol. 1–2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, 899 p.
5. Dickon HL, Yu P, Ma NG, Lo CK, Kwok WY, Yau MY, et al. Formation of micron-sized and nanometer-sized single crystal alumina whiskers by displacement reactions. // *J Eur Cer Soc*, 2006, 26:1561-1565.
6. Патент США 6036930.
7. Zhang P, Liu J, Du H, Li Z, Li S, Li S, et al. Molten salt synthesis of mullite whiskers from various alumina precursors. // *J Alloys and Compounds*, 2010, 491:447-451.
8. Park YM, Yang TY, Yoon SY, Stevens R, Park HC. Mullite whiskers derived from coal fly ash. // *Mat Sci Eng A*, 2207, 454-455:518-522.
9. Патент Японии 55020234.
10. Патент Японии 62015328.
11. Патент США 5133918.
12. Патент Японии 9013231.
13. Патент Японии 57047919.
14. Патент США 514613
15. Патент Японии 63165522.
16. Патент Японии 59211623.
17. Chatterjee M, Naskar MK, Chakrabarty PK, Ganguli D. Sol-gel alumina fibre mats for high-temperature applications. // *Mat Lett.*, 2002, 57:87-93.
18. Патент Японии 63303117.
19. Sigmund W, Yuh J, Park H, Maneeratana V, Pyrgiotakis G, Daga A, et al. Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89:395–407.
20. Frenot A, Chronakis IS. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. // *Current Opinion in Colloid and Interface Sci*, 2003, 8:64-75.

21. Maneeratana V, Sigmund WM. Continuous hollow alumina gel fibers by direct electrospinning of alkoxide-based precursor. // Chem Eng J, 2008, 137:137-143.
22. Lotus AF, Feaver RK, Britton LA, Benderd ET, Perhay DA, Stojilovic N. Characterization of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite fibers formed by electrospinning. // Mat Sci Eng B, 2010, 157:55-57.
23. Патент США 3385915.
24. [www.zircarzirconia.com](http://www.zircarzirconia.com)
25. [www.zircarceramics.com](http://www.zircarceramics.com)
26. Патент США 4162301.
27. Berger MH. Fine ceramic fibers: from microstructure to high temperature mechanical behavior. // Ceramic Transactions, 2003, 153:3-26.
28. Ceramic Matrix Composites. Edited by Krenkel W, Wiley-VCH Verlag GmbH, KGaA, Weinheim, 2008, 418 p.
29. [www.ms.ornl.gov](http://www.ms.ornl.gov)
30. Елисеев ЮС, Крымов ВВ, Колесников СФ, Васильев ЮН. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей. М.: издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007, 368 стр.
31. Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering. Edited by Kainer KU, Wiley-VCH Verlag GmbH, KGaA, Weinheim, 2006, 330 p.
32. Narula СК, Allison JE, Bauer DR, Gandhi HS. Materials Chemistry Issues Related to Advanced Materials Applications in the Automotive Industry. // Chem. Mater., 1996, 8:984-1003.
33. Кац СМ. Высокотемпературные материалы. М: Металлургия, 1981, 232 с.
34. [www.yes-mpi.coml](http://www.yes-mpi.coml)
35. [www.alfiso.com](http://www.alfiso.com)