

Б.В. Щетанов¹, Ю.А. Балинова¹, Г.Ю. Люлюкина¹, Е.П. Соловьева¹

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕПРЕРЫВНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН α -Al₂O₃

Рассмотрены структура и свойства волокон с содержанием оксида алюминия >99,5% (по массе), получаемых по золь-гель технологии из неорганических прекурсоров. Исследованы структура и фазовый состав непрерывных волокон, показано их влияние на прочность. Приведены свойства непрерывных волокон, основной фазой которых является α -Al₂O₃.

Ключевые слова: структура, непрерывные поликристаллические волокна, прекурсоры, Al₂O₃, прочность.

B.V. Schetanov, Yu.A. Balinova, G.Yu. Lyulyukina, E.P. Solovyeva

STRUCTURE AND PROPERTIES OF α -Al₂O₃ CONTINUOUS POLYCRYSTALLINE FIBERS

The structure and properties of fibers with the content of more than 99,5% Al₂O₃ (by weight), produced according to the sol-gel technology with the use of nonorganic precursors were considered in the present paper. In this care the structure and phase composition of the above-men-tioned fibers were studied along with their effect upon the strength. The properties of continuous fibers, the basic phase of which was α -Al₂O₃ are given in the paper.

Keywords: structure, continuous polycrystalline fibers, precursors, Al₂O₃, strength.

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

Одной из задач современного авиационного материаловедения является разработка композиционных материалов с широким диапазоном свойств. Применение поликристаллических волокон α -Al₂O₃ в качестве армирующего наполнителя открывает перспективы создания легких керамических материалов для производства прочных, износостойких и стойких к коррозии, окислению и термическому удару керамических композиционных материалов для изделий авиационной и космической техники. Применение волокон α -Al₂O₃ для армирования металлических матриц в перспективе позволит повысить рабочую температуру конструкционных материалов, таких как алюминий – на 200°С, а также заметно повысить их эксплуатационные характеристики [1–3].

Для получения непрерывных поликристаллических волокон оксида алюминия используют золь-гель метод – технологию получения материала требуемого состава водных растворов прекурсоров материала волокна с добавлением или без добавления органических полимеров с последующим превращением его в гель, формование из него гель-волокон, которые после сушки и термообработки приобретают поликристаллическую оксидную структуру [4].

Первые волокна, полученные с использованием этого метода, были разработаны в 60-х годах прошлого столетия [5]. В конце 90-х годов компания «Minnesota Mining and Manufacturing (3M)» наладила промышленный выпуск волокон Nextel 610 с содер-

жанием оксида алюминия более >99% (по массе) и в настоящее время является крупнейшим производителем Al_2O_3 -волокон.

На основе непрерывных оксидных волокон получают большой спектр высокотемпературных теплоизоляционных и теплозащитных материалов, композиционных материалов: композиты с металлическими и керамическими матрицами, в том числе волокнистыми, позволяющие улучшать свойства существующих материалов.

Для получения непрерывных поликристаллических волокон оксида алюминия были опробованы несколько формовочных композиций на основе неорганических солей алюминия и алюмозоля в различных массовых соотношениях. Гель-волокна получали методом «сухого формования» экструзией через капилляр монофильеры, волокнообразующие свойства формовочного раствора оценивали по времени безобрывного формования. Поликристаллические волокна получали путем термообработки гель-волокон при температурах 900–1300°C.

Прочность волокон измерялась методом «рамки» на разрывной машине INSTRON 5965. Морфологию поверхности волокон исследовали на сканирующем электронном микроскопе S 405 при ускоряющем напряжении 10 кВ, тонкую структуру исследовали на просвечивающем электронном микроскопе H-800 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Рентгенофазовый анализ образцов волокон проводился на рентгеновском дифрактометре Jeoul, излучение $Cu K_\alpha$. Исследование термических превращений осуществлялось методом синхронного термического анализа на приборе Netch STA449F1A-0053-M в интервале температур 25–1300°C.

