

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«КОМПОЗИТ»

На правах рукописи

КНЯЗЕВ КИРИЛЛ АНДРЕЕВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ
КАРБОНИТРИДОКРЕМНИЕВЫХ ВОЛОКОН**

Специальность 2.6.7 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

Д.Т.Н.,

Тимофеев Анатолий Николаевич

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Керамические волокна и композиционные материалы на их основе ...	10
1.2 Способы получения керамических волокон.....	13
1.3 Способы получения основных прекурсоров карбонитридокремниевых волокон	25
1.4 Способы получения карбонитридокремниевых волокон.....	30
1.4.1 Получение карбонитридокремниевых волокон на основе поликарбосиланов.....	30
1.4.2 Получение карбонитридокремниевых волокон на основе полисилазанов	32
1.5 Математическая модель, описывающая формообразование расплава полимеров в поле силы тяжести	38
Выводы по первой главе	44
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	46
2.6 Полисилазаны	46
2.7 Методики проведения входного контроля полисилазана.....	47
2.7.1 Определение показателя текучести расплава.....	47
2.7.2 Определение степени отверждения исходного прекурсора и полимерного волокна.....	49
2.7.3 Термогравиметрический анализ.....	51
2.7.4 Методика определения вязкости расплава полисилазана.....	52
2.7.5 Методика определения физико-механических свойств волокон.....	54
2.7.6 Методика определения диаметра волокон.....	55
2.7.7 Методика определения элементного состава волокон	56
2.7.8 Оборудование, используемое при получении SiCN-волокон	57
Глава 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИСИЛАЗАНОВОГО ВОЛОКНА ИЗ ФИЛЬЕРЫ.....	58

Выводы по третьей главе.....	68
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ SiCN-ВОЛОКОН.....	69
4.1 Разработка и изготовление оборудования для формования волокон	69
4.2 Формование полимерных волокон	84
4.3 Отверждение полимерных волокон	93
4.4 Пиролиз отвержденных полимерных волокон	105
Выводы по четвертой главе	108
Глава 5. СВОЙСТВА ИЗГОТОВЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ SiCN-ВОЛОКОН... 	110
5.1 Элементный состав SiCN-волокон	110
5.2 Диаметр и прочность SiCN-волокон	112
5.3 Зависимость прочности SiCN-волокон от различных температур повторной термообработки	114
5.4 Зависимость прочности SiCN-волокон от основных технологических параметров	116
Выводы по пятой главе	120
ВЫВОДЫ	122
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Растущие требования к эксплуатационным характеристикам изделий энергетического машиностроения приводят к необходимости создания новых материалов, обладающих высокими механическими свойствами и работоспособных в условиях высоких температур и окислительных сред.

Особый интерес представляют металломатричные композиционные материалы (МКМ), состоящие из металлических матриц и неметаллических высокотемпературных керамических волокон. Изготовление из них различных деталей и узлов для высокоскоростных транспортных средств, корпусных элементов различных двигательных установок, термоядерных реакторов, позволит обеспечить современные требования, предъявляемые к условиям их эксплуатации.

Основная сложность разработки МКМ заключается в соблюдении баланса между механическими характеристиками и плотностью. Анализ изменения предела прочности от температуры титановых сплавов показал, что прочность при комнатной температуре чистого титана марки ВТ1-0 и легированного ВТ3-1 отличается более чем в два раза, но при 800 °С прочность практически одинакова для большинства титановых сплавов [1]. В этой связи применение титановых сплавов ограничено температурой 0,5-0,6 от температуры их плавления.

Аналогичная ситуация обстоит с алюминиевыми сплавами, у которых температура эксплуатации не превышает 300 °С, за исключением спеченной алюминиевой пудры (САП) [1]. Однако у САП есть другой недостаток – это высокая хрупкость и низкое значение трещиностойкости, что ограничивает ее применение. Таким образом, рабочая температура алюминиевых сплавов для применения в летательных аппаратах также ограничивается 0,5-0,6 от температуры плавления.

В этой связи повышение прочности алюминиевых и титановых сплавов, в том числе при повышенных рабочих температурах, является одним из наиболее актуальных и перспективных направлений на сегодняшний день.

Специалисты Великобритании (фирма TISICS) для повышения рабочих температур алюминиевых и титановых сплавов используют упрочнение непрерывными волокнами карбида кремния. При введении в алюминиевую матрицу объемной доли волокон порядка 30-35 %, прочность на растяжение при 20 °С увеличивается до 1500 МПа, а при температуре 400 °С остается на уровне 1100 МПа [2].

Аналогично, при армировании титановых сплавов, в частности сплава Ti-6Al-4V (отечественный аналог ВТ6), волокнами карбида кремния объемной долей 30-35 % от объема сплава при 20 °С прочность увеличивается до 1700 МПа, а при 800 °С находится на уровне 850 МПа. Таким образом, интервал рабочих температур алюминиевых и титановых сплавов, упрочненных SiC-волокнами, поднимается до 0,7-0,8 от температуры плавления. При этом стоит отметить, что повышение механических свойств композиционных материалов на основе алюминиевых и титановых сплавов, в том числе при температуре, напрямую зависит от жаропрочных свойств армирующих волокон.

В качестве альтернативы SiC-волокнам из-за их высокой стоимости рассматриваются другие керамические волокна, в том числе карбонитридокремниевые (SiCN). Эти волокна обладают высокими механическими свойствами, термостойкостью и достаточной для текстильной переработки гибкостью. Карбонитридокремниевые волокна, аналогично волокнам карбида кремния, проявляют стойкость к окислению до 1400 °С. Помимо этого, производство SiCN-волокон предполагает снижение затрат по сравнению с SiC-волокнами благодаря относительно недорогим прекурсорам, и щадящим режимам синтеза [3, 4]. Внедрение карбонитридокремниевых волокон в конструкции из металломатричных композиционных материалов позволит повысить температуру их эксплуатации на 20 % с уменьшением массы на 30-40 %.

В связи с ограничением импорта и отсутствием отечественных разработок в области создания SiCN-волокон с целью частичной замены широко используемых волокон SiC, возникла необходимость в разработке перспективных компонентов

высокотермостойких композиционных материалов, работающих в окислительных средах под воздействием тепловых и механических нагрузок.

Таким образом, исследования в области разработки и внедрения отечественных керамических SiCN-волокон, а также металлических композиционных материалах на их основе относятся к актуальным и имеют огромный научный и практический интерес для развития энергетической отрасли отечественного машиностроения.

Целью работы является разработка технологических основ получения керамических SiCN-волокон для новых конструкционных материалов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Определение требований к исходному прекурсор.
2. Разработка и изготовление установки расплавного формования полимерных волокон.
3. Моделирование формообразования волокна из фильеры в процессе формования.
4. Изготовление образцов керамических SiCN-волокон.
5. Исследование влияния параметров процесса получения SiCN-волокон на их свойства.
6. Исследование структуры и физико-механических характеристик SiCN-волокон.

Объектом исследования является керамическое карбонитридокремниевое волокно.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые на основе анализа результатов математического моделирования определены условия структурообразования волокна из расплава полисилазана, воспроизводимые в реальном эксперименте.
2. Впервые получены образцы высокопрочных керамических SiCN-волокон и определены зависимости влияния параметров процесса получения на их свойства.

3. Установлена математическая зависимость прочности керамических SiCN-волокон от основных параметров процесса их получения.

4. Впервые разработаны технологические основы производства SiCN-волокон.

Практическая значимость работы

1. Создана опытная установка расплавного формования полимерных волокон.

2. Разработан технологический процесс изготовления керамических SiCN-волокон (ТП № 932.02100.09525) в АО «Композит».

3. Разработаны технические условия на волокно SiCN марки «КВ-1» (ТУ № 20.6013-815-56897835) в АО «Композит».

4. SiCN-волокна внедрены в производство новых материалов АО «Композит» (акт внедрения № 02421-24/14-2 от 01.02.2024 г).

Положения, выносимые на защиту

1. Режимы получения отечественных высокопрочных SiCN-волокон.

2. Зависимости прочности SiCN-волокон от параметров процесса их получения.

3. Зависимости элементного состава SiCN-волокон от параметров процесса их получения.

4. Результаты испытаний SiCN-волокон.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, применением известных математических методов обработки результатов, значительным количеством экспериментальных данных, использованием современных методов исследования, согласованием результатов теоретических исследований с полученными экспериментальными данными, выполненными в АО «Композит».

Апробация работы и публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 11 научных работ: 4 статьи в изданиях, входящих в перечень, рекомендуемых ВАК, 1 патент на изобретение и 6 тезисов докладов.

Основные положения диссертационной работы обсуждались на: Всероссийской научно-технической конференции «Современные достижения и тенденции развития в области теплозащитных, керамических и металлических композиционных материалов» (ФГУП ВИАМ, 2019), IX и X ежегодных научных конференциях аспирантов МГОТУ «Инновационные аспекты социально-экономического развития региона» (Королев, 2019, 2020), 19-й международной конференции «Авиация и космонавтика» (Москва, 2020), VII международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2020).

Личный вклад автора

Автор лично участвовал в проведении исследований по входному контролю волокнообразующего полисилазана, разработке методики степени отверждения прекурсора и полимерного волокна, в разработке и изготовлении лабораторной и опытной установок расплавного формования полимерных волокон, в отработке режимов и изготовлении образцов полимерных волокон из расплава, в отработке режимов окислительного и электронного отверждения полимерных волокон, в разработке режимов высокотемпературной обработки и получении образцов керамических SiCN-волокон, в исследованиях полученных образцов SiCN-волокон, в выводе математической зависимости прочности SiCN-волокон от основных технологических параметров, в разработке рекомендаций по диапазонам технологических режимов изготовления SiCN-волокон, в формулировке выводов диссертации, в написании публикаций по теме диссертации, в выступлениях на конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объем работы составляет

135 страниц, включает 69 рисунков, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 114 наименований.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Керамические волокна и композиционные материалы на их основе

Современные темпы развития энергетического машиностроения требуют разработки новых и совершенствования существующих материалов.

Особый интерес представляют композиционные материалы нового поколения, армированные керамическими волокнами. Среди их преимуществ отмечаются следующие свойства: малый удельный вес, прочность, термоокислительная стабильность при повышенных температурах и в агрессивных средах, износоустойчивость.

Керамические волокна могут быть образованы оксидными и неоксидными структурами. Оксидные типы обладают хорошими механическими свойствами и химической стабильностью. Как правило, в их состав входят смешанные оксиды алюминия и диоксиды кремния, оксиды тяжелых d – элементов. Они производятся фирмами 3M Corporation (Nextel волокна), Sumitomo Corporation (Altex волокна), Mitsui Mining (Almax волокна) с относительно низкой стоимостью [5]. Данный вид волокон обычно используется в качестве теплоизоляционных покрытий. Для производства этих типов волокон имеется несколько способов обработки исходных прекурсоров: формование из расплава [6-9], золь-гель процессы [10-14], электропрядение [15]. Однако, ограничивающими факторами длительного периода использования данных волокон является достаточно высокая ползучесть и рост зерен кристаллов при высоких температурах, высокий коэффициент линейного термического расширения (КЛТР), низкая термостойкость.

