

К. т. н. **Е. В. Степанова** (✉), **В. Г. Максимов**, **Ю. А. Ивахненко**

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов» («ВИАМ»), Москва, Россия

УДК 677.014

ВНУТРЕННИЕ ДЕФЕКТЫ КОМПЛЕКСНЫХ НИТЕЙ ИЗ ОКСИДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ВОЛОКОН

Получены образцы многофиламентной нити на основе тугоплавких оксидов золь-гель методом. Исследованы технологические дефекты, характерные для волокон полученной нити. Классифицированы обнаруженные дефекты волокон и даны рекомендации по их устранению, что позволит увеличить прочность волокон при растяжении.

Ключевые слова: тугоплавкие оксидные волокна, диаметр волокна, прочность при растяжении на разрыв, золь-гель метод.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из широко востребованных высокотемпературных материалов являются материалы на основе волокон тугоплавких оксидов. Обладая температурой эксплуатации выше 1000 °С, материалы на основе подобных волокон нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, требующих стойкости к высоким температурам, а именно авиационной, химической, металлургической и других [1–8].

В настоящее время существует большое количество неорганических оксидных волокон на основе оксидов кремния, циркония, алюминия и др., устойчивых при повышенных температурах к различным агрессивным средам, в том числе кислотам, солям, которые благодаря своей инертности к окислению имеют огромное преимущество перед неоксидными волокнами [9–13].

Основным методом получения комплексных нитей из оксидных тугоплавких волокон является золь-гель технология [14–16]. Ее преимущество — возможность формования волокна при низких температурах, в отличие от метода получения волокна из расплавов. Кроме того, только этот метод дает возможность получать оксидные волокна с высоким содержанием оксидов, расплавы которых обладают требуемыми волокнообразующими свойствами [17–19].

В большинстве своем керамические оксидные волокна являются хрупкими, что затруд-

няет их переработку в текстильные изделия, такие как ткань, нетканые материалы и другие. Одним из наиболее эффективных способов, облегчающих дальнейшую переработку волокон и увеличивающих их прочность, является получение волокон с достаточно малым диаметром и бездефектной структурой [20]. Таким же образом регулируется линейная плотность комплексных нитей, которая (при постоянном числе филаментов) находится в квадратичной зависимости от диаметра волокна.

Так как для уменьшения обрывности при переработке комплексных нитей из оксидных тугоплавких волокон и обеспечения их высокой прочности необходимы достаточно малый диаметр волокон и малодефектная внутренняя структура, высокая прочность волокон зависит как от режимов приготовления растворов и формования полуфабриката, так и от режимов термообработки. Дефекты (пороки) поверхности и внутренней структуры оксидных тугоплавких волокон приводят к уменьшению их прочности и, как следствие, прочности и технологичности изготовленных из них материалов. Наиболее значимыми причинами возникновения дефектов являются:

1. Нестабильность структуры прядильного раствора, приводящая к его расслоению на несмешивающиеся жидкости и выделению включений, нарушающих однородность раствора.

2. Появление в процессе производства механических повреждений поверхности волокон, служащих концентраторами напряжений и снижающих прочность и гибкость готового волокна.

3. Дефекты, вызванные термообработкой, выражающиеся в отклонении внутренней структуры волокон от оптимальной (изменение размеров кристаллов, фазового состава и текстуры).



Е. В. Степанова
E-mail: Viam29@mail.ru

Цель настоящей работы — исследование условий образования дефектов внутренней структуры, обнаруженных в полученных образцах многофиламентной нити на основе тугоплавких оксидов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований была получена многофиламентная нить (рис. 1). Для удаления влаги и летучих соединений в волокнах нить подвергали сушке, низкотемпературному обжигу для перевода ксерогеля в оксидную форму, а затем высокотемпературному обжигу для завершения формирования структуры волокна.

Диаметр и дефекты волокна исследовали на оптическом микроскопе Olympus BX51 (Япония) при 30- и 10-кратном увеличении и на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S-405A (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование волокон при растяжении показало, что некоторые партии волокон не имеют достаточной прочности [21–23]. Известно, что дефекты поверхности и структуры в хрупких материалах, в том числе в керамических волокнах, обычно приводят к уменьшению их прочности.

Изучение поверхности образцов элементарных волокон комплексной нити из тугоплавких оксидных волокон показало наличие заметного количества поверхностных дефектов. Практически все поверхностные дефекты, не связанные с дефектами внутренней структуры, представляли собой следы слипания волокон в процессе формования и термообработки (рис. 2).