Исследование морфологии поверхности, кристаллической структуры и свойств волокон, полученных из прекурсоров, способных в формовочном растворе образовывать пространственную молекулярную «сетку» (например, формовочные растворы на основе алюмозолей), показало, что структура получаемых волокон является крайне дефектной. Поры, присутствующие в волокнах в большом количестве, являются «наследием» структуры раствора (рис. 1, *а*). Помимо этого, пространственная структура формовочного раствора является причиной возникновения напряжений в волокнах при их формовании, о чем свидетельствует деформация торцов волокон (рис. 1, *б*). Высокая гигроскопичность геля, полученного из алюмозолей, приводит к слипанию гель-волокон при их намотке на приемно-намоточное устройство и, как следствие, образованию поверхностных дефектов. Как результат – волокна, полученные из таких формовочных растворов, имеют крайне низкую прочность (<400 МПа).

Из формовочных растворов на основе неорганических прекурсоров различного состава (при условии незначительного структурообразования в формовочном растворе) были получены непрерывные поликристаллические волокна со средней прочностью 1200 МПа при прочности на отдельных волокнах – до 1800 МПа. При полном отсутствии пространственной структуры, полученные волокна имели более высокие прочностные характеристики: средняя прочность составила 1500 МПа, прочность на отдельных волокнах превышала 3200 МПа. Температура термообработки в обоих случаях составляла 900°C, средний диаметр волокон равнялся 9–11 мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой волокон является $\delta-Al_2O_3$. При исследовании тонкой структуры волокон установлено, что волокна с прочностью 1200 МПа (рис. 2, *а*) имеют размер зерна и пористость выше, чем волокна с прочностью 1500 МПа (рис. 2, *б*), что обуславливает меньшее значение их прочности. Однако структура волокон в обоих случаях довольно рыхлая, со значительным количеством пор, возникающих при удалении летучих компонентов из тела волокон.

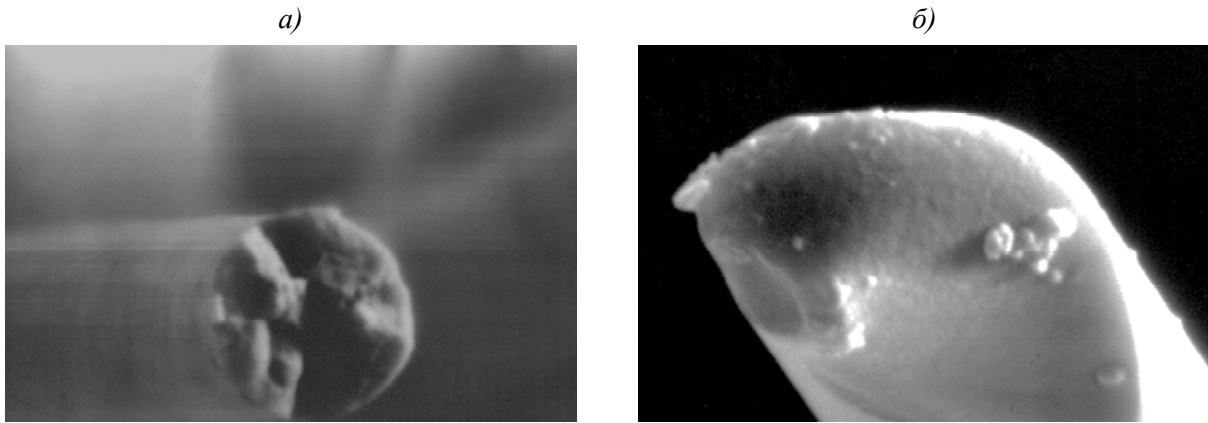


Рис. 1. Дефекты ($\times 4000$, СЭМ) торцевой поверхности волокон оксида алюминия после термообработки при 900 (а) и 700°C (б): а – пористость; б – деформация торца