Из всех известных высокотемпературных оксидных соединений благодаря своим особым свойствам выделяется диоксид циркония. К таким свойствам можно отнести высокую температуру плавления и низкий коэффициент теплопроводности (таблица 1).

Таблица 1 – Температурные характеристики тугоплавких оксидов [16]

Наименование волокон	$T_{\text{плавления}},$ °C	Плотность вещества, кг/м ³	Теплопроводность при 1500 °C, Вт/(м·K)
Кварцевое (SiO ₂)	1700	2500	7,0
Муллит – корундовые (Al ₂ O ₃ - SiO ₂)	1850	3400	-
Оксид алюминия	2050	3900	5,6
Диоксид циркония	2700	6000	1,8

На сегодняшний день существует несколько способов получения волокон диоксида циркония, среди которых выделяется два. Первый способ заключается в пропитке полимерной ткани смесью соединений циркония и металлов-стабилизаторов, с дальнейшим обжигом в кислородной среде. В результате происходит удаление органики и образование оксидов из соединений металлов. Данный метод разработан компанией Zircar Zirconia Inc [17], которая выпускает волокна частично стабилизированного оксида циркония, высокотемпературный текстиль, керамические материалы. Диаметр волокон Zircar составляет 6-10 мкм, при этом их длина различна. Применение такого метода позволяет получать экономически доступные изделия из оксида циркония такой же геометрии, которая существует у исходного органического материала. Недостатком таких материалов является их хрупкость из-за высокой пористости и неоднородности поверхности волокон.

Вторым способом получения волокон оксида циркония является золь-гель метод [18-22]. Он заключается в экструзии волокна из раствора органического полимера, содержащего прекурсоры диоксида циркония и оксидов-стабилизаторов в виде солей. Далее полученные волокна подвергаются высокотемпературному отжигу. Данный метод позволяет получать дискретные волокна с диаметром менее 2 мкм путем аэродинамического распыления, а также непрерывные волокна с диаметром 6-15 мкм посредством экструзии. Также волокна диоксида циркония можно получать формованием под действием электрического поля [23-28]. Метод позволяет получать нановолокна и полые волокна с диаметром до 100 нм.

Несмотря на то, что золь-гель метод позволяет получать волокна ZrO₂ значительно более высокого качества, этот способ до сих пор не получил серьезного

промышленного освоения по причине специфики химических соединений циркония, а именно, нестабильности во времени и склонности к быстрой потере волокнуобразующих свойств.

В течение последних десятилетий возрос интерес к исследованиям в области технологий изготовления неоксидных керамических волокон, в том числе карбидокремниевых волокон методами химического осаждения из паровой фазы (chemical vapor deposition) [4], а также пиролизом кремнийорганических прекурсоров (polymer derived ceramics) [29-30]. Неоксидные керамические волокна демонстрируют высокие механические свойства с термической стабильностью при высоких температурах. Наиболее востребованными неоксидными керамическими волокнами, работоспособными в окислительных средах при температурах выше 1000 °С, являются волокна карбида кремния (SiC). Основным недостатком промышленного применения SiC-волокон в качестве армирующего материала композиционных материалов является их высокая стоимость [4, 31, 32].

В поисках бюджетных аналогов внимание исследователей все чаще обращается к кремнийорганическим соединениям класса силзанов и волокнам карбонитрида кремния на их основе. Керамика карбонитрида кремния относится к перспективным материалам благодаря таким свойствам, как химическая инертность, тугоплавкость, высокая твердость и коррозионная стойкость при повышенных температурах [32].

Волокна карбонитрида кремния (SiCN) являются аналогами волокон карбида кремния и проявляют стойкость к окислению до 1400 °С. Помимо этого, их производство предполагает снижение затрат благодаря относительно недорогим прекурсорам и щадящим режимам их синтеза [29, 33].

Обладая сопоставимыми механическими свойствами с карбидокремниевыми материалами, керамика на основе карбонитрида кремния способна лучше выдерживать термоциклические нагрузки и термоудары [34, 35]. Композиты, состоящие из волокон и матрицы на основе карбонитрида кремния являются перспективными для изготовления изделий, подвергающихся циклическим

нагрузкам в агрессивных химических средах при резких перепадах температур от окружающей среды до 1400 °С [36-41].

Для создания карбонитридокремниевых композиционных материалов используют технологии PDC (polymer derived ceramics) и PIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis). PDC технология используется для получения волокон и предполагает синтез полимерного прекурсора с его последующим формованием в полимерные волокна расплавным или растворным методом, пространственную сшивку для придания сформованному волокну неплавкости и высокотемпературную обработку с получением керамического волокна. PIP-технология позволяет создавать композиционные материалы постадийной пропиткой армирующего каркаса из керамических волокон растворами полимерных прекурсоров с последующими стадиями удаления растворителя, полимеризации и пиролиза. Полученная таким образом керамика обладает наноразмерной кристаллической структурой [36-38].

1.2 Способы получения керамических волокон

Основные способы получения волокон оксидов тугоплавких металлов основаны на переработке золь-гель составов. Золь-гель процесс используют лидеры рынка компании «Saffil», «Denki Kagaku», «3M». Китайские компании «Zhengzhou Brother Furnace Co» и «Shandong Luyang Share Co» занимаются переработкой расплавов смеси оксидов, из которых производят штапельное волокно, но, в крайне ограниченных объемах. В США также применяется технология пропитки волокнистых органических полимеров солями металлов.

Рассматривая способы получения неоксидных керамических волокон, следует выделить следующие:

- 1) химическое осаждение из газовой фазы (Chemical vapor deposition – CVD);
- 2) получение керамики пиролизом полимерных прекурсоров (Polymer derived ceramics – PDC);
- 3) экструзия порошковых суспензий и растворов с последующим спеканием (Powder sintering).

Одними из первых неоксидных керамических волокон, которые были представлены на рынке, были карбидокремниевые волокна, полученные методом химического осаждения из газовой фазы. Их коммерциализация началась в середине 1960-х годов, в связи с тем, что борсодержащие волокна, полученные этим же методом, были неэффективны в металлических матрицах из-за существенной просадки прочности волокон при повышении температуры и взаимодействия борных волокон с большинством металлов, используемых в качестве матриц. Данный метод используется для производства керамических волокон с диаметром более 75 мкм.

Получение керновых SiC-волокон методом химического осаждения из газовой фазы заключается в нанесении покрытия карбида кремния на углеродный или вольфрамовый керн. Для получения качественного волокна по данному методу необходим подбор и контроль следующих технологических параметров: температура и концентрация газовой фазы, давление и скорость осаждения, вид реагента и газа-носителя. Микроструктура конечных волокон сильно зависит от этих параметров и оказывает существенное влияние на физико-механические свойства материала. Волокна, полученные CVD-методом, используются для изготовления однонаправленных армированных композиционных материалов с металлической и керамической матрицами.

Недостатком керновых SiC-волокон является большой диаметр (более 75 мкм) и высокий модуль упругости, в результате чего затрудняется их текстильная переработка в преформы сложной геометрии. Кроме того, CVD-метод является самым дорогим методом получения керамических волокон.

Впервые PDC-способ был опубликован в работе [42], где описан процесс образования связей кремния и углерода, а также изучено превращение молекулярных прекурсоров в керамику.

Общая схема получения керамических волокон с использованием способа PDC представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Технологическая схема получения керамических волокон PDC-методом [43]

Для получения волокон со стабильными характеристиками к прекурсорю предъявляется ряд требований. Волокнообразующие полимеры должны обладать заданной молекулярной структурой, поскольку именно она оказывает решающее влияние на прядильную способность полимера и качественные характеристики получаемого волокна. К понятию молекулярной структуры относятся химическое и пространственное строение структурных звеньев цепи, наличие функциональных групп, гибкость молекулярных цепей, которые определяют основные температурные характеристики ($T_{ст.}$, $T_{плав.}$, $T_{разл.}$). Следующим важным параметром является молекулярная масса и стабильность молекулярно-массового распределения (ММР), которое определяется соотношением низко- и высокомолекулярных фракций. Нижняя граница молекулярной массы лимитируется низкими механическими свойствами получаемых волокон, а верхняя – трудностью стабильного процесса формования волокна. Линейность полимерной цепи обеспечивает стабильность безобрывного истечения и улучшение

качества формования за счет гибкости, однако пиролиз сопровождается улетучиванием с низким керамическим выходом. Одним из вариантов решения данной проблемы является введение в структуру циклических фрагментов, которые предотвращают улетучивание. Подбор правильного соотношения линейных и циклических молекул обеспечивают стабильное формование с получением волокна с заданными характеристиками.

Все разнообразие PDC-метода проявляется на стадии выбора способа формования волокон. Существуют несколько способов: формование из расплава; «мокрое», «сухое», комбинированное формование из раствора; формование из дисперсии полимера; гель-формование.

Формование из расплава является одним из самых распространенных способов, однако для реализации данного метода предъявляются специальные требования к полимеру. В частности, температура плавления таких продуктов должна быть ниже температуры деструкции на несколько десятков градусов. Иными словами, полимер должен плавиться без разложения. Другим требованием является способность полимера образовывать полимерную твердую фазу в форме волокон при остывании расплава до комнатной температуры. Важным условием для получения керамических волокон из расплава является достаточная теплостойкость и формоустойчивость полимера при воздействии высоких температур в процессе пиролиза.

При формовании из расплава используют два основных вида процессов: полунепрерывный – заранее полученный гранулированный полимер расплавляется и дегазируется в шнековом экструдере; прямой – расплав после синтеза непрерывно дегазируется, фильтруется и подается непосредственно в шнек экструдера на формование.

Машины для формования из расплава, как правило, состоят из устройств для плавления и подачи расплава (экструдер / поршневая система, насос расплава), узла формования (фильтрный комплект, фильера) и устройства приема нити. Равномерная подача расплава от экструдера до фильеры осуществляется, как правило, с помощью дозирующего насоса расплава. Выходящие из фильеры

струйки расплава охлаждаются самопроизвольно или принудительно в обдувочной камере с подачей воздуха или инертного газа. Вытяжка нитей производится с помощью вытяжной машины.

Формование из раствора по «мокрому» способу предполагает два типа процессов: с протеканием и без протекания химической реакции. Волокно образуется при взаимодействии струй раствора, выходящих из фильеры, с компонентами осадительной ванны. В результате происходит диффузия веществ осадительной ванны в поток раствора, а раствор, в свою очередь, диффундирует из потока в осадительную ванну, что приводит к осаждению (выделению) полимера в виде элементарных нитей. Формованием из раствора по «мокрому» способу без протекания химической реакции получают такие волокна, как: полиакрилонитрильные, поливинилхлоридные, триацетатные. В качестве основных растворителей используются диметилформамид, вода, диметилацетамид, а в качестве осадителей, как правило, используют их водные растворы [44]. Формование с протеканием химических реакций применяют, к примеру, при получении гидратцеллюлозных волокон. Процесс проводят при больших скоростях вытяжки, а также использовании компонентов осадительной ванны неорганической природы (серная кислота, сульфаты натрия и цинка).

