

УДК 677.523

А.А. Шавнев¹, В.Г. Бабашов¹, Н.М. Варрик¹**НЕПРЕРЫВНЫЕ ВОЛОКНА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (обзор)**

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34

Приведен обзор производимых в настоящее время непрерывных волокон на основе оксида алюминия, технологий их получения, основных производителей и возможностей применения. Керамические волокна являются относительно новым видом волокон и представляют особый интерес при создании перспективных композиционных материалов. Показано, что на современном этапе развития технологий разработано большое количество поликристаллических оксидных волокон как для огнеупорной изоляции, так и для армирования композитов.

Ключевые слова: непрерывные оксидные волокна, оксид алюминия, муллит, высокотемпературная стойкость, композиционные материалы, золь-гель метод.

А.А. Shavnev¹, V.G. Babashov¹, N.M. Varrik¹**CONTINUOUS FIBERS BASED ON ALUMINA (review)**

The article provides an overview of the continuous alumina-based fibers currently produced as well as their production technologies, major manufacturers and applications. Ceramic fibers are relatively new species and are of particular interest at the modern stage of technology development, since their advantages make them promising in the creation of new types of composite materials. A large number of polycrystalline oxide fibers have been developed, both for refractory insulation and for reinforcing composites.

Keywords: continuous oxide fibers, alumina, mullite, high temperature resistant, composite materials., sol-gel method.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время волокнистые композиционные материалы (КМ) имеют огромное значение. Технологии создания перспективных КМ позволяют получать волокна из различных материалов, обеспечивая при этом для каждого конкретного их применения требуемый комплекс физико-химических свойств. Такие виды волокон, как полимерные, стеклянные, металлические, производятся серийно и используются для разработки целого ряда материалов [1–3]. Керамические волокна являются относительно новым видом волокон и на современном этапе развития технологий представляют особый интерес при создании новых видов КМ.

Категории существующих видов волокон представлены на рис. 1.

Теплоизоляционные материалы на основе оксидных волокон весьма привлекательны для применения в авиакосмической промышленности благодаря таким свойствам, как высокая термостойкость, химическая инертность, низкая удельная плотность. Оксидные волокна особенно подходят для использова-

ния в окислительных и коррозионных средах при повышенных температурах – в данном случае они имеют очевидное преимущество перед склонными к окислению неоксидными волокнами. Кроме того, из непрерывных волокон на основе оксида алюминия производят широкий спектр продукции, используемой для изготовления теплоизоляционных изделий (нити, ленты, шнуры, ткани, оплетки, огнезащитные экраны). Следует также отметить, что непрерывные оксидные волокна служат армирующим наполнителем при производстве керамических КМ конструкционного назначения для эксплуатации при температурах до 1200 °С и металлических КМ (электрические кабели).

Оксидные керамические волокна получили свой импульс развития после разработки золь-гель метода для изготовления керамики. В 1960-х гг. было предложено получать полимерные предкерамические растворы, позволяющие при низких температурах формовать сырые заготовки по золь-гель технологии с последующим превращением их в процессе нагрева в неорганические оксиды.