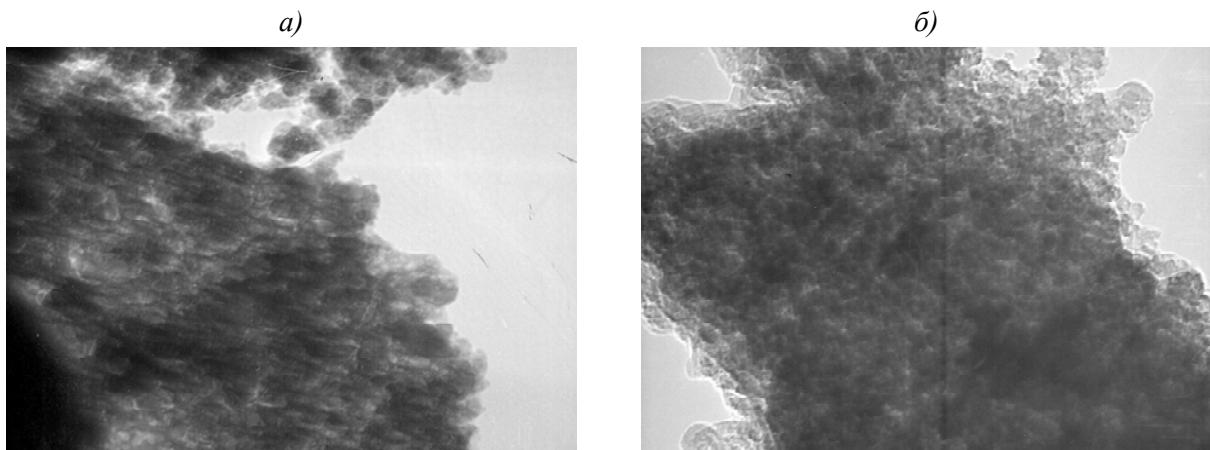


Рис. 2. Поликристаллическая структура (ПЭМ) волокон оксида алюминия с прочностью 1200 (а – $\times 100000$) и 1500 МПа (б – $\times 150000$) после термообработки при 900°C

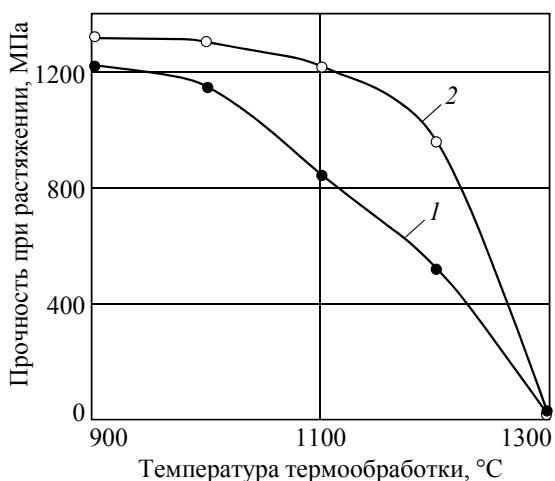


Рис. 3. Зависимость средней прочности волокон от температуры термообработки до (1) и после (2) оптимизации режимов

Установлено, что, кроме химического состава и структуры формовочных растворов, на прочность и фазовый состав поликристаллических волокон влияют температура термообработки и скорость ее подъема.

При термической обработке волокон до температуры 1100°C, которая соответствует формированию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходит падение прочности, достигающее для отдельных волокон 70%, и при дальнейшем увеличении температуры до 1300°C происходит полная деградация прочности волокон (рис. 3, кривая 1). Это явление связано с укрупнением зерен при фазовом переходе $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с последующей рекристаллизацией $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, приводящей к увеличению размеров кристаллитов.

В результате исследования процессов, протекающих в волокнах при температурах до 1300°C, методом синхронного термического анализа были скорректированы режимы термообработки волокон, что привело к изменению зависимости прочности от температуры (рис. 3, кривая 2). Более плавное падение прочности до оптимизации режимов связано с большей долей δ - Al_2O_3 в волокнах при тех же температурах, что и после проведения оптимизации. Более высокие значения прочности волокон, подвергнутых термообработке по оптимальному режиму, объясняются формированием более равномерной и мелкокристаллической структуры. Проведенные исследования позволили получить волокна, основной фазой которых является α - Al_2O_3 (рис. 4), со средней прочностью 1200 МПа при прочности на отдельных волокнах до 1500 МПа (рис. 5).