При «сухом» способе формования из раствора волокна образуются в результате испарения растворителя при истечении струй, которое обусловлено обдувом потока горячим агентом (воздухом или паровоздушной смесью). Машины для «сухого» формования состоят из экструзионного узла, обогреваемых шахт, механизмов транспортирования, устройств приемки нитей. Существуют различные способы формования из раствора по «сухому» способу: аэродинамическое, центробежное, электростатическое.

Метод «сухо-мокрого» формования в основном применяется для получения нитей из высоковязких растворов. Истекающие струи формовочного раствора подвергаются обдуву воздуха, после чего поступают в осадительную ванну, где происходит удаление остатков растворителя и образование волокна. Преимущества

данного метода заключаются в увеличении скорости формования по сравнению с «мокрым» способом.

Одним из направлений получения волокон является формование суспензий или растворов мелкозернистых порошков с полимерной волокнообразующей составляющей, с последующим спеканием. Формование из дисперсии полимера используется, когда расплавление и растворение не способствует переводу продукта в вязкотекучее состояние. Данным способом формируют фторсодержащие волокна [45]. Дисперсия представляет собой раствор волокнообразующего полимера, мелкодисперсные частицы полимера и поверхностно-активные вещества. При высокотемпературной обработке происходит деструкция волокнообразующего полимера. В результате диффузионной адгезии между частицами целевого полимера происходит спекание с образованием волокна. При изучении метода экструзии порошковых суспензий было установлено, что из-за трудности спекания неоксидной керамики, полученные данным способом волокна не обладают достаточной плотностью и обладают существенными дефектами в процессе обработки полимерного волокна. Эти дефекты и пористость снижают прочность волокон, что делает их непригодными для использования в качестве армирующих компонентов в композиционных материалах.

Гель-формование – формование из раствора с фазовым распадом при охлаждении. Машины для формования по данному способу оборудованы охладительными ваннами или шахтами. Растворитель удаляют вакуумной сушкой или промывкой легколетучими, смешивающимися с основным растворителем жидкостями с последующей сушкой. Метод используется при формировании нитей на основе высокомолекулярного полиэтилена [46].

Формование из расплава обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, включая высокую скорость, возможность регулирования и управления меньшим количеством параметров по сравнению с формированием из раствора, а также меньшую экологическую вредность из-за отсутствия растворителей. К недостаткам данного метода стоит отнести невозможность

применения фильер с большим числом отверстий в связи с затруднением обеспечения равномерности охлаждения формуемых волокон [44].

Анализ мирового опыта показывает, что установка формования волокон из расплава должна состоять из:

- устройства плавления и подачи прядильного расплава в зону шестеренчатого насоса;
- шестеренчатого насоса (насоса расплава), обеспечивающего точное дозирование расплава при его подаче к фильере;
- фильерного комплекта, состоящего из корпуса, фильтровальных элементов, сепаратора и фильеры.

Ключевое место в обеспечении качества волокна занимают фильеры. При кажущейся простоте конструкция каждой фильеры, в зависимости от назначения, требует использования принципиально новых инженерных решений. Закономерности процесса экструзии расплава или раствора через отверстия фильеры определяются влиянием большого числа параметров: реологических свойств формуемого материала, режимом течения в отверстиях фильеры, размером и геометрией формирующих капилляров, конструкцией фильеры.

При формовании расплавов полимеров высокой вязкости рабочие давления достигают 10-50 МПа, поэтому фильеры, предназначенные для формования волокон из расплавов полимеров, выполняются, как правило, в виде дисков, толщиной 20 мм и более.

Отверстия фильер имеют специфический продольный и поперечный профили. Продольный профиль формирующих капилляров образует сочетание самых разнообразных геометрических элементов: цилиндров, конусов, парабол и т.д. Наибольшее распространение получила коническо-цилиндрическая форма отверстий благодаря ее высокой технологичности.

На рисунке 2 представлены наиболее типичные продольные профили отверстий фильер для формования волокон и нитей круглого сечения.

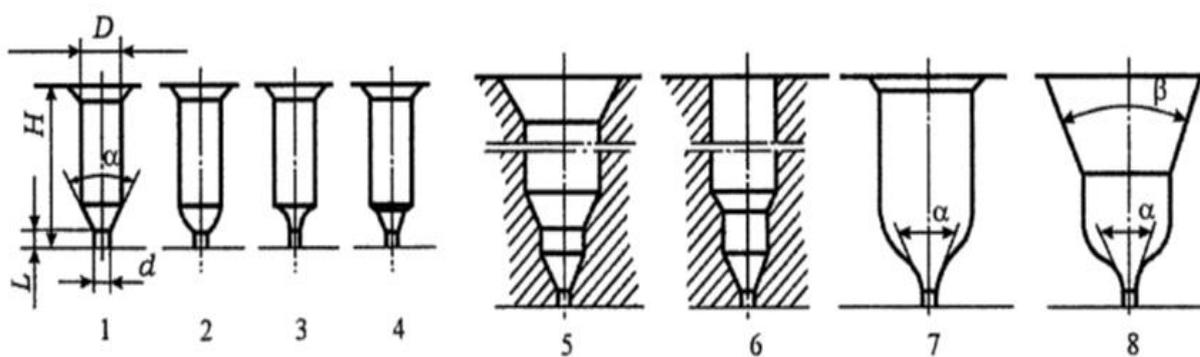


Рисунок 2 – Продольные профили «расплавных» фильер для формирования волокон круглого сечения:

1 – коническо-цилиндрический канал; 2 – параболическо-цилиндрический канал; 3 – гиперболическо-цилиндрический канал; 4 – канал с двойным заходным углом конуса; 5 – канал с коническим начальным участком; 6 – канал с двойным цилиндрическим начальным участком; 7,8 – канал со сложным профилем входной зоны

Конические заходные участки у «расплавных» фильер изготавливаются с углами конусности в пределах от 45° до 120° . Каналы могут иметь заходную зону, выполненную в виде нескольких последовательных конических и цилиндрических участков (рисунок 2, поз. 5 и 6). Ряд исследований гидродинамики расплавов полимера в области перехода к цилиндрическому калибрующему капилляру [47], направленных на определение оптимальной конфигурации продольного профиля отверстий показывают, что в профилях, подобных поз. 7 и 8, заходные области реализуются в виде гиперboloида с углом. Считается, что такая геометрия обеспечивает наиболее благоприятные гидродинамические условия, исключает турбулентность потоков, которые могут дестабилизировать процесс экструзии. Преимущества этих фильер особенно отчетливо проявляются при высокоскоростном формовании. На стабильность экструзии и качество получаемого волокна значительное влияние оказывает величина отношения диаметра цилиндрической калибрующей части капилляра к его длине. Как правило, увеличение данного отношения повышает стабильность процесса экструзии.

Идентичность условий формования по сечению пучка волокон определяется, с одной стороны, характерным размером капилляров фильеры, а с другой – схемой

расположения (перфорации) отверстий на основании. Перфорация «расплавных» фильер обусловлена процессами теплообмена экструдированных струй полимера с окружающей средой, а также условиями исключения соприкосновения струй, вследствие их колебаний при движении в подфильерной зоне. На рисунке 3 представлены различные перфорации «расплавных» фильер.

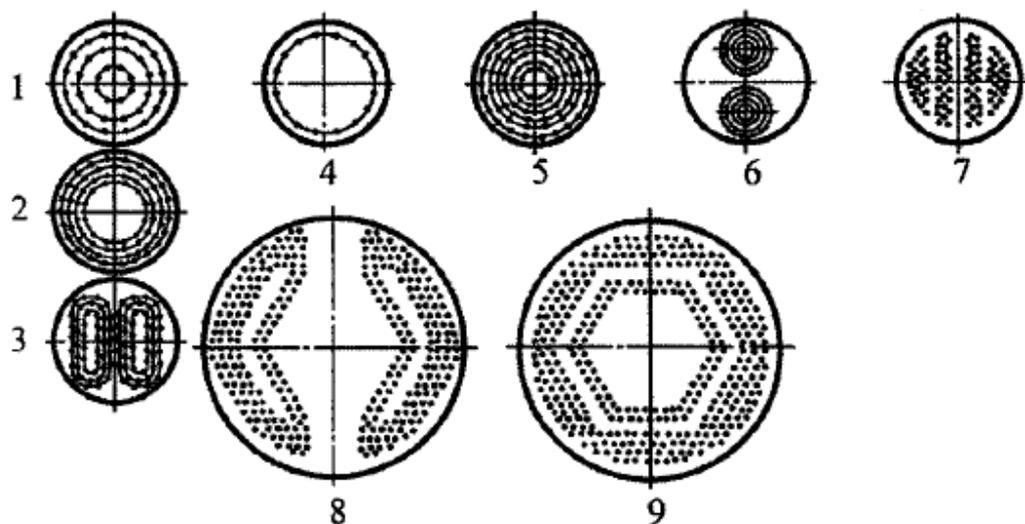


Рисунок 3 – Различные схемы перфорации фильер для формирования волокон из расплавов полимеров:

- 1 – по concentрическим окружностям; 2 – со свободной центральной зоной; 3 – двухсекторная с параллельными рядами; 4 – однородное по окружности; 5 – по concentрическим окружностям с плотным расположением отверстий; 6 – двухсекторная с concentрическими окружностями; 7 – многосекторная с параллельными рядами; 8 – двухсекторная со свободной центральной зоной; 9 – шестиугольная со свободной центральной зоной

Наиболее популярными перфорациями являются позиции 1, 2 и 5 на рисунке 3. Частым выбором для получения небольших комплексных нитей в лабораторных масштабах является фильера с расположением отверстий № 4.

Для экструзии нити с большим числом филаментов низкой линейной плотности используется фильера малого диаметра с увеличенной плотностью расположения отверстий (поз. 7). При этом равномерное охлаждение сформованных нитей достигается за счет объединения отверстий в группы, разделенные промежуточными зонами. Для повышения эффективности и

равномерности теплообмена нитей с воздухом отверстия формируются в группы параллельными рядами.

В последнее время предъявляются более высокие требования по шероховатости поверхностей фильер, что обуславливается стремлением создать более благоприятные условия для течения формуемых составов в отверстиях, снизить «зарастание» капилляра в процессе формования с увеличением срока службы фильеры и обеспечить очистку фильеры.

В ряде случаев на рабочие поверхности фильер наносят различные смазочные покрытия, например силиконы, что предотвращает засорение отверстий, уменьшает адгезию к поверхности фильеры и в конечном счете снижает обрывность элементарных нитей. Покрытия также наносят в целях повышения износостойкости фильер.

К материалам для изготовления фильер предъявляется комплекс специфических требований: высокая коррозионная стойкость, механическая прочность и твердость.

Существующая информация о влиянии диаметра калибрующей цилиндрической части канала фильеры на параметры процесса формования и свойства волокна однозначно свидетельствуют о пользе применения фильер с возможно меньшим диаметром для конкретных технологических условий. Уменьшение диаметра позволяет снизить величину фильерной вытяжки при одной и той же скорости приема нити и тем самым повысить стабильность формования и физико-механические показатели волокна.