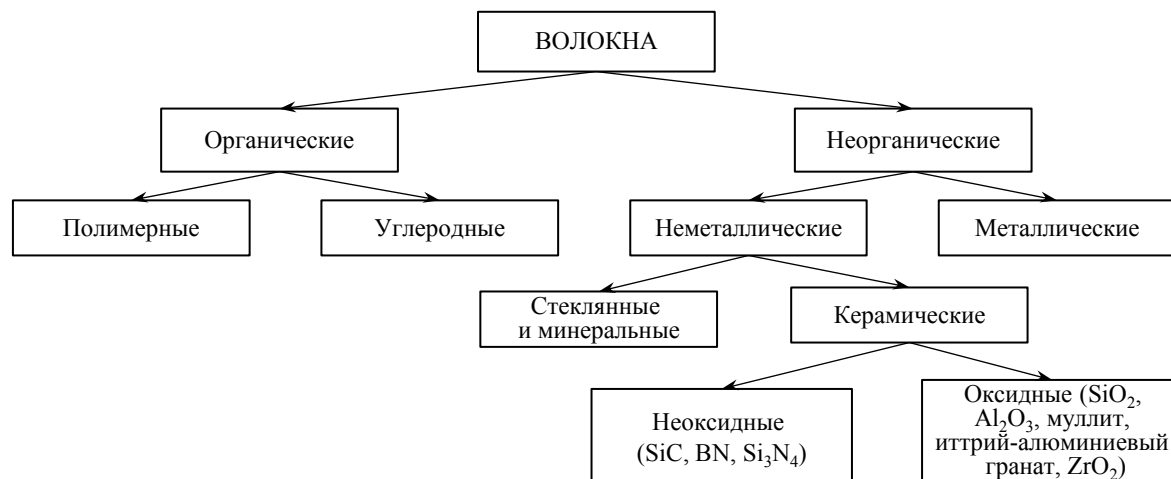


Рис. 1. Виды промышленно производимых волокон

Данная технология позволила исключить процесс производства керамики из расплавов, требующий нагревов до очень высоких температур, и обеспечить формование геля при комнатной температуре в виде монолитов, пленок, волокон и мелкодисперсных частиц.

В данной статье представлен обзор методов получения и перспектив применения непрерывных волокон на основе оксида алюминия.

Производство непрерывных волокон на основе оксида алюминия

Технология получения непрерывных волокон на основе оксида алюминия включает следующие стадии: приготовление золя на основе водных растворов прекурсоров материала волокна с добавлением органических полимеров; превращение золя в прядомый гель путем упаривания; формование из него гелированных волокон; сушку и высокотемпературный обжиг, в процессе которого сырые волокна освобождаются от органических компонентов и приобретают поликристаллическую оксидную структуру.

Золь-гель метод позволяет, во-первых, получать керамические волокна не из расплава (как стеклянные или минеральные волокна), а из раствора при комнатной температуре, что упрощает технологический процесс и не требует специального оборудования. Во-вторых, данный метод дает возможность производить оксидные волокна с высоким содержанием оксида алюминия, что невозможно по расплавной технологии.

Первые запатентованные решения по получению непрерывных оксидных волокон опубликованы в 1960-х гг. компаниями Horizons Incorporated, Babcock & Wilcox, Union Carbide Corporation, Minnesota Mining and Manufacturing Company (США) [4–9]. Позже

компания Minnesota Mining and Manufacturing (3М) наладила промышленный выпуск этих волокон и в настоящее время является крупнейшим их производителем. Волокна содержат оксид алюминия и некоторые добавки – оксид кремния и оксид бора.

Волокнообразующие растворы содержат прекурсоры оксида алюминия, которые вводят в виде водных растворов солей алюминия. Оксид кремния добавляют в волокнообразующий раствор чаще всего в виде силиказоля. В качестве органического полимера, обеспечивающего необходимую для достижения прядомости вязкость раствора, используют, как правило, водные растворы поливинилового спирта, полиэтиленоксида, полиэтиленгликоля или другие полимерные композиции. Приготовленный золь нагревают под вакуумом, концентрируя его до вязкости, обеспечивающей вытягивание волокна. Затем через многоустьевые фильеры формуют сырые волокна, которые подвергают сушке и высокотемпературной обработке (обжигу). При термообработке в процессе нагрева происходят осаждение гидроксидов алюминия и разложение органики с выделением летучих соединений, в результате чего наблюдается усадка волокна и возможно образование пор. Для получения бездефектных волокон необходимо обеспечить режим нагрева, исключая слишком интенсивное удаление летучих соединений, приводящее к образованию пустот. Оксид алюминия кристаллизуется в нескольких модификациях, наиболее устойчивой из которых является α -фаза (корунд). При обжиге сырых волокон происходит образование переходных фаз оксида алюминия – в основном γ - и δ -фаз, которые при достаточно высокой температуре все превращаются в α -фазу. Переходные фазы оксида алюминия с размером зерна от 10 до 100 нм возникают

Керамические волокна Nextel различных марок и их свойства [11]

Состав и свойства	Значения свойств для волокон марок			
	Nextel 312	Nextel 440	Nextel 610	Nextel 720
Состав, % (по массе)	62,5 Al ₂ O ₃ ; 24,5 SiO ₂ ; 13 B ₂ O ₃	70 Al ₂ O ₃ ; 28 SiO ₂ ; 2 B ₂ O ₃	>99 Al ₂ O ₃	85 Al ₂ O ₃ ; 15 SiO ₂
Прочность (база испытания 24,5 мм), МПа	1700	2000	3100	2100
Плотность, г/см ³	2,70	3,05	3,90	3,40