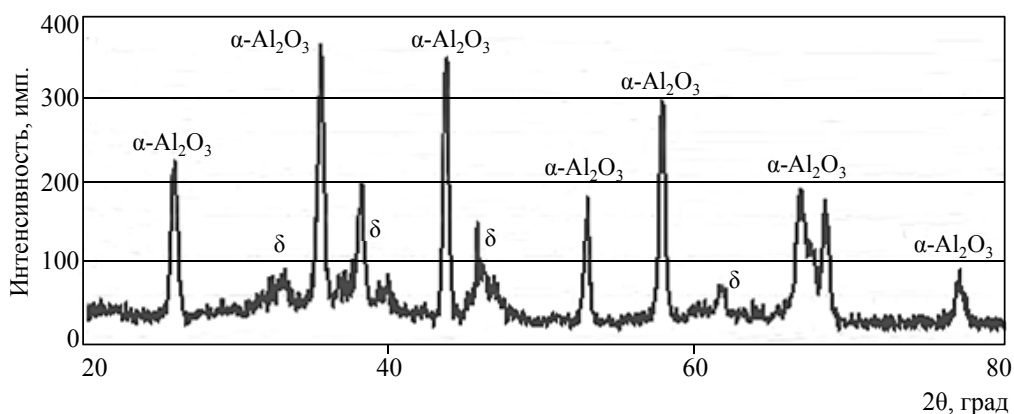


Рис. 4. Рентгенограмма волокон после термообработки при температуре 1100°C

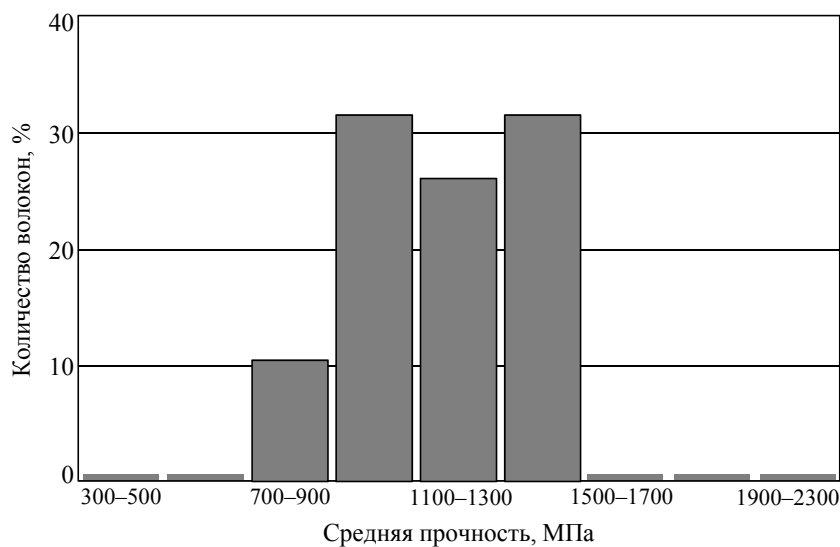


Рис. 5. Гистограмма распределения волокон по прочности внутри партии после термообработки при температуре 1100°C

Неравномерность поликристаллической структуры и наличие межзеренной пористости свидетельствуют о недостаточном совершенстве структуры получаемых волокон (рис. 6).