Авторы исследовательских и опытных работ [48] пришли к выводу о целесообразности увеличения относительной длины калибрующей цилиндрической части отверстия фильеры относительно его диаметра (отношение l/d). При объяснении механизма данного явления исследователи едины в концепции, что с увеличением l/d «затухает» возмущающее действие входных эффектов. Ход дальнейших рассуждений различен. Считается, что максимальная скорость формования определяется величиной расширения струи на выходе из капилляра фильеры V :

$$B = \frac{d_c^2}{d_{\text{ц}}^2}, \quad (1)$$

где d_c – метр струи в месте ее наибольшего разбухания, м;

$d_{\text{ц}}$ – диаметр калибрующей цилиндрической части канала фильеры.

Доказательством этого служит зависимость максимальной скорости формования и значения B от соотношения l/d , а именно, чем больше расширение, тем меньше скорость формования.

Повышение устойчивости формования связано с возрастанием прочностных характеристик элементарной струи: при увеличении соотношения l/d повышается релаксация входовых напряжений с частичным восстановлением структуры раствора или расплава, вследствие чего имеет место перераспределение составляющих нормального напряжения в пользу продольной компоненты и, как результат, повышение жесткости струи.

В таблице 2 приведены рекомендации по оптимальному значению l/d .

Таблица 2 – Рекомендуемые значения относительной длины калибрующей цилиндрической части отверстий фильер для некоторых полимеров

Образец		Определяющий параметр	Рек. l/d
Полимер	$d_{\text{капилляра}}$, мм		
Полиуретан	0,2;1,0	Физико-механические характеристики нити	3-5
Фторопласт 4 М	0,8	Появление «нерегулярностей» на экструдате	7
Полипропилен	0,5	Появление «нерегулярностей» на экструдате	6
Поликапроамид	> 0,5	Равномерность волокна по диаметру	6

Если размеры калибрующей части отверстия определяют степень расширения струи и ее прочность, то параметры заходной части оказывают значительное влияние на возникновение режима нерегулярного течения (эластической турбулентности, дробления расплава). Экструдат на выходе из формующей головки при низких скоростях сдвига, как правило, является гладким и сплошным. Начиная с некоторых скоростей течения, поверхность струи

становится шероховатой, затем на поверхности появляются периодические искажения в виде сужений и утолщений или спиралей, а при больших скоростях сдвига экструдат разрушается [49].

При попадании эластичной формовочной среды в канал фильеры наблюдается быстрое увеличение энергии потока, при этом напряжения, скорости сдвига или упругая деформация достигают критических значений [49]. В этом случае наступает разрыв сплошности потока, приводящий к дефектам или полному обрыву элементарных волокон. Большая энергия входа наблюдается у капилляров с углом заходного конуса α меньше 20° . При таком профиле заходной части отверстия часто возникает режим неустойчивого течения. В работе [48] для оценки неустойчивости течения предлагается использовать величину входных потерь по давлению Δp_0 . Установлено, что уменьшение угла входа от 180° до 22° при постоянном значении сдвигового напряжения сопровождается снижением Δp_0 , при этом наблюдается исчезновение дефектов поверхности струи расплава. С уменьшением угла входа α отмечается увеличение критической скорости истечения растворов полимеров, соответствующей наступлению эластической турбулентности, повышение кратности вытягивания нитей, снижение среднеквадратичных пульсаций скорости при течении водных растворов полиакриламида в плоских и круглых каналах.

В то же время практически нет информации об оптимальных значениях угла α для конического входного участка, наиболее распространенного в промышленных фильерах, с учетом реологических характеристик формирующей среды и режима ее течения через отверстия фильеры.

На основании вышесказанного можно отметить следующие основные направления в совершенствовании прядильных фильер:

— по конструкционным материалам — повышение твердости и износостойкости фильер; снижение адгезии к формовочным средам, в том числе за счет нанесения на рабочие поверхности фильер специальных смазочных покрытий;

- по форме и размерам отверстий для капилляров круглого сечения – оптимизация геометрии заходной зоны, длины калибрующего участка с целью повышения качества бездефектного формования;
- по программе перфорации фильер – разработка количественных соотношений, определяющих взаимосвязь характеристик расположения отверстий и линейной плотности получаемых волокон;
- по точности изготовления отверстий – повышение точности формирующих капилляров по основным размерам; уменьшение шероховатости поверхностей фильеры и стенок капилляров;
- по контролю качества – комбинирование способов оценки отдельных отверстий и интегральных фильер в целом; автоматизация измерений.

Полученные полимерные волокна переводятся в керамические за счет термической конверсии (пиролиза). Пиролиз полимерных волокон сопровождается образованием газообразных побочных продуктов, что приводит к потере массы и ухудшению характеристик керамических волокон. Сохранению формы и целостности волокна после керамизации способствует стадия пространственной сшивки. Эффективная сшивающая способность полимера позволяет избежать деполимеризации и удаления продуктов основной цепи, тем самым ограничивая изменение объема волокна, происходящее при пиролизе неотвержденных полимеров. Как следствие, предволоконные полимеры должны обладать заданным набором реакционноспособных функциональных групп, обеспечивающих реакции пространственной сшивки для получения неплавкого волокна. К основным способам получения «сшитых» волокон относят отверждение с помощью γ - или β -лучей, вызывающих радикальные реакции сшивки, отверждение на воздухе или в аммиаке [50].

1.3 Способы получения основных прекурсоров карбонитридокремниевых волокон

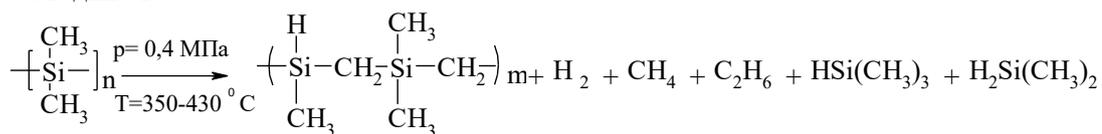
В 1956-1957 гг. Фриц [42] и Ядзима [33] впервые сообщили о первых материалах SiC, полученных из поликарбосилана. Полимерные прекурсоры,

способные превращаться в керамику описаны в работах Эйнгера и Герберта [51], Чантрелла и Поппера [52]. В начале 60-х годов Крюгер опубликовал способ получения полиорганосилазанов путем аммонолиза кремнийорганических хлоридов [53], а Вербик [54] изготовил керамические волокна состава $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$. Эти результаты положили начало обширным исследованиям неорганических полимеров на основе кремния, в результате которых были разработаны различные типы кремнийорганических полимеров, такие как полисиланы, полисилазаны, поликарбосилазаны, полиборосилазаны на основе которых синтезирована аморфная и нанокристаллическая керамика составов: SiCN , Si_3N_4 , SiC , SiBN , SiBCN , BCN [55-59].

Исследование химии и технологии синтеза поликарбосилана (ПКС) началось с работ под руководством японского профессора С. Ядзимы [60-63]. Синтез проводят при высоких температурах (от 420 до 470°C) и давлении 10,0 МПа в течение 10–14 ч, в результате которого происходит термическая перегруппировка полидиметилсилана (ПДМС) с образованием полимера карбосилановой структуры [64].

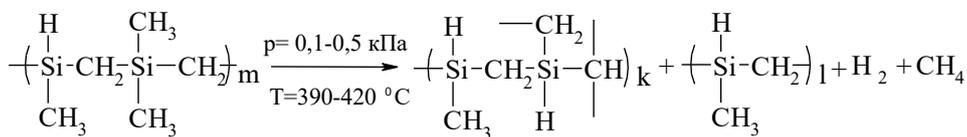
В дальнейшем, с целью снижения высокого давления и температуры реакции, Ядзима с сотрудниками исследовал метод получения поликарбосилана с применением инициаторов. Используя в качестве исходного сырья ПДМС, они разработали метод получения модифицированных ПКС в присутствии добавок, которые ускоряют процесс перегруппировки и являются сшивающими агентами. Это позволило осуществить процесс без повышенного давления при более низких температурах [65-67].

Схема синтеза ПКС из ПДМС представлена на рисунке 4.

Стадия 1

ПДМС, n>30

ПКС- сырец, m>10

Стадия 2

ПКС- сырец, m>10

ПКС, k<30

"Лёгкие" фракции, l<15

Рисунок 4 – Схема получения поликарбосилана путем термической перегруппировки полидиметилсилана

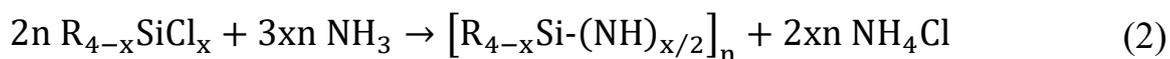
Дальнейшие исследования привели к разработке ряда модифицированных поликарбосиланов. Авторами работы [68] для уменьшения содержания кислорода предложен синтез поликарбосилана, содержащего боковые винильные группы. Аналогичным образом этинил- замещенные поликарбосиланы применяют в качестве прекурсоров для получения бескислородных SiC- и SiCN-волокон [69].

Разработана технология введения различных модифицирующих добавок в состав ПКС, которые положительно сказываются на конечных свойствах керамического волокна. Было предложено получение металлополикарбосиланов на основе: Al, Y, Zr, Hf и Ta. Стадия введения металлов не вносит существенные корректировки в основной синтез ПКС. Введение металлов, существенно уменьшает содержание кислорода в объеме получаемой керамики, способствует образованию оксидной пленки на поверхности, что позволяет увеличить предельные температуры применения данных материалов вплоть до 1700 °C [70, 71].

Для производства керамических волокон структуры SiCN в качестве основного прекурсора (предшественника) наиболее часто используются кремнийорганические полимеры класса силанов.

Полисиланы представляют собой полимеры, содержащие в своей структуре чередующиеся атомы кремния и атомы азота. Основным способом их получения

являются реакции аммонолиза органохлорсиланов или аминолиза с первичными аминами, с последующей полимеризацией [72]. В общем виде схема аммонолиза представлена уравнением:



При $x=1$ образуются мономеры типа дисилазанов $R_3Si-NH-SiR_3$. В случае если $x = 2-3$ образуются линейные или циклические олигомеры, а также линейные или сшитые полимеры [73].

В работе [74] описаны новые полимеры полисилазаны, метод их получения, и керамические материалы, получаемые на их основе. Полисилазаны могут быть получены путем взаимодействия аммиака с примесью одной молярной доли тетрагалогенсилана и не менее 4,5 молярных долей дигалогенсилана в органическом растворителе. Контроль соотношения дигалогенсилана/тетрагалогенсилана в диапазоне $4.5 \div 5.5/1$ дает возможность создавать твердые полисилазаны, которые являются стабильными при комнатной температуре.