При разделении подобных групп в процессе переработки возникают весьма характерные дефекты поверхности (рис. 3). Влияние подобных дефектов на механические свойства волокон из хрупких материалов подробно описано в работе [24]. Очевидным способом борьбы с повреждением поверхности является интенсификация сушки при формовании и обеспечение хранения свежесформованных волокон в условиях низкой влажности.

Внутренние дефекты волокон исследовали на оптическом микроскопе в скрещенных поляризаторах. Окрашивание различных групп кристаллов в дополнительные цвета означает 90-градусный разворот проекций их оптических осей на плоскость, перпендикулярную оптической оси микроскопа [25]. Характерные внутренние дефекты готовых волокон могут быть разделены на две группы: первая — округлые либо вытянутые включения, наследуемые из неоднородностей, возникших в процессе расщепления растворов; вторая — дефекты, связанные с изменениями структуры волокон.

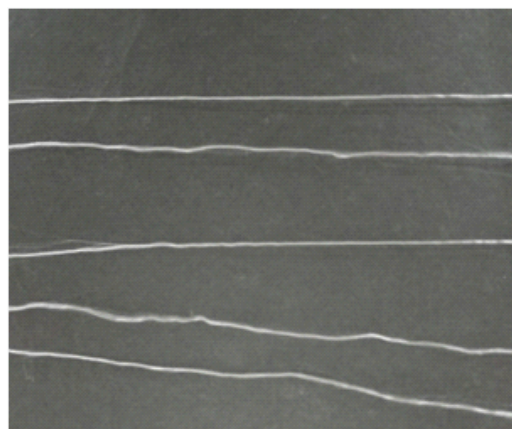


Рис. 1. Образцы комплексной многофиламентной нити

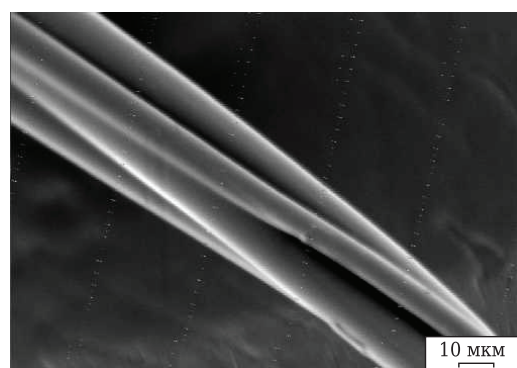


Рис. 2. Группа слипшихся моноволокон

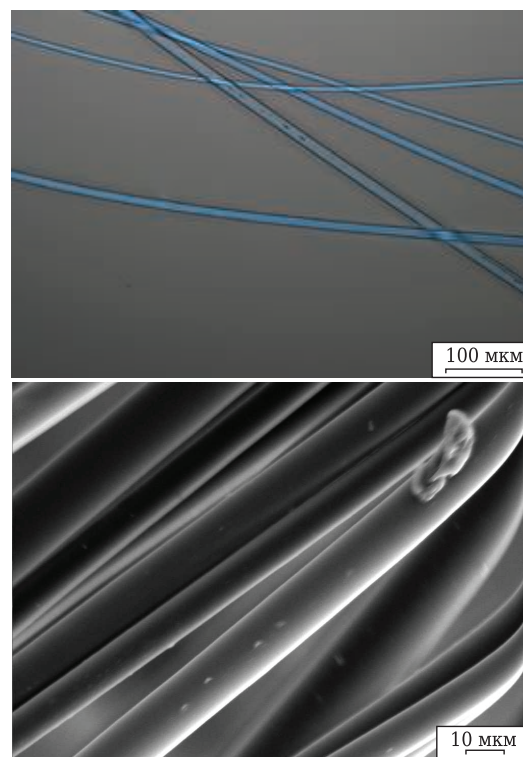


Рис. 3. Дефект поверхности, возникший вследствие слипания волокон (видны цепочки продольных лунок)

Дефекты первой группы

Данные включения являются продуктом пиролиза капель второй жидкой фазы, выделяющихся в объеме формовочного раствора при возникновении определенных сочетаний технологических параметров. Вид подобных дефектов зависит от соотношения реологических свойств включений и основного раствора, а также от размеров затягиваемых в фильеру включений. Например, на рис. 4 показано растянутое включение среднего размера с низкой вязкостью и поверхностным натяжением, сопоставимым с таковым для основного раствора.