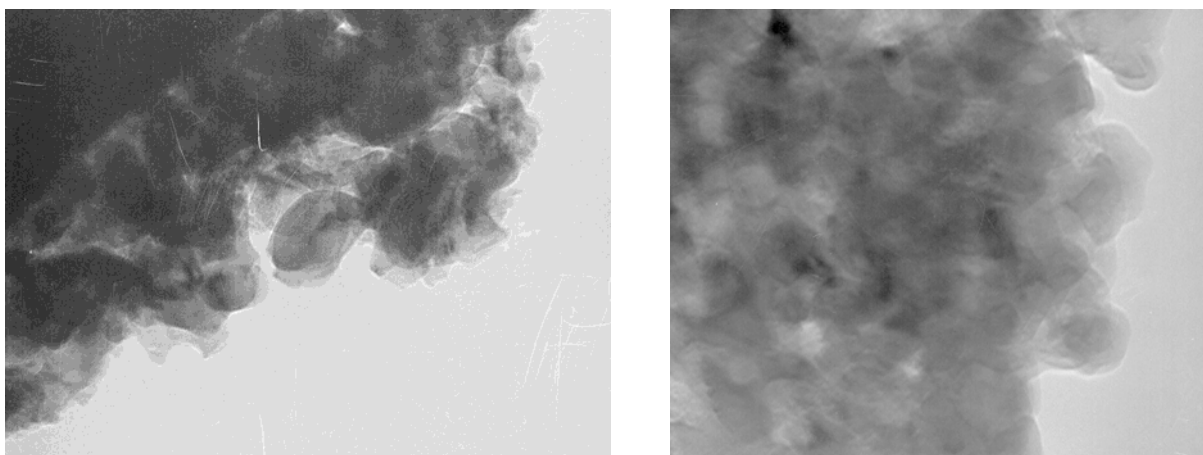


Рис. 6. Поликристаллическая структура волокон α - Al_2O_3 (ПЭМ)

На основе неорганических прекурсоров с применением органического волокнообразующего полимера возможно получение непрерывных поликристаллических волокон с содержанием оксида алюминия $>99,5\%$ (по массе) со средней прочностью 1200 МПа и рабочей температурой до 1100°C , для чего необходимо исключить пространственную структуру в формовочном растворе. Структура полученных поликристаллических волокон недостаточно совершенна, следовательно, существует перспектива повышения их прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Абузин Ю.А., Ивахненко Ю.А. Металлические и керамические композиционные материалы /В сб. материалов Международной науч.-практич. конф. «Современные технологии – ключевое звено в возрождении отечественного авиастроения». Казань. 2008. Т. 1. С. 181–188.
2. Schoberth A. Overview on continuous fibre reinforced light metals //Metallic Composites & Foams. 2001. MMC VIII. P. 35–38.
3. Metal Matrix Composites. /In: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering /Ed. Kainer K.U. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, KGaA. 2006. 330 p.
4. Каблов Е.Н., Щеглова Т.М. Механизм формирования стабилизированной структуры в высокотермостойких поликристаллических волокнах системы Al_2O_3 – SiO_2 , получаемых по золь-гель технологии /В сб. трудов Международной конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)». М. 2003. С. 194–196.
5. Wilson D.M., Visser L.R. High Performance Oxide Fibers for Metal and Ceramic Composites /In.: Processing of Fibers & Composites Conference (Italy). 2000. P. 31.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N., Shhetanov B.V., Abuzin Ju.A., Ivahnenko Ju.A. Metallicheskie i keramicheskie kompozicionnye materialy [Metal and ceramic composite materials] /V sb. materialov Mezhduнародной науч.-praktich. konf. «Sovremennye tehnologii – kljuchevoe zveno v vozrozhdenii otechestvennogo aviastroeniija». Kazan'. 2008. T. 1. S. 181–188.
2. Schoberth A. Overview on continuous fibre reinforced light metals //Metallic Composites & Foams. 2001. MMC VIII. P. 35–38.
3. Metal Matrix Composites. /In: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering /Ed. Kainer K.U. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, KGaA. 2006. 330 p.
4. Kablov E.N., Shheglola T.M. Mehanizm formirovaniija stabilizirovannoj struktury v vysokotermostojkih polikristallicheskih voloknah sistemy Al_2O_3 – SiO_2 , poluchaemyh po zol'-gel' tehnologij [The mechanism of formation of a highly heat-stabilized structures of polycrystalline

- fibers $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, obtained by the sol-gel process] /V sb. trudov Mezhdunarodnoj konf. «Teorija i praktika tehnologij proizvodstva izdelij iz kompozicionnyh materialov i novyh metallicheskih splavov (TPKMM)». M. 2003. S. 194–196.
5. Wilson D.M., Visser L.R. Hight Performance Oxide Fibers for Metal and Ceramic Composites /In.: Processing of Fibers & Composites Conference (Italy). 2000. P. 31.