В работе [75] описывается полисилазан, который содержит циклические и (или) линейные повторяющиеся звенья (фрагменты), соединенные между собой через Si_2N мостики. В качестве боковых групп полисилазан может содержать водород, низшие алкильные группы, имеющие от 1 до 6 атомов углерода, замещенные или незамещенные винильные, аллильные, бензильные, арильные, диалкиламино-, триалкил- или диалкилсилильные группы. Эти полимеры образуют новые лестничные или планарные решетчатые структуры, которые растворимы в органических растворителях, стабильны при комнатной температуре и термически стабильны до $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Лестничные или плоские матричные полимеры по настоящему изобретению получают с высоким выходом путем реакции циклических и (или) линейных остатков в присутствии основного катализатора, который депротонирует группу NH , соединенную с кремнием. Пиролиз таких прекурсоров приводит к получению материалов с высоким содержанием фаз нитрида и карбида кремния [75].

В работе [76] раскрывается способ получения R_3SiNH -содержащего гидридсилазанового полимера путем взаимодействия трихлорсилана с дисилазаном $(R_3Si)_2NH$, где R представляет собой винил, водород, фенил или алкильные радикалы. Полученные полимеры пригодны для обжига при высоких температурах с образованием керамических материалов, содержащих нитрид кремния.

Также описан способ получения R_3SiNH -содержащего силазанового полимера, имеющего в структуре атомы бора, титана или фосфора, путем взаимодействия хлорсодержащих дисиланов и реакционноспособных галогенидов с дисилазаном $[R_3Si]_2NH$, где R представляет собой винил, водород, алкильный или фенильный радикал. В качестве галогенидов использовали BBr_3 , $TiCl_4$ и PCl_3 . Полученные полисилазаны применяются в качестве промежуточных продуктов для получения кремнийсодержащих химических соединений и материалов.

Авторы работы [77] синтезировали полисилазан, содержащий около 0,1 % бора. Гексаметилдисилазан помещали в реакционный сосуд, снабженный дистилляционным аппаратом. Смесь, состоящую из BBr_3 и хлорсодержащих дисиланов, добавляли к дисилазану. Реакционную массу перегоняли при температуре до 200 °С, а затем полимерный остаток растворяли в сухом толуоле. Раствор полимера отфильтровывали и перегоняли фракцию при 225 °С и 1 атм. Полученный полимер собирали и хранили в атмосфере аргона. Полимер содержал 44,4 мас.% кремния и 12,6 мас.% азота. Температура размягчения полимера составляла 82 °С. Образец полисилазана обжигали до 1200 °С в атмосфере аргона в печи Линдберга. Выход полученной аморфной керамики составил 54,4 мас.%.

Сотрудничество между университетом компании Bayreuth и Clariant GmbH привело к разработке нового способа модификации коммерчески доступных жидких олигосилазанов ML33 и НТТ1800, в твердые плавкие полисилазаны с помощью селективной сшивки посредством дегидрирования N–H и Si–H-групп с тетра-н-бутиламмонийфторидом (ТВАФ) в качестве катализатора. Эти полимеры обладали температурой стеклования и вязкоупругими свойствами расплава, обеспечивающими непрерывное формование в стабильные полимерные волокна.

После пиролиза при 1100 °С были успешно получены аморфные керамические SiCN-волокна как из ML33S, так и HTTS [78].

В обзоре [79] описан синтез SiCN-прекурсоров для волокон и матриц. Прекурсоры были синтезированы в лаборатории с помощью аммонолиза различных хлорсиланов. После изучения свойств были определены оптимальные рецептуры, которые далее использовались для изготовления прекурсоров на пилотной установке. Вариация функциональных групп хлорсиланов и условия синтеза, особое поведение сшивки (катализатор) приводили к получению прекурсоров с заданными свойствами. Были продемонстрированы вариации применения разработанных прекурсоров, содержащих углеродные нанотрубки для получения керамических SiCN-волокон с помощью процесса расплавного формования, а также для получения нового вида металлокерамики по реакции SiCN-прекурсоров с Ti-порошками в процессе пиролиза.

1.4 Способы получения карбонитридокремниевых волокон

1.4.1 Получение карбонитридокремниевых волокон на основе поликарбосиланов

Авторами работы [80] методом электроспиннинга с последующим высокотемпературным отжигом в атмосфере азота были получены гибкие нановолокна SiCN, с диаметром 50÷650 нм и высокоэффективными характеристиками поглощения электромагнитных волн. В качестве исходных прекурсоров использовали поликарбосилан с молекулярной массой в диапазоне от 1400 до 1600 г/моль и поливинилпирролидон с молекулярной массой 1300000 г/моль. Поливинилпирролидон в количестве 4,3 мас.% вместе с 10,0 мас.% поликарбосилана добавляли в смесь растворителей N'N-диметилформаида и хлороформа в весовом соотношении 1:4, затем проводили интенсивное перемешивание в течение 24 часов. Затем гомогенный раствор переносили в пластиковый шприц на 10 мл с внутренним диаметром сопла 0,51 мм. При электроспиннинге расстояние между фильерой и собирающей подложкой составляло 16 см, напряжение электроспиннинга составляло 20 кВ, скорость

подачи раствора составляла 0,04 мл/мин. Отверждение волокон проводили в муфельной печи при температуре 180 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин, затем до 210 °С при скорости 1 °С/мин с выдержкой 2 часа. Далее волокна загружали в трубчатую печь для термообработки от комнатной температуры до 250 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин, затем до 850 °С со скоростью нагрева 1 °С/мин и до 1300 °С со скоростью 2 °С/мин с выдержкой при этих температурах в течение 3, 4 и 5 часов, соответственно, в атмосфере азота. Полученные таким образом нановолокна, состояли из нанокристаллов кубического SiC, свободного углерода и Si₃N₄. Образование фазы Si₃N₄ происходило за счет реакции между карбидом кремния с азотом по следующим уравнениям реакций:



Посредством контроля времени отжига регулировался химический состав, микроструктура, а также характеристики поглощения электромагнитных волн получаемых нановолокон. Диэлектрические свойства и характеристики поглощения электромагнитных волн волокон исследовались в интервале 2÷18 ГГц. Волокна демонстрировали отличные характеристики поглощения электромагнитного излучения. Полученные результаты авторы работ связывают с возникающей диэлектрической поляризацией от синергетических эффектов между дефектами в атомах углерода, нанокристаллах SiC и Si₃N₄ и границ гетеропереходов между ними.

Непрерывные волокна карбонитрида кремния получены в работах [81, 82] диффузионно-контролируемым нитрированием отвержденных поликарбосилановых волокон с содержанием кислорода менее 1,0 мас.% потоком NH₃. Такие волокна, по мнению авторов, способны замечательно поглощать электромагнитные волны и могут быть использованы в керамоматричных композитах в стелс-технологиях. Жгуты отвержденного поликарбосиланового волокна в потоке газа N₂ нагревали в графитовой печи со скоростью нагрева 5 °С/мин. Затем волокна подвергали пиролизу при 1300 °С в течение 1 часа с

последующим естественным охлаждением до комнатной температуры. Процесс пиролиза при температуре в интервале $400\div 900$ °С сопровождался продувкой газа NH_3 для замещения атомов углерода на атомы азота в поликарбосилановых волокнах.

В зависимости от скорости продувки NH_3 , в работе [81] получены волокна SiCN с различным химическим составом.

В работе [82] получены шесть видов волокон SiCN с содержанием углерода от 1,86 до 37,54 мас.%. Волокна SiCN с различным составом помещали в графитовую печь и нагревали в диапазоне температур $1350\div 1600$ °С в потоке N_2 со скоростью нагрева 5 °С/мин. После выдержки в течение 1 ч при температуре отжига образцы естественным образом охлаждали до комнатной температуры. По мнению авторов ингибирование карботермического восстановления фазы Si_3N_4 фазой SiC_xN_y в межфазных областях фазы Si_3N_4 и обогащенной углеродом фазе SiC, а также ингибирование атомной диффузии между фазами приводило к подавлению кристаллизации и повышению устойчивости волокон при высокой температуре.

На основе поликарбосилана авторами работы [83] получены волокна SiCN. Поликарбосилан формовали из расплава в полимерные волокна, а затем отверждали электронным пучком с энергией 2 МэВ и дозой облучения 15 МГр. Температура отверждения поддерживалась ниже 100 °С. Пучки отвержденных поликарбосилановых волокон помещали в графитовую печь и нагревали со скоростью 5 °С/мин в потоке N_2 , а затем поднимали температуру до 400 °С и подавали поток газа NH_3 . Полученные волокна SiCN имели предел прочности на разрыв около 2 ГПа, а модуль упругости – $168\div 212$ ГПа.

1.4.2 Получение карбонитридокремниевых волокон на основе полисилазанов

Первые попытки получения керамических SiCN-волокон относятся к семидесятым годам прошлого века. В 1972 году Вербик синтезировал поликарбосилазановую смолу, взяв за основу взаимодействие

дихлор / трихлорметилсилана с метиламином. Последующая полимеризация до температуры 650 °С привела к образованию керамических волокон небольшого диаметра [84]. Впоследствии, были опубликованы многочисленные исследования, касающиеся разработок способов получения волокнообразующих полисилазанов, а также методов получения самих SiCN-волокон.

Авторы работ [85-87] разработали способ получения керамических SiCN-волокон HPZ и Fiberamic. Полисилазан, используемый в качестве прекурсора получали реакцией диорганодихлорсиланов и метилдихлорсиланов с гексаметилдисилазаном. Полученный полимер переводили в расплав при температурах до 150 °С и формовали в «зеленые» полимерные волокна диаметром от 10 до 20 мкм. Следующим шагом являлось отверждение на воздухе при температуре 100 °С, с последующим пиролизом при температуре 1100 °С. В результате были получены волокна SiCN(O) с керамическим выходом до 65 % [88].

В работе Мотца [89] получены и исследованы на предмет коррозионной и окислительной стойкости SiCN-волокна с диаметрами от 10 до 100 мкм. В качестве прекурсора использовали полисилазан марки ABSE, который был синтезирован путем аммонолиза бис(хлорсиллил)алкана в толуоле. Выход синтеза составлял около 75 %, причем температура плавления сильно зависела от условий синтеза (концентрация, температура реакции, восстановление реакционной смеси). Данный прекурсор непрерывно формовался из расплава со скоростью вытяжки до 500 м/мин в инертной и воздушной атмосфере в непрерывные волокна диаметром 20-100 мкм. Для отверждения «зеленых» полимерных волокон применялись трихлорсилан и облучение электронным пучком. Последующий пиролиз в потоке азота при 1000 °С для волокон, отвержденных с помощью трихлорсилана и при 1300 °С для волокон, отвержденных электронным пучком, приводил к керамическим волокнам SiCN. Для исследования стойкости к окислению полученные керамические волокна отжигали на воздухе до 1500 °С в течение 12 часов. Химическое отверждение трихлорсиланом с последующим пиролизом приводило к образованию хрупких и слипшихся волокон, окислительная устойчивость которых до 1500 °С оказалось недостаточной из-за разрушенной

поверхности. Волокна, отвержденные электронным лучом и пиролизированные при 1300 °С, показывали хорошие механические свойства и отличную окислительную устойчивость на воздухе до 1500 °С в зависимости от содержания кислорода в волокнах. Толщина оксидного слоя увеличивалась с ростом содержания кислорода. Решающим для скорости окисления являлось соотношение азота и кислорода.