На снимке, сделанном в скрещенных поляризаторах, вокруг включений явно различимы характерные кресты от усадочных напряжений, возникших вследствие различия в объемах ми-



Рис. 4. Растянутое жидкое включение, близкое по реологии к основному раствору

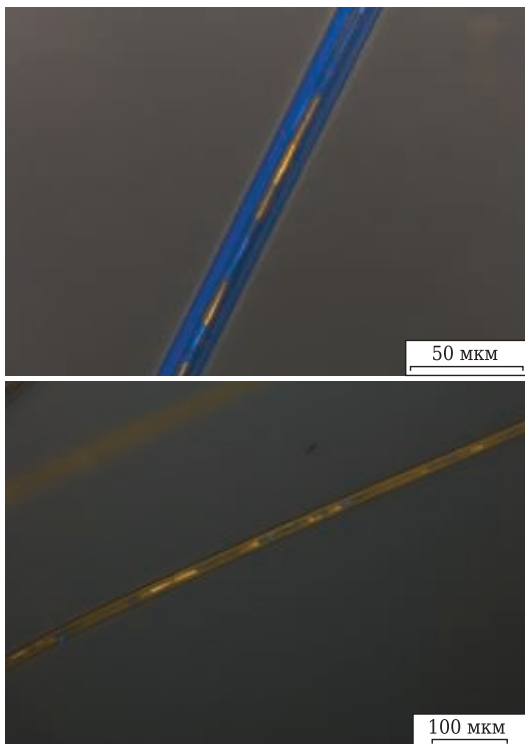


Рис. 5. Растянутые крупные включения в anomalously вязком растворе

неральных фаз, выделяющихся из двух фракций расслоившегося раствора, а также следы закрутки раствора на входе в фильеру.

При вытяжке из растворов anomalously высокой вязкости включения растягиваются в стержнеподобные структуры, склонные к собирательной рекристаллизации с anomalously ростом зерна (рис. 5). Наблюдается бамбукообразная структура рекристаллизации внутри включений.

При вязкости включений, существенно большей вязкости основного раствора, или при преждевременном их переходе в гель-фазу они ведут себя как вязкие, упругие, твердые сферы, существенно искажая местную или общую форму волокон (рис. 6).

Мелкие жидкие капли с высоким поверхностным натяжением при вытяжке дробятся в цепочки либо в облака мелких сфер (рис. 7).

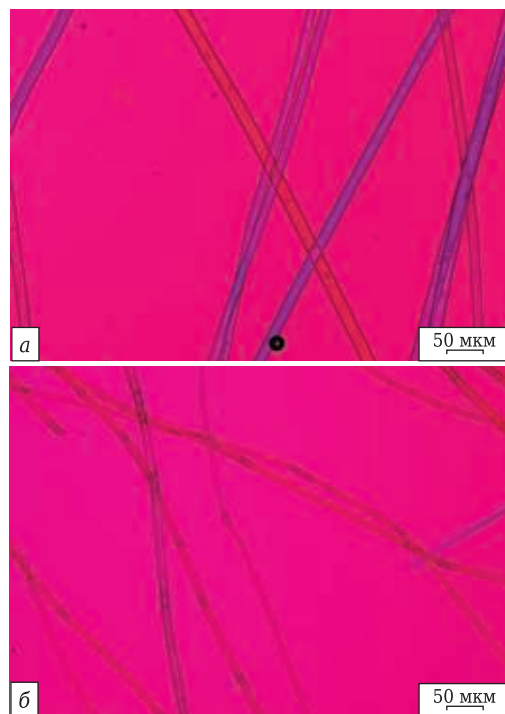


Рис. 6. Вязкие включения с высоким поверхностным натяжением, вызывающие местные (а) и общие (б) искажения формы

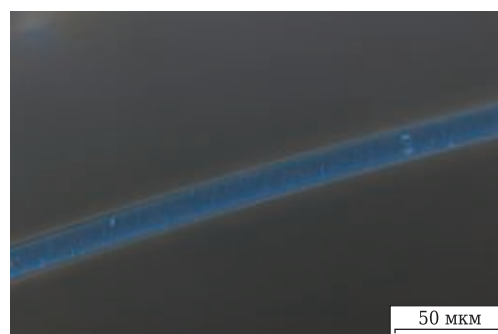


Рис. 7. Маловязкие включения с высоким поверхностным натяжением

Дефекты второй группы

Наличие в структуре волокон крупных или аномально крупных кристаллов (рис. 8) во многих случаях сопровождается аномалиями в фазовом составе волокон, возникающими при отсутствии значимых отклонений их химических составов. Наиболее вероятным источником подобного дефекта, выявляемым по анализу технологического процесса, являются некорректные режимы термообработки.