в диапазоне температур от 400 до 1000 °С. При температуре >1000 °С образуются зерна α-оксида алюминия, которые начинают быстро расти до микронных размеров. Чрезмерный рост зерна приводит к снижению механической прочности и может вызвать разрушение волокна. Для получения волокон оксида алюминия приемлемой прочности необходимо ограничивать образование пористости и рост зерна [10]. Введение добавок других оксидов препятствует росту зерна за счет возникновения дополнительных центров кристаллизации. Добавки можно вводить как в виде водорастворимых прекурсоров, так и в виде наночастиц оксидов металлов.

В настоящее время получают волокна из чистого оксида алюминия, содержащие >99% (по массе) Al₂O₃, и волокна, содержащие основную долю оксида алюминия и до 40% (по массе) оксида кремния, а также волокна могут включать добавки оксидов циркония, бора, щелочных и щелочноземельных металлов. Следует отметить, что волокна, содержащие оксид алюминия и оксид кремния, могут иметь как кристаллическую фазу муллита, представляющего собой соединение 3Al₂O₃·2SiO₂, так и промежуточные фазы оксида алюминия и аморфный оксид кремния – в зависимости от режима высокотемпературной обработки волокон.

Первые непрерывные волокна оксида алюминия марки Nextel 312 появились на рынке волокон в 1974 г. от компании 3М и содержали, % (по массе): 62,5 Al₂O₃, 24,5 SiO₂ и 13 B₂O₃. Структура этого волокна в основном аморфная, а температура эксплуатации не превышает 1000 °С из-за выделения летучего оксида бора. Золь-гель метод, используемый для изготовления волокон марки Nextel 312, модифицировали для получения волокон марки Nextel 440, в которых содержание оксида бора снижено для повышения термостойкости. Волокно марки Nextel 440 состоит из наноразмерных зерен γ-Al₂O₃ и SiO₂ в аморфной фазе. Данную марку волокна использовали для получения керамического композиционного материала с матрицей из

муллита на рабочие температуры >1200 °С. Волокно марки Nextel 720 состоит из агрегатов муллитовых зерен с внедренными в них зернами α-Al₂O₃, благодаря чему скорость ползучести этого волокна минимальна по сравнению с остальными марками и составляет 7·10⁻⁸ с⁻¹ при нагрузке 1 ГПа при температуре 1200 °С. Но волокно оказалось чувствительно к щелочным загрязнениям при температуре 1100 °С, поскольку за счет объединения щелочных примесей и SiO₂, входящего в муллитовую фазу, образуется низкоплавкая фаза, позволяющая ионам алюминия быстро диффундировать от муллита к фазе Al₂O₃, что ускоряет рост зерна и снижает прочность.

Состав и свойства серийно выпускаемых волокон Nextel приведены в таблице.

Из указанных марок волокна компания 3М производит ровинг, крученые нити и ткани, применяемые для изготовления теплозащитных материалов (рис. 2). Кроме того, компания разработала марку волокна на основе оксида алюминия с добавками оксида циркония – Nextel 650, однако в серийное производство она, видимо, не была внедрена.



Рис. 2. Продукция компании Minnesota Mining and Manufacturing (3М) из волокон Nextel [11]

Компания Du Pont также получила охранные документы на методы изготовления непрерывного волокна на основе оксида алюминия [12–14]. В частности, разработано непрерывное волокно α-Al₂O₃ (марка FP),

получаемое путем вытягивания волокна из шликера на основе водной суспензии частиц α - Al_2O_3 и солей алюминия [12]. Волокно оказалось очень хрупким, поэтому были предприняты попытки повысить его прочность путем введения второй фазы – оксидов циркония и гафния, которые препятствовали бы росту зерна α -фазы оксида алюминия и стабилизировали структуру волокна при температурах $>1000^\circ\text{C}$ [13, 14]. Однако ни один из видов волокна в производство не внедрен. Волокно компании Du Pont марки PRD-166 содержало 20% (по массе) ZrO_2 и 80% (по массе) Al_2O_3 , имело диаметр 20 мкм и, как следствие, низкие пластичные свойства. Волокно марки Nextel 650 содержало 10% (по массе) ZrO_2 и 90% (по массе) Al_2O_3 и имело диаметр 10–12 мкм. В обоих случаях оксид циркония стабилизировали добавками оксида иттрия.