Аморфная структура керамических SiCN-волокон существует до 1400 °С в атмосфере аргона и до 1600 °С в атмосфере азота. Пиролиз волокон в среде азота препятствует кристаллизации зерен SiC в волокне, что приводит к сдвигу реакции разложения фазы SiCN к более высоким температурам [90].

Пиролиз аморфных керамических SiCN-волокон в аргоне демонстрирует, что начиная с 1200 °С происходит образование поверхностного слоя, так называемой гибридной структуры «ядро-оболочка». В интервале температур от 1400 до 1600 °С происходит усиление деструкции SiCN фазы с образованием кристаллов SiC, углерода и остаточной аморфной межкристаллитной фазы SiCN. При температуре 1600 °С волокна подвергаются полному химическому разложению с потерей массы около 50 % и содержат квазистехиометрическую композицию SiC с практически полным отсутствием атомов кислорода и азота в составе. Напротив, керамические волокна, подвергнутые термообработке в атмосфере азота, имеют меньшую потерю массы до 1600 °С. При температуре ~1600 °С весь кислород улетучивается и начинается потеря азота, а структура волокна состоит из кристаллов β -SiC и иглоподобного α -Si₃N₄ на поверхности [91]. Анализируя эти данные, можно сделать вывод, что азот улучшает термостабильность аморфной фазы SiCN и задерживает зарождение кристалла SiC, сдвигая разложение SiCN-волокон до более высоких температур по сравнению с богатыми кислородом SiC-волокнами. Окисление приводит к росту слоя диоксида кремния на поверхности волокна с высвобождением монооксида углерода и азота. Однако более высокая окислительная стойкость SiCN-волокон напрямую связана со снижением толщины слоя SiO₂ при данной температуре [92-94].

SiCN-волокна в работе [95] получали на основе ABSE-поликарбосилазана. Препаратор синтезировали реакцией аммонолиза 1,2-бис(метилдихлорсилил)этана.

Полимерная структура такого поликарбосилазана состояла из 5-членных колец и линейных звеньев. ABSE-прекурсор демонстрировал необходимые для стабильного процесса формования из расплава вязкоупругие свойства. Для отверждения волокон применяли облучение электронами дозой 200 кГр, что приводило к полному сшиванию прекурсора. После отверждения волокна термообработывали до 1300 °С в течение 1 часа в атмосфере азота. Поверхность волокон SiCN оставалась гладкой, пор или трещин не наблюдалось (рисунок 5 а). Керамизованные волокна исследовались на устойчивость к окислению на воздухе в течение 12 часов при 1500 °С. Результаты сопоставимы с характеристиками волокон Hi-Nicalon, за исключением заниженного значения предела прочности на разрыв (1,1 ГПа). Для улучшения механических свойств, в частности, повышения предела прочности волокон, в ABSE-прекурсор были добавлены многостенные углеродные нанотрубки в количестве 0,5 мас.%. «Зеленые» волокна, содержащие углеродные нанотрубки, были отверждены с помощью электронного луча дозой 300 кГр и подвергнуты пиролизу при 1100 °С (рисунок 5 б). Несмотря на более низкую температуру пиролиза значение прочности на разрыв полученных керамических C/SiCN-волокон было на 50% выше, чем для немодифицированных нанотрубками SiCN-волокон.

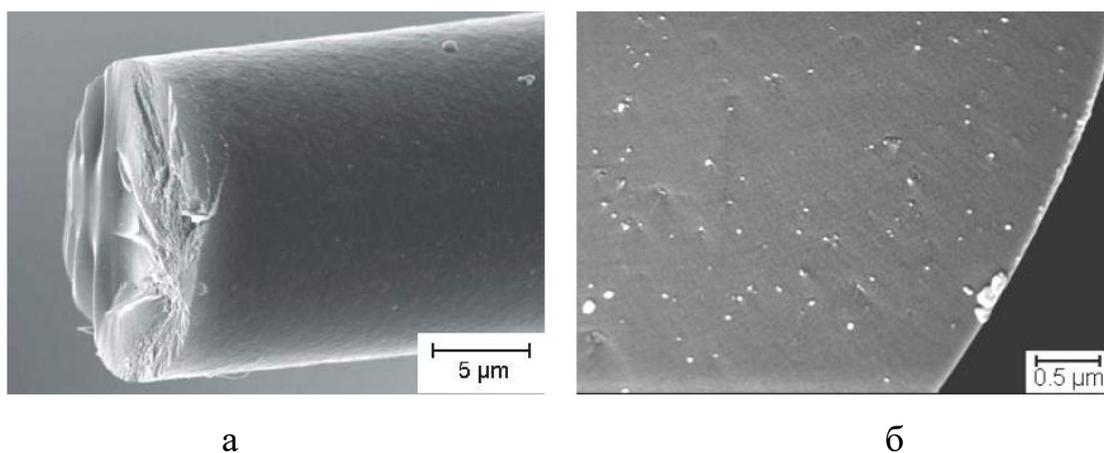


Рисунок 5 – Морфология SiCN-волокон:

а – термообработка при 1300 °С; б – с нанотрубками, термообработка при 1100 °С

Керамические SiCN-волокна диаметром 20÷150 мкм на основе поликарбосилазана ABSE также получали в работе [96]. Процесс получения

волокон включал четыре стадии: синтез полимера, расплавное формование, отверждение с помощью электронного пучка и последующий пиролиз при 1100 °С в атмосфере азота. В данной статье уделено особое внимание влиянию дозы облучения и молекулярной массы используемого волокнообразующего полимера на его сшивку. Степень сшивки (гель-точка) прекурсора ABSE после отверждения электронным пучком зависела как от молекулярной массы полимера, так и от дозы электронного пучка. При оптимальной дозе электронного пучка отверждение приводило к получению неплавких полимерных волокон с меньшими трудозатратами, а также к повышению гибкости «зеленых» волокон, что очень важно для непрерывного процесса пиролиза керамических волокон. «Зеленые» волокна на основе прекурсора ABSE со средней молекулярной массой 3700 г/моль облучались ускорителем электронов с дозой электронного луча (300, 400, 600, 800 и 1000 кГр) и ускоряющим напряжением 10 МэВ, а затем непрерывно керамизировались. После нагрева печи до температуры пиролиза 1100 °С (25 °С/ч, N₂-атмосфера) волокна протягивались через печь с постоянной скоростью 0,5 см/мин.

В работе [97] получали волокна SiCN диаметром 100 мкм. В качестве прекурсора использовались олигосилазаны марок ML33 и НТТ1800 (Clariant Advanced Materials GmbH). Катализатором сшивки выступал тетра-н-бутиламмонийфторид. Олигосилазан НТТ1800 синтезировали соаммонолизом дихлорметилвинилсилана ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$) и дихлорметилсилана ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$), а олигосилазан ML33 – соаммонолизом продуктов дихлордиметилсилана ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$) и дихлорметилсилана, упрощенные химические структуры которых представлены на рисунке 6. «Зеленые» полимерные волокна вытягивали из расплава. Для этого твердый полисилазан помещали в предварительно отвакуумированный сосуд, расплавляли при температуре 110÷130 °С с выдержкой 15 минут, а затем, при использовании избыточного давления азота, волокна выдавливали через фильеру, имеющую 7 отверстий с диаметром 400 мкм и наматывали на катушку. Диаметр непрерывных «зеленых» волокон в диапазоне от 50 до 80 мкм достигался путем регулирования

температуры расплава и, следовательно, его вязкости. Отверждение волокон проводили электронным пучком с напряжением 10 МэВ и дозой в 600 кГр. Аморфные SiCN-волокна получали путем непрерывного пиролиза при 1100 °С в атмосфере азота. Исследование зависимости физико-механических свойств волокон от диаметра показали, что волокна с меньшим диаметром демонстрировали наибольшие показатели прочности на разрыв. В частности, волокна с диаметром 30 и 90 мкм имели прочность на разрыв 1,60 и ~0,80 ГПа, соответственно [98].

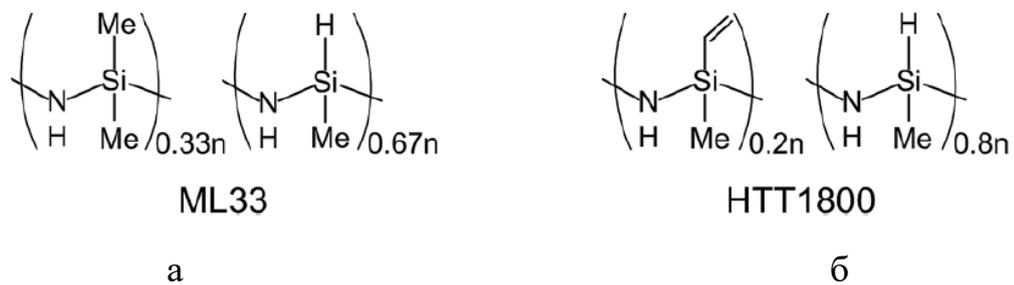


Рисунок 6 – Структурные фрагменты жидких олигосилазанов:

а – марка ML33; б – марка HTT1800

Волокна оксикарбонитрида кремния диаметром от 1 до 10 мкм были получены в работе [99]. В качестве основного прекурсора в работе рассматривается 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинил-циклотетрасилазан. Однако, получение волокна из этого полисилазана весьма проблематично ввиду низкой вязкости и циклической структуры. В этой связи в качестве волокнообразующего полимера использовали 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинил-циклотетрасилазан с полиакриловой кислотой. Полиакриловая кислота в состав циклотетрасилазана вводилась для улучшения прядильных свойства волокон. Гибридное волокно получали с помощью золь-гель процесса. Сначала инициатор сшивки, 10 мас.% дикумил пероксид, растворяли в циклотетрасилазане с образованием раствора. Полиакриловую кислоту смешивали с деионизированной водой в весовом соотношении 4:1 до тех пор, пока смесь полностью не превратилась в прозрачный гель. Затем раствор циклотетрасилазана добавляли в гель при соотношении 1:1. После полного перемешивания системы образовывалась белая суспензия с вязкостью около 25 Па·с. Процесс формования волокна осуществлялся ручным

способом на открытом воздухе. Далее волокна высушивали и сшивали в низкотемпературной печи при 160 °С в течение 24 часов на воздухе. Керамизацию волокна проводили при трех разных температурах: 600, 700 и 800 °С, нагреванием от комнатной до целевой температуры при скорости нагрева 2 °С/мин. Смешивание циклотетрасилазана с полиакриловой кислотой в расплаве позволяло избежать реакции циклотетрасилазана с молекулами воды, что приводило к уменьшению содержания кислорода в составе волокнообразующего полимера. Проведение процесса смешивания компонентов в боксе в атмосфере N₂ или Ar, а также отверждение волокна облучением позволяло избегать прямого контакта волокон с кислородом и снижать его содержание в конечном составе.