Текстурные дефекты — участки волокон, характеризующиеся устойчивыми отклонениями преимущественной ориентации кристаллов основных фаз в пространственно ограниченных областях (рис. 9). Следует отметить, что в данной статье под текстурой типа «0» подразумевается структура материала, в которой оптические оси всех кристаллов ориентированы в одном направлении. На фотографиях подобных материалов, сделанных в скрещенных поляризаторах, интерференционная окраска всех видимых кристаллов одинакова (рис. 10). При текстуре типа «0/90» одна часть кристаллов повернута на 90 градусов к другой, в поляризованном свете эти две группы кристаллов выглядят окрашенными в дополнительные цвета (см. рис. 9) [25].

В волокнах муллитового и корундового составов оптимальной текстурой является одноосная. Характерное качественное волокно с подобной структурой показано на рис. 10.

Предварительный анализ данного явления позволяет с достаточно высокой вероятностью предположить, что оно вызывается различиями в условиях термомеханической обработки волокон.

Предполагаемые причины появления обнаруженных дефектов и способы борьбы с ними

Дефекты первой группы вызваны повышением склонности растворов к микроликвации и исправляются улучшением контроля за режимами приготовления растворов и использованием стабильных исходных компонентов. Также необходимо уточнение технологических режимов при переходе на иную партию какого-либо из исходных компонентов, так как материалы различных партий, формально удовлетворяющие существующим стандартам и техническим условиям, могут существенно отличаться по технологическим свойствам при применении в качестве сырья в золь-гель процессе.

Дефекты второй группы возникают при отклонении режимов термической и термомеханической обработки от оптимальных и исправляются точным соблюдением технологических режимов.

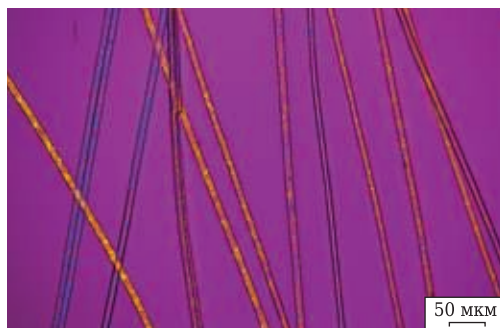


Рис. 8. Аномально крупные кристаллы основных фаз

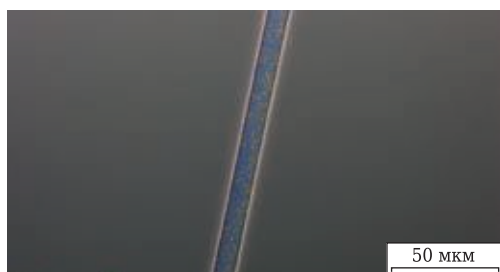


Рис. 9. Вид волокна с текстурой типа «0/90» (видны две группы кристаллов, окрашенных в дополнительные цвета)



Рис. 10. Вид волокна с текстурой типа «0»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано наличие в первичных нитях разнообразных внутренних и поверхностных дефектов, являющихся причиной снижения механических свойств волокон.

С целью получения одноосной текстуры, выгодной для повышения механических свойств волокна предложена его термомеханическая обработка в процессе получения.

Показана унаследованность включений в волокнах от неоднородностей формовочного раствора. Выдвинуто предположение о соответствии различных форм включений соотношению свойств формовочных растворов и присутствующих в них включений второй фазы.

Показана необходимость корректировки технологических режимов в зависимости от характеристик исходных компонентов.

Сделано предположение о влиянии возмущений, возникающих при входе формовочного

раствора в каналы фильеры, на характер дефектов волокон, унаследованных от раствора.

Показана необходимость защиты поверхности волокна в процессе его получения.