Французские исследователи провели испытания этого вида волокна и выяснили: хотя волокно марки Nextel 650 обладает химической стойкостью до температуры 1200°C , однако проявляет чувствительность к воздействию щелочи, что выражается в аномальном росте зерна оксида алюминия в поверхностных зонах. Свойства ползучести волокна марки Nextel 650 оказались выше, чем у волокна марки Nextel 610 из чистого оксида алюминия, однако они все-таки уступают свойствам муллитового волокна марки Nextel 720 [15].

В конце 1970-х гг. компания Sumitomo Chemicals (Япония) разработала непрерывное волокно оксида алюминия марки Altex [16, 17], содержащее 15% (по массе) аморфного SiO_2 , которое предназначалось для упрочнения алюминиевых сплавов. Данное волокно сохраняло свои свойства до температуры 900°C , но теряло их при более высоких температурах [18, 19]. В настоящее время компания Sumitomo волокно марки Altex не производит.

Компания Mitsui Mining (Япония) получила волокно марки Almax, по составу и размеру зерна подобное волокну марок FP и Nextel 610 [20]. Благодаря малому диаметру (не превышающему 10 мкм) волокно марки Almax имело повышенную гибкость – его можно ткать [21]. Но склонность к росту зерна и ползучести ограничили температуру применения данного волокна до температуры 1100°C .

С 1992 г. выпуск непрерывного волокна на основе оксида алюминия начала еще одна японская компания – Nitivu, серийно производящая также нити марки Vinylon на основе поливинилового спирта. Волокно марки ALF от компании Nitivu состоит из 72% (по

массе) Al_2O_3 и 28% (по массе) SiO_2 , имеет диаметр 7 мкм и содержит кристаллические зерна γ - Al_2O_3 и аморфный оксид кремния. Компания производит из этого волокна нити, шнуры, ленты и ткани [22].

Аналогичную продукцию выпускает нидерландская компания Hiltex – крупный производитель термостойкого технического текстиля. Компания производит непрерывные волокна с различным соотношением оксида алюминия и оксида кремния диаметром 7–10 мкм, а также нити, ткани и теплозащитные изделия из них [23].

В начале 2000-х гг. в Институте химического текстиля и химических волокон (Institut für Textilchemie und Chemiefasern, Германия) разработан метод получения волокна на основе оксида алюминия. В 2013 г. немецкая компания CeraFib GmbH начала выпуск оксидного волокна двух марок: Cerafib 75 с муллитовым составом (75% (по массе) Al_2O_3 и 25% (по массе) SiO_2) и Cerafib 99 с корундовым составом (99% (по массе) Al_2O_3) [24]. Кроме того, отмечены публикации немецких материаловедов о новых разработках по получению волокна оксида алюминия, упрочненного оксидом циркония. В частности, сообщается о производстве непрерывного волокна состава 85% (по массе) Al_2O_3 –15% (по массе) ZrO_2 золь-гель методом из волокнообразующего раствора, содержащего гидроксид алюминия и оксихлорид циркония в качестве прекурсоров керамических оксидов, поливинилпирролидон в качестве волокнообразующего полимера и небольшое количество нанопорошка корунда (~2% (по массе)) с размером частиц 130 нм в качестве затравок центров кристаллизации для ограничения роста [25].

В последние два десятилетия непрерывные оксидные волокна разрабатывали и в Китае [26–31]. В научно-технической литературе отмечены охраняемые документы на непрерывное волокно на основе оксида алюминия. В одном из вариантов предложено в волокна на основе оксида алюминия вводить усы муллита в качестве упрочняющей фазы [29]. При получении такого волокна в качестве прекурсоров используют полимеризованный хлорид алюминия и силиказоль, в качестве волокнообразующего полимера – поливиниловый спирт, а в качестве второй фазы в раствор добавляют усы муллита. Волокно, исследуемое методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлено на рис. 3. Выявлено, что усы муллита располагаются соосно волокну, после обжига при температурах 1200 – 1400°C волокно имеет плотную структуру и повышенные механические свойства.