В работе [100] сообщается о получении керамических SiCN-волокон, диаметром от 5 до 150 мкм формованием расплавов различных полисилазанов. Различия в химической структуре полисилазанов, по данным авторов, не влияют на условия протекания пиролиза с образованием керамики. Проведение пиролиза при температуре 1100 °С в азоте приводит к увеличению керамического выхода. Полученные керамические волокна имеют схожие между собой свойства при высоких температурах, что свидетельствует о достаточно низком влиянии природы полисилазанов на свойства SiCN-волокон.

1.5 Математическая модель, описывающая формообразование расплава полимеров в поле силы тяжести

Математическая модель, описывающая формообразование жидкого расплава полимера, имеет следующий вид:

$$\pi \nu R^2 = Q, \quad (5)$$

$$\rho \nu \frac{d\nu}{dz} = -\sigma \frac{d}{dz} \left[\frac{1}{R(1+R_z^2)^{1/2}} \right] + \frac{3}{R^2} \frac{d}{dz} \left[\mu(T) R^2 \frac{d\nu}{dz} \right] + \rho g, \quad (6)$$

$$c \rho \nu \frac{dT}{dz} = \frac{\alpha(T_{\text{air}}(z) - T)}{R} + \frac{k}{R^2} \frac{d}{dz} \left(R^2 \frac{dT}{dz} \right). \quad (7)$$

Уравнения, входящие в модель, являются следствием более общих уравнений Навье-Стокса, применяемых для математического моделирования течений жидкости с самой разной реологией. Модель состоит из одного алгебраического (5) и двух дифференциальных уравнений (6) и (7):

(5) – это уравнение сохранения объёмного расхода ($\text{м}^3/\text{с}$) несжимаемого жидкого расплава полимера через диаметр волокна $R = R(z)$ (уравнение выражает факт, что чем больше скорость жидкости, тем тоньше будет волокно либо жидкая струйка);

(6) – уравнение изменения импульса расплава полимера, которое через слагаемые в правой части учитывает влияние поверхностного натяжения расплава, вязкости расплава и гравитации на величину вертикальной скорости жидкого расплава. Для того чтобы получить размерность импульса ($\text{кг}\cdot\text{м}/\text{с}$), необходимо умножить уравнение (6) на ($\text{м}^3\cdot\text{с}$);

(7) – уравнение теплопроводности для определения температуры расплава полимера T на расстоянии z от выходного сечения канала фильеры, которое содержит слагаемые, отвечающие за теплопередачу с поверхности волокна и теплопроводность в расплаве.

Уравнения математической модели содержат:

$v(z)$ – вертикальная скорость жидкого расплава полимера на расстоянии z от выходного сечения канала фильеры, значение которой не меняется в поперечном сечении волокна, но изменяется по высоте, например, из-за ускорения вследствие гравитационного притяжения;

$R(z)$ – радиус струйки жидкого расплава на расстоянии z от выходного сечения канала фильеры ($R^2(z)$ – диаметр волокна);

$T(z)$ – это температура жидкого расплава полимера на расстоянии z от выходного сечения канала фильеры, значение которой не меняется по сечению волокна, но изменяется по высоте;

$T_{\text{air}}(z)$ – температура окружающего воздуха в пространстве под фильерой (заданная функция координаты z);

Q – заданный объёмный расход жидкого расплава (жидкости);

$\rho = \rho_0$ – плотность жидкого расплава, принимаемая константой;

$\sigma = \sigma_0$ – коэффициент поверхностного натяжения расплава полимера, принимаемый константой;

$\mu = \mu(T)$ – динамическая вязкость жидкого расплава полимера, которая зависит от температуры расплава;

$c = c_0$ – удельная теплоемкость расплава, принимаемая константой;

$\alpha = \alpha_0$ – коэффициент теплопередачи на границе расплав/воздух, то есть остывание/нагрев жидкого расплава вследствие контакта расплава с окружающим воздухом (если $T(z) \simeq T_{\text{air}}(z)$, тогда слагаемым, содержащим теплопередачу, можно пренебречь);

$k = k_0$ – коэффициент теплопроводности жидкого расплава, принимаемый константой;

Основным преимуществом предложенной математической модели является тот факт, что для тонких жидких волокон или жидких струй целевые параметры: диаметр жидкого волокна, вертикальная скорость и температура являются только функциями вертикальной координаты z (это следствие асимптотического анализа полных уравнений движения жидкости в рамках рассматриваемого явления). Зависимость целевых параметров от одной пространственной координаты значительно упрощает расчеты значений параметров для предсказания и объяснения результатов измерений.

В записанной модели есть важный предельный случай, когда заметное влияние на течение жидкого расплава оказывает только сила тяжести, а влияние поверхностного натяжения и вязкости на форму струйки незначительно. Тогда модельные уравнения значительно упрощаются и принимают вид:

$$\pi \nu R^2 = Q, \quad (8)$$

$$\rho \nu \frac{dv}{dz} = \rho g, \quad (9)$$

Решение полученных уравнений имеет вид:

$$v(z) = \sqrt{2gz + v_0^2}, \quad (10)$$

формула для скорости в сечении жидкой струйки на расстоянии z от выходного сечения фильеры (аналог задачи о падении тела с начальной нулевой либо ненулевой скоростью v_0);

$$R(z) = (2gz + v_0^2)^{-1/4} \sqrt{\frac{Q}{\pi}}, \quad (11)$$

формула для диаметра жидкой струи, вытекающей из подводящей трубы вертикально вниз.

Предложенная математическая модель активно используется для численного моделирования и анализа возможных режимов формообразования в технологических процессах получения волокон расплавов полимера [101-111].

Авторы работы [111] рассматривают фундаментальные проблемы реологии, возникающие при анализе потери устойчивости полимерных струй при растяжении. Исследования критических условий деформирования основаны на общих принципах механики жидкости, применимых ко всем жидкостям и различным явлениям в природе и технике. В первой части обзора рассматриваются решения классических задач неустойчивости струй жидкости как основа для дальнейшего анализа поведения полимерных жидкостей в конкретных ситуациях. Далее рассматриваются особенности механизмов деформирования и возникновения неустойчивостей струй полимерных жидкостей как следствие их физико-химических и реологических свойств.

Общие принципы анализа поведения струй в природе и в технических процессах основаны на решении системы уравнений баланса с использованием соответствующих граничных условий. Система включает в себя динамическое (реологическое) уравнение для жидкости и уравнения сохранения энергии и массы, описывающие соответственно теплообмен и взаимодействие образующегося раствора с окружающей средой. Решение этой системы уравнений для конкретной технологической схемы химико-технологического процесса требует определения большого количества физических и физико-химических характеристик материала и параметров процесса. Это в полной мере относится и к давно разработанным теоретическим основам прядения волокон. Необходимые количественные решения

могут быть получены с заданной точностью с использованием современных вычислительных методов при условии достоверного знания характеристик прядильных составов и параметров процесса. Кроме того, анализ устойчивости технологического процесса является обязательным при рассмотрении его оптимизации с точки зрения качества конечного продукта и производительности. Подход основан на общих физико-химических представлениях о возникновении и развитии отклонений от стационарного режима деформирования, что приводит к неустойчивости струи вплоть до ее распада. При изучении расплавов и растворов полимеров оказалось необходимым учитывать способность полимеров подвергаться большим восстановительным (резиноподобным) деформациям и связанным с ними релаксационным явлениям. В случае одноосного растяжения струй при формовании волокон эти факторы способствуют возникновению специфических эффектов неустойчивости, таких как образование шейки, появление периодических структур и фазовое расслоение растворов полимеров. Растяжение полимерных вязкоупругих жидкостей регулируется критерием Вейсенберга, характеризующим отношение времени релаксации материала к характерному времени действия внешних факторов. Пороговое значение этого критерия соответствует переходу от состояния течения к доминирующему развитию резиноподобной деформации и жидкость теперь ведет себя как квазисшитый эластомер. Помимо материального реологического уравнения, особенности свойств полимеров определяют закономерности процесса формования волокон из расплавов полимеров и механизмы потери устойчивости.

В работе [106] исследовалась тонкая капля вязкой жидкости, падающая под действием силы тяжести из-под горизонтальной поверхности. В работе исследовалась одномерная модель, описывающая эволюцию капли, начиная с заданной начальной формы капли и включая эффекты гравитации и поверхностного натяжения. Инерционные эффекты не учитывались из-за высокой вязкости жидкости. Особое внимание уделялось граничному условию вблизи дна капли, где одномерное приближение перестает быть справедливым. Эволюция формы капли рассчитывалась вплоть до момента, когда площадь поперечного

сечения в каком-то месте обращается в ноль. Результаты сравнивались с результатами, полученными при пренебрежении поверхностным натяжением.

Авторы работы [104] исследовали устойчивость вертикально падающих струй вязкой жидкости, выходящих из круглого отверстия с низкой скоростью жидкости, где в потоке преобладают вязкие эффекты, разрушаемые силой тяжести. Результаты предельной стабильности и критических частот согласовались с теоретическими предсказаниями. Обнаружена новая глобальная неустойчивость вязкой струи. Эта неустойчивость наблюдалась, когда падающая струя жидкости имеет достаточно длинную область с преобладанием вязкости. Источник неустойчивости – поверхностное натяжение. В отличие от капиллярной неустойчивости Рэлея, которая всегда присутствует, но приводит к очень большой длине распада в струях жидкости с высокой вязкостью, описанная здесь неустойчивость возникает только тогда, когда объемный поток падает ниже определенного предела, зависящего от свойств жидкости и диаметра сопла (рисунок 7).