Библиографический список

1. **Каблов, Е. Н.** Становление отечественного космического материаловедения / *Е. Н. Каблов* // Вестник РФФИ. — 2017. — № 3. — С. 97–105.
2. **Каблов, Е. Н.** Ключевая проблема — материалы ; в кн. «Тенденции и ориентиры инновационного развития России» / *Е. Н. Каблов*. — М. : ВИАМ, 2015. — С. 458–464.
3. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран» / под общ. ред. Е. Н. Каблова. — М. : Фонд «Наука и жизнь», 2013. — 128 с.
4. **Каблов, Е. Н.** Материалы нового поколения — основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России / *Е. Н. Каблов* // Интеллект и технологии. — 2016. — № 2 (14). — С. 16–21.
5. **Шавнев, А. А.** Непрерывные волокна оксида алюминия (обзор) / *А. А. Шавнев, В. Г. Бабашов, Н. М. Варрик* // Авиационные материалы и технологии. — 2020. — № 4. — С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
6. **Бабашов, В. Г.** Оксидные непрерывные волокна как компонент гибкой высокотемпературной изоляции / *В. Г. Бабашов, Е. В. Степанова, А. М. Зимичев, О. В. Басаргин* // Авиационные материалы и технологии : электрон. науч.-техн. журн. — 2021. — № 1. — Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 23.07.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-34-43.
7. **Афанасов, И. М.** Высокотемпературные керамические волокна / *И. М. Афанасов, Б. И. Лазорьяк*. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. — 51 с.
8. **Балинова, Ю. А.** Непрерывные высокотемпературные оксидные волокна для теплозащитных, теплоизоляционных и композиционных материалов / *Ю. А. Балинова, Т. А. Кириенко* // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2012. — № 4. — С. 24–29.
9. **Перепелкин, К. Е.** Волокна неорганические / *К. Е. Перепелкин*. — М. : Большая российская энциклопедия, Т. 5, 2006. — 663 с.
10. **Pat. 3311689 USA.** Preparation of inorganic oxide monofilaments ; filed. 17.01.63, publ. 28.03.68.
11. **Pat. 3808015 USA.** Alumina fiber ; filed. 12.05.72, publ. 30.04.74.
12. **Пат. 2396388 Российская Федерация.** Волокна из оксидной керамики / Виссер Л. Р., Флинн Р. М., Спаун К.-Л. — № 2008126538/04 ; заявл. 10.02.10, опублик. 10.08.10.
13. **Pat. 4101615 USA.** Process for producing alumina fiber or alumina-silica fiber ; filed. 20.08.1975, publ. 18.07.1978, Бюл. № 22.
14. **Пат. 2212388 Российская Федерация.** Способ получения высокотемпературного волокна на основе

оксида алюминия / Щетанов Б. В., Ивахненко Ю. А., Каблов Е. Н., Щеглова Т. М. — № 2001130964/03 ; заявл. 19.11.01 ; опублик. 20.09.03.

15. **Пат. 2170293 Российская Федерация.** Способ получения поликристаллических неорганических волокон / Дудкин Б. Н., Капустина С. В., Сталюгин В. В. ; заявл. 16.07.1999, опублик. 10.07.2001.

16. **Степанова, Е. В.** Теплоизоляционный материал для шнуров из волокон тугоплавких оксидов / *Е. В. Степанова, А. М. Зимичев* // Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн. — 2020. — № 2. — Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-72-80.

17. **Пакшвер, А. Б.** Физико-химические основы технологии химических волокон / *А. Б. Пакшвер*. — М. : Химия, 1972. — 432 с.

18. **Зябицкий, А.** Теоретические основы формирования волокон / *А. Зябицкий*. — М. : Химия, 1979. — С. 479–494.

19. **Зимичев, А. М.** Исследование процесса экструзии непрерывных тугоплавких волокон / *А. М. Зимичев, А. В. Сумин, Н. М. Варрик* // Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн. — 2017. — № 1. — Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.07.2021) DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-1-6-6.

20. **Зимичев, А. М.** К вопросу получения керамических нитей на основе тугоплавких оксидов / *А. М. Зимичев, Н. М. Варрик, А. В. Сумин* // Новости материаловедения. Наука и техника : электрон. науч.-техн. журн. — 2016. — № 3. — Ст. 09. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 12.07.2021).

21. **Пат. 2461820 Российская Федерация.** Способ определения прочностных характеристик полимерных композиционных материалов / Генералов А. С., Далин М. А., Мурашов В. В., Бойчук А. С. — № 2011118703/28 ; опублик. 20.09.2012. Бюл. № 26.

22. **Зимичев, А. М.** Исследование прочностных свойств ровинга из волокон состава 85 % Al_2O_3 – 15 % SiO_2 при температуре 1000 °С / *А. М. Зимичев, Н. М. Варрик, Т. М. Щеглова, В. Ю. Никитина* // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». — 2015. — № 1. — С. 30–35.

23. **Каблов, Е. Н.** Получение, структура и прочность волокон Al_2O_3 / *Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Ю. А. Ивахненко* // Тр. Междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». — М. : Знание, 2003. — С. 194–196.

24. **Ходаковский, М. Д.** Производство стеклянных волокон и тканей / *М. Д. Ходаковский*. — М. : Химия, 1973. — 312 с.

25. **Сиротин, Ю. И.** Основы кристаллофизики / *Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская*. — М. : Наука, 1979. — 24 с. ■

Получено 13.09.21

© Е. В. Степанова, В. Г. Максимов,
Ю. А. Ивахненко, 2022 г.