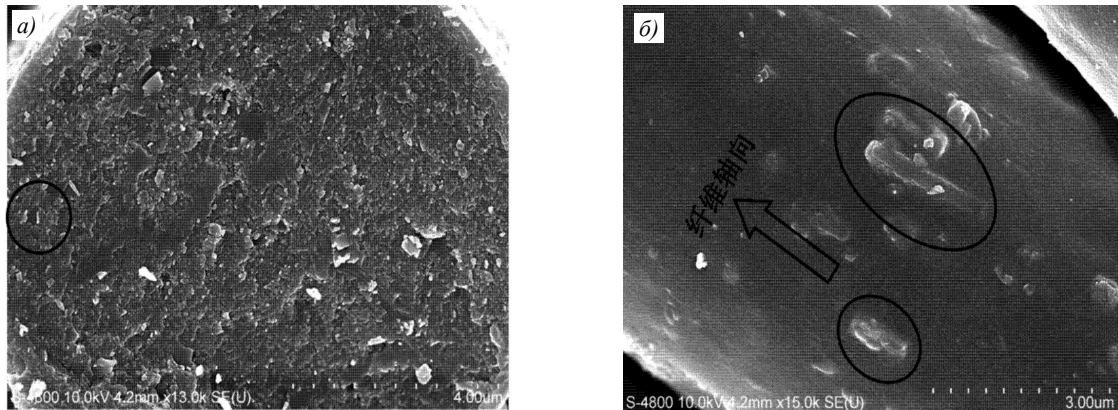


Рис. 3. Микрофотографии (СЭМ) волокна на основе оксида алюминия [29]:
a – микроструктура поперечного сечения (включает зерна оксида алюминия и усы муллита);
б – поверхность (отмечены усы муллита; стрелкой обозначено направление формования)

В Tsinghua University (Пекин, Китай) получили муллитовое волокно с добавками оксида циркония. В качестве прекурсоров использовали изопророксид алюминия, нитрат алюминия, тетраэтил ортосиликат (ТЭОС) и ацетат циркония. Волокна, содержащие добавку 1% (по массе) ZrO_2 , показали самую высокую термостабильность, а скорость роста зерна в диапазоне температур от 1100 до 1300 °С составила 11%, что вдвое меньше скорости роста зерна чисто муллитовых волокон [31]. В Central South University (Чанша, Китай) получили непрерывные волокна муллита с добавками оксида бора. Для изготовления волокнообразующего раствора в виде монофазного золя использовали ацетат алюминия и ТЭОС. Полученные волокна имели состав, аналогичный составу волокон марки Nextel 312, мелкозернистую структуру и повышенную термостабильность [32].

Представленные в настоящее время на рынке оксидные волокна можно разделить на две категории – алюмосиликатные волокна и кристаллические волокна муллита и $\alpha-Al_2O_3$. К первой категории относятся волокна марок Nextel 312, Nextel 440, Nitivy, Hiltex. Они, как правило, содержат переходные фазы оксида алюминия и аморфный оксид кремния, обладают низкими плотностью, температурным коэффициентом линейного расширения и модулем упругости, что позволяет использовать их в качестве текстильных нитей и изделий из них. Температуры эксплуатации данных волокон не превышают 1100–1300 °С – в зависимости от фазового состава и количества оксида бора.

Волокна второй категории – марок Nextel 610, Nextel 720, Cerafib 75, Cerafib 99 – благодаря кристаллической термостабильной фазе муллита или $\alpha-Al_2O_3$ обладают высокими твердостью, жесткостью, термостойкостью и химической стойкостью. Поэтому их можно

использовать в качестве армирующих компонентов композиционных материалов.

В России в настоящее время серийное производство непрерывных волокон оксида алюминия отсутствует. Эксперименты по разработке непрерывного волокна на основе оксида алюминия проводятся во ФГУП «ВИАМ» [33–38]. Золь-гель методом получены образцы волокон диаметром 10–12 мкм состава 85% (по массе) Al_2O_3 –15% (по массе) SiO_2 на установке для производства непрерывного волокна путем экструзии через многокапиллярную фильеру (рис. 4). Из полученных многофиламентных нитей изготовлены комбинированные трощено-крученые нити с использованием сопутствующей капроновой нити, обеспечивающей технологическую прочность получаемого продукта. Работы по совершенствованию технологии получения волокна с воспроизводимыми свойствами и повышению его стойкости к высокотемпературной ползучести продолжаются.