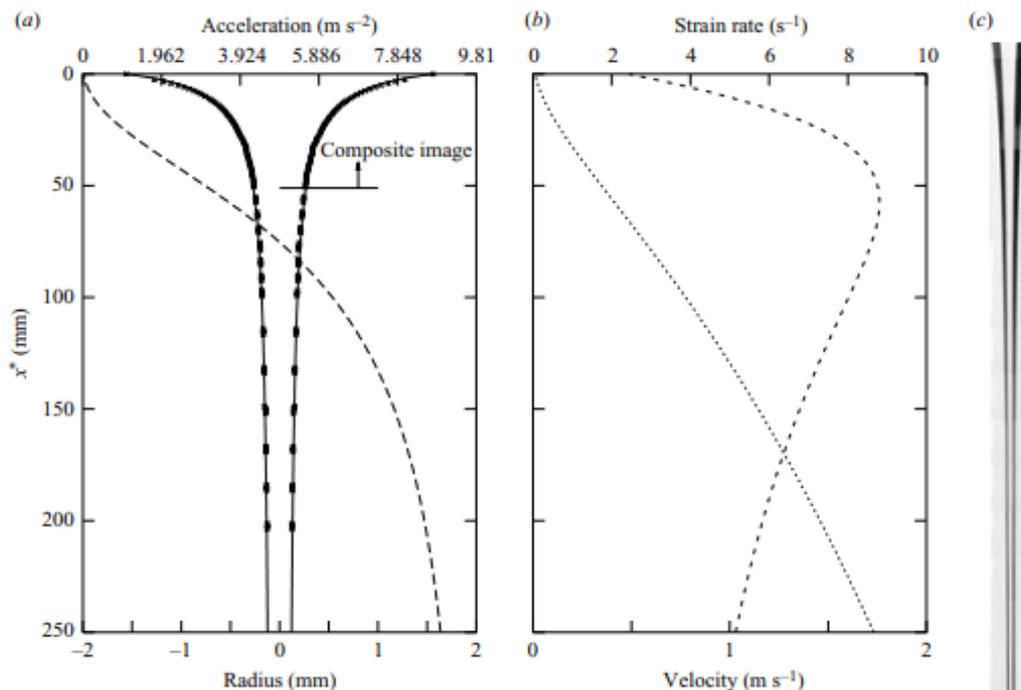


Рисунок 7 – Стационарная струя (диаметр 3,12 мм, длина 51 мм, скорость истечения $8,06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$):

а – теория и эксперимент; б – скорость деформации

Анализ линейной устойчивости был применен к вертикальной жидкостной ньютоновской струи с инерцией и поверхностным натяжением, разрушаемыми под действием силы тяжести и демонстрирующей достаточно длинную зону с преобладанием вязкости вблизи отверстия. Получены линия предельной устойчивости струи, а также соответствующие наиболее нестабильные области. Они описывают глобальную нестабильность, которая возникает, когда для данного безразмерного сечения сопла безразмерная скорость истечения падает ниже предела, заданного линией предельной устойчивости. Для подтверждения теоретических выводов было проведено экспериментальное исследование. Теоретические и экспериментальные результаты согласуются. Линия предельной устойчивости, а также наиболее нестабильные частоты могут быть подтверждены со стандартным отклонением менее 15 %, исключая экспериментальные значения, нарушающие критерий гибкости. Нелинейное моделирование проводится в окрестности линии предельной устойчивости, демонстрируя предельные циклы в неустойчивом режиме и сильно уменьшающуюся амплитуду возмущений в устойчивом режиме.

Выводы по первой главе

На основании мирового опыта исследований в области получения керамических карбонитридокремниевых волокон можно сделать следующие выводы:

а) существуют несколько способов получения неоксидных керамических волокон:

- химическое осаждение из газовой фазы (CVD);
- получение керамики пиролизом полимерных прекурсоров (PDC);
- экструзия порошковых суспензий с последующим спеканием.

Наиболее актуальным и перспективным методом получения SiCN-волокон является PDC-метод благодаря своей универсальности (большая вариативность рецептур прекурсоров, оказывающих влияние на свойства конечной керамики) и

возможности изготовления волокон малого диаметра (10-20 мкм), используемых для текстильной переработки в конструкции сложной геометрии.

б) для производства керамических волокон структуры SiCN в качестве основного прекурсора используются кремнийорганические полимеры класса силазанов;

в) наиболее доступным и широко используемым способом получения предкерамических волокнообразующих полимеров карбонитридной керамики является аммонолиз органохлорсиланов и их смесей;

г) количество факторов, оказывающих влияние на свойства SiCN-волокон достаточно велико. Однако до сих пор не проводилась их классификация и исследование вклада каждого фактора в конечный результат. Ни в одном из известных литературных источников не рассматривается комплексный подход к исследованию зависимостей качества SiCN-волокон от технологических факторов их производства.

Глава 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.6 Полисилазаны

В качестве прекурсоров SiCN-волокон в работе использовали кремнийорганические волокнообразующие полимеры марки ПВП на основе олигоорганосилазанов (ТУ 20.16.57-354-00209013-2023), изготовленные в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС».

Базовые волокнообразующие олигоорганосилазаны получали последовательным соаммонолизом три- и дифункциональных органохлорсиланов в различных комбинациях согласно схеме (12), по методике, описанной в работе [112]. Соаммонолиз в толуоле осуществляли ступенчато путем последовательного ввода первой композиции, состоящей из метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана с концентрациями 3,420 моль и 1,14 моль, соответственно; по завершению процесса - второй композиции, состоящей из метилдихлорсилана, винилтрихлорсилана, диметил-дихлорсилана с концентрациями 0,513 моль, 0,128 моль, 0,043 моль, соответственно; по завершении процесса - третьей эквимольной композиции с концентрацией 0,294 моль, состоящей из диметилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана, с отделением образующегося осадка хлористого аммония и удалением растворителя.



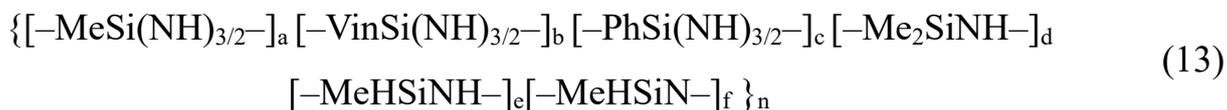
где $R_1 = Me, Vin, Ph$; $R_2 = Me$; $R_3 = Me, H$.

Для существенного увеличения прочности получаемых керамических волокон в состав базового олигоорганосилазана на стадии полимеризации вводили тетракис(диметиламино)циркония, а также амминборан, депротонирующие N-H группы.

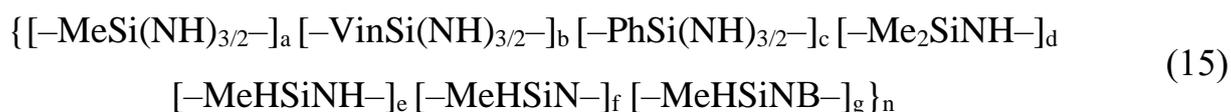
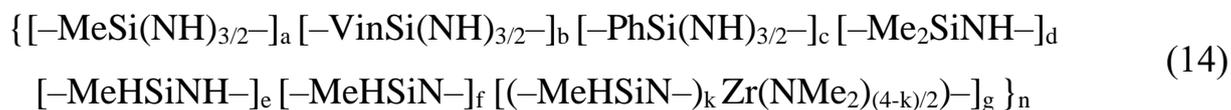
Полимеризацию продукта вели от 3 до 6 часов при атмосферном и пониженном давлении в диапазоне температур $150\text{ }^\circ\text{C} \div 170\text{ }^\circ\text{C}$. Для получения карбонитридокремниевых волокон использовали полимеры марок ПВП со

значениями молекулярных масс в диапазоне $M_n=1200\div 1400$ и $M_w=5000\div 6000$, соответственно, с индексом полидисперсности в интервале $D = 3,5\div 4,2$.

Синтезированный базовый волокнообразующий прекурсор представлял собой олигометилвинилфенилгидридсилазан, основной фрагментарный состав которого может быть представлен схемой (13):



Основной фрагментарный состав волокнообразующих олигометилвинилфенилгидридцирконийсилазана и олигометилвинилфенилгидридборосилазана представлен схемами (14) и (15), соответственно:



Структура всех изготовленных волокнообразующих олигоорганосилазанов марки ПВП подтверждена методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{29}Si и ИК-спектроскопии в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС».

2.7 Методики проведения входного контроля полисилазана

2.7.1 Определение показателя текучести расплава

Определение показателя текучести расплава (ПТР) полимера проводили с целью получения характеристик скорости прохождения расплава полисилазана через капилляр при заданных температуре и давлении. ПТР выражается в граммах продавливаемого расплава в единицу времени.

Измерение показателя текучести расплава проводили согласно ГОСТ 11645-73 на пластометре XNR-400 (рисунок 8). Пластометр оснащен капилляром диаметром $(2,095 \pm 0,005)$ мм и длиной $(8,000 \pm 0,005)$ мм.



Рисунок 8 – Пластометр XNR-400 Melt Flow Indexer

Испытуемый материал нагревали в цилиндре пластометра до предполагаемой температуры плавления, а затем экструдировали из фильеры под давлением, создаваемым грузом определенного веса. Выдавливаемый экструдат обрезали режущим устройством через равные интервалы времени.

Перед проведением испытаний пластометр прогревали в течение получаса до установления в экструзионной камере заданной температуры, которая составляла 80 °С. После прогрева в камеру загружали образец полисилазана навеской 4-4,5 г, тщательно утрамбовывали с помощью поршня для удаления пузырьков воздуха. В заполненную полимером экструзионную камеру вводили поршень с грузом и выдерживали не менее 10-15 минут. При совмещении меток на штоке и цилиндре и установлении постоянной температуры в экструзионной камере начинали проведение испытания. Выделяемый из камеры экструдат обрезали ножом с определенным интервалом времени требуемое количество раз. Испытание проводили с использованием груза массой 2,160 кг, время обрезки составляло 30 секунд. При экструзии с заданными параметрами получали образцы плотной структуры цилиндрической формы (рисунок 9).

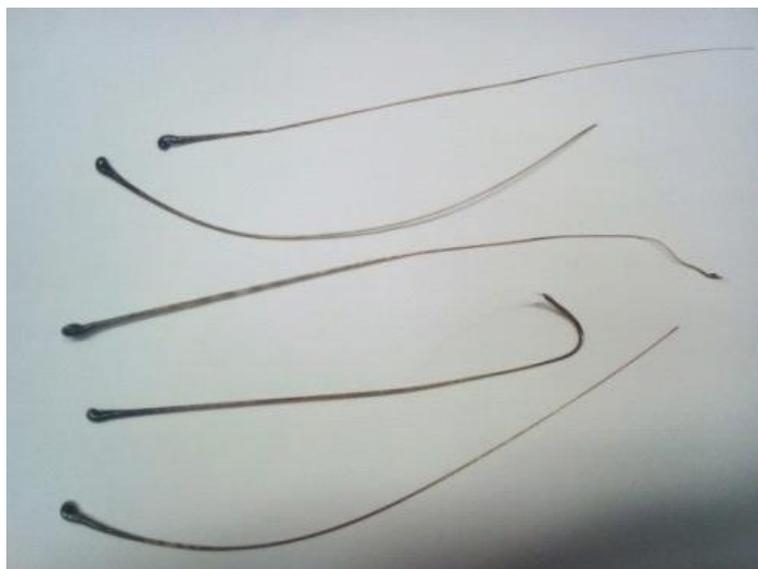


Рисунок 9 – Образцы экструдата волокнообразующего полисилазана при измерении ПТР

ПТР полисилазана рассчитывали по формуле:

$$\text{ПТР} = 600 \times \frac{m}{t}, \quad (16)$$

где 600 – стандартное время, равное 600 с;

m – средняя масса экструдированных отрезков, г;

t – промежуток времени между двумя последовательными срезами экструдата, с.

Результатом испытания принимали среднее арифметическое результатов двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышало 5 %.

ПТР для полисилазана марки ПВП составил 3,75. Полученные в результате исследований ПТР температуры показывали удовлетворительную сходимость с реальными температурными режимами на установке формования (± 10 °С).

2.7.2 Определение степени отверждения исходного прекурсора и полимерного волокна

Степень отверждения (сшивки) полисилазана и полимерного волокна исследовали с помощью определения гель-фракции – трехмерной сшитой полимерной структуры, неплавкой и нерастворимой в растворителе (толуоле). Чем

выше показатель гель-фракции, тем большую часть полимера (полимерного волокна) составляла сшитая часть.