Рис. 4. Формование сырого волокна методом экструзии через многокапиллярную фильеру [33]

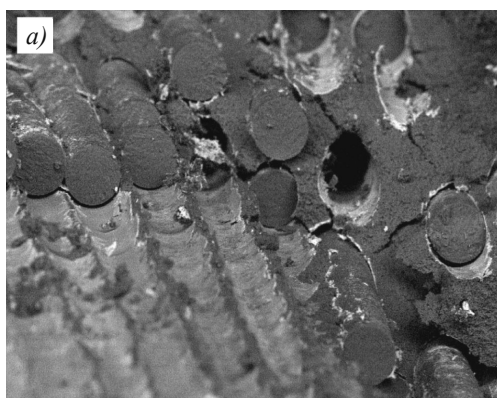
Применение волокон на основе оксида алюминия

Непрерывные оксидные волокна широко применяются в качестве теплоизоляции, где не требуется выдерживать механические нагрузки. В последние годы их стали использовать для получения композиционных материалов с металлическими и керамическими матрицами. Так, волокна марки Nextel 610 применяются для получения композитных алюмоматричных кабелей высоковольтных линий электропередач (рис. 5). Такие кабели имеют низкую плотность (по сравнению с металлическими), высокие прочность и термостойкость и производятся промышленно.



Рис. 5. Упрочненные волокнами марки Nextel 610 алюминиевые провода для ЛЭП [39]

Композиционный материал с керамической матрицей, армированной непрерывными оксидными волокнами, используется в качестве высокотемпературной теплозащиты авиационного применения, а также в качестве износостойкого покрытия на теплоизоляционных волокнистых плитках при изготовлении теплозащитных систем летательных аппаратов.



Выявлено, что хрупкие керамики могут быть достаточно устойчивы к разрушению при объединении их в упрочненные волокнами композиты. На протяжении 30 лет инициировано проведение множества экспериментов. Повышение стойкости композиционного материала к разрушению достигается за счет отклонения матричных трещин на границе «волокно/матрица». Материал такого типа разрушается не одновременно, а постепенно, так как даже в местах разрушения матрицы волокна продолжают нести нагрузку еще какое-то время.

В результате проведения большого количества экспериментов разработан ряд керамических композиционных материалов с алюмосиликатными матрицами, армированными непрерывными волокнами. Непрерывные волокна могут использоваться как в виде намотки, так и в виде тканых материалов, а также иметь защитные покрытия. В качестве покрытий применяют монациты (LaPO_4), шеелиты (CaWO_4), фосфорсодержащие покрытия (YPO_4 , NdPO_4 , AlPO_4). Американская компания COI Ceramics серийно производит материалы, содержащие алюмосиликатную матрицу, армированную волокнистыми материалами марок Nextel, AS-N312, AS-N610, AS-N720 [40].

Кроме того, их рассматривают как потенциальные высокотермостойкие теплозащитные материалы для двигателей. Исследования в этой области активно продолжаются. В частности, проводятся эксперименты по созданию новых композиционных материалов на основе разных вариантов матриц, армированных непрерывными волокнами (как оксидными, так и неоксидными), имеющими защитные антиокислительные покрытия [41].

На рис. 6 видно, что при изломе образцов композиционных оксид-оксидных материалов происходит отклонение трещины около поверхности волокна. В результате волокно вытягивается из матрицы и происходит

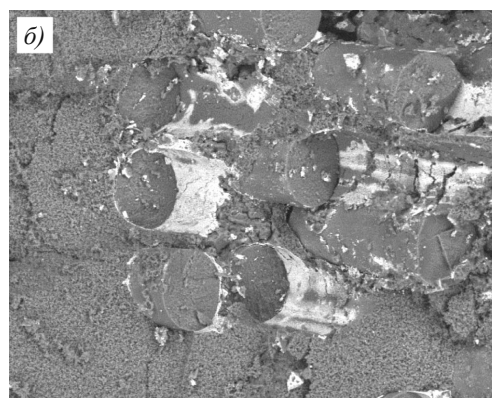


Рис. 6. Поверхность излома волокнистых оксидных керамических композиционных материалов «волокно/покрытие/матрица»:

- а – «волокно марки Nextel 720/монацитовое покрытие/алюмосиликатная матрица»;
- б – «волокно марки Nextel 610/шеелитовое покрытие/матрица оксида алюминия» [41]

не хрупкое одномоментное, а вязкое постепенное разрушение материала. Как указывают авторы работы [41], выбор монацитового покрытия оказался удачным для композиционных материалов такого типа, так как оно не взаимодействует ни с оксидным волокном, ни с матрицей, имеет слабую связь с волокном, показывая благоприятный механизм разрушения. Кроме того, монацит сочетает такие свойства, как низкий предел текучести и трещиностойкость, что открывает новые возможности для его использования.

Высокую стойкость к разрушению показал композиционный материал «волокно марки Nextel 720/покрытие NdPO_4 /муллитовая матрица». Керамический композиционный материал проработал без разрушения 300 циклов при термоциклировании от 20 до 1150 °С, имел прочность при изгибе 235 МПа при комнатной температуре и 224 МПа при температуре 1300 °С [42].

Заключения

Анализ научно-технической литературы показал, что в настоящее время непрерывные волокна на основе оксида алюминия разработаны и производятся в нескольких странах

мира. Наиболее крупными производителями являются США, Япония и Германия. Керамические волокна активно используются для работы при высоких температурах в качестве тепло- и огнезащитных занавесов, шнуров, оплеток, тканей и рукавов. Они находят применение также для изготовления керамических и металлических композиционных материалов. Разработано большое количество поликристаллических оксидных волокон как для огнеупорной изоляции, так и для армирования композитов. Однако при температурах >1000 °С происходит снижение их прочности и сопротивления ползучести, поэтому КМ, армированные оксидными волокнами, в настоящее время не могут обладать максимальными прочностными свойствами. В результате попытки специалистов повысить высокотемпературную прочность и стойкость оксидных волокон к ползучести продолжаются. Материаловеды стремятся повысить их механические свойства путем поиска новых композиций керамики и совершенствования технологий их получения, обеспечивающих изготовление волокна с равномерной мелкозернистой структурой и малым диаметром.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // *Тенденции и ориентиры инновационного развития России*. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
4. Inorganic fibers and method of preparation: pat. US3082099A; filed 26.02.60; publ. 19.03.63.
5. Preparation of inorganic oxide monofilaments: pat. US3311689A; filed 17.01.63; publ. 28.03.68.
6. High temperature alumina-silica fibers and method of manufacture: pat. US3503765A; filed 15.02.68; publ. 31.03.70.
7. Process for producing metal oxide fibers, textiles and shapes: pat. US3385915A; filed 02.09.66; publ. 28.05.68.
8. Method of firing dry spun refractory oxide fibers: pat. US3760049A; filed 01.03.71; publ. 18.09.73.
9. Non-frangible alumina-silica fibers: pat. US4047965A; filed 04.05.76; publ. 13.09.77.
10. Bunsell A.R., Berger M.X. Fine diameter ceramic fibres // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20. P. 2249–2260.
11. Каталог продукции компании 3M. URL: https://www.3m.com/3M/en_US/company-us/all-3m-products/?N=5002385+5581327+8710684+8711017+8735201+8736194+8745513+3294857497&rt=r3 (дата обращения: 18.09.2020).
12. Alumina fiber: pat. US3808015A; filed 12.05.72; publ. 30.04.74.
13. Zirconia modified alumina fiber: pat. US4753904A; filed 20.08.86; publ. 28.06.88.
14. Hafnia modified alumina fiber: pat. US 4921819A; filed 24.09.87; publ. 01.05.90.
15. Poulon-Quintin A., Berger M.H., Bunsell A.R. Mechanical and microstructural characterisation of Nextel 650 alumina–zirconia fibres // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24. No. 9. P. 2769–2783.
16. Process for producing alumina fiber or alumina-silica fiber: pat. US4101615A; filed 20.08.75; publ. 18.07.87.
17. Process for producing alumina-based fiber: pat. US5002750A; filed 19.09.89; publ. 26.03.91.
18. Composite material comprising reinforced aluminum or aluminum-based alloy: pat. US4152149A; filed 25.01.77; publ. 01.05.79.

19. Beffort O., Long S., Diener M. Fatigue behavior of unidirectionally continuous Altex-fibre reinforced aluminum based composites // 12th International Conference on Composite Materials (Paris, France, July 5–9, 1999). URL: <https://iccm-central.org/Proceedings/ICCM12proceedings/site/papers/pap738.pdf> (дата обращения: 18.09.2020).
20. Continuous process for producing long α -alumina fibers: pat. US4812271A; filed 04.09.87; publ. 14.03.89.
21. Woven fabric high-purity alumina continuous filament, high-purity alumina filament for production thereof, and processes for production of woven fabric and continuous filament: pat. US5145734A; filed 08.06.90; publ. 08.09.92.
22. About Nitivy ALF. URL: <https://www.nitivy.co.jp/en/products/alf/index.html> (дата обращения: 22.09.2020).
23. ALF Fabric also known as Alumina Fiber. URL: <https://www.hiltex.com/en/products/alf-fabric.html> (дата обращения: 24.09.2020).
24. Каталог продукции компании Cerafib GmbH (Германия). URL: <https://www.cerafib.de/leere-seite> (дата обращения: 22.09.2020).
25. Pfeifer S., Demirci P., Duran R. et al. Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials // Journal of the European Ceramic Society. 2016. Vol. 36. P. 725–731.
26. Zhang H., Hang Y., Qin Y. et al. Synthesis and characterization of sol-gel derived continuous spinning alumina based fibers with silica nano-powders // Journal of the European Ceramic Society. 2014. Vol. 34. P. 465–473.
27. Preparation process of multi-element composite alumina-based continuous fibers: pat. CN102070326B; filed 30.11.10; publ. 25.05.11.
28. Method for preparing alumina-based continuous fibers by using SiO₂ nano powder raw material: pat. CN102351516A; filed 06.07.11; publ. 15.02.12.
29. Preparation method of alumina-based continuous long fiber containing mullite whisker second phase: pat. CN102978745B; filed 28.11.12; publ. 20.03.13.
30. Preparation method of aluminum oxide ceramic continuous fiber: pat. CN102965764B; filed 13.11.12; publ. 13.03.13.
31. Wang W., Weng D., Wu X. Preparation and thermal stability of zirconia-doped mullite fibers via sol-gel method // Progress in Natural Science: Materials International. 2011. Vol. 21. P. 117–121.
32. Song X., Gao Y., Liu Q. et al. Thermally stable boron-containing mullite fibers derived from a monophasic mullite sol // Ceramic International. 2019. Vol. 45. No. 1. P. 1171–1178.
33. Зимичев А.М., Сумин А.В., Варрик Н.М. Исследование процесса экструзии непрерывных тугоплавких волокон // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №1 (49). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-6-6.
34. Истомина А.В., Колышев С.Г. Электростатический метод формирования ультратонких волокон тугоплавких оксидов // Авиационные материалы и технологии. 2019. №2 (55). С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-40-46.
35. Степанова Е.В., Зимичев А.М. Теплоизоляционный материал для шнуров из волокон тугоплавких оксидов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. №2 (86). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-72-80.
36. Ивахненко Ю.А., Баруздин Д.В., Варрик Н.М., Максимов В.Г. Высокотемпературные волокнистые уплотнительные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 272–289. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-272-289.
37. Зимичев А.М., Варрик Н.М. Термогравиметрические исследования нитей на основе оксида алюминия // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-6-6.
38. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия: пат. 2212388 Рос. Федерация. №2001130964/03; заявл. 19.11.01; опубл. 20.09.03.
39. Wilson D. Continuous oxide fibers // Handbook of properties textile and technical fibers. 2nd ed. Elsevier, 2018. P. 903–927.
40. Oxide Ceramic Matrix Composites COI Ceramics (CIIA). URL: <http://www.coiceramics.com/oxidepg.html> (дата обращения: 25.09.2020).
41. Kerans R.J., Hay R.S., Parthasarathy T.A., Cinibulk M.K. Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites // Journal of the American Ceramic Society. 2002. Vol. 85. No. 11. P. 2599–2632.
42. Kaya C., Butlera E.G., Selcuk A. et al. Mullite (Nextel™ 720) fibre-reinforced mullite matrix composites exhibiting favourable thermomechanical properties // Journal of the European Ceramic Society. 2002. Vol. 22. P. 2333–2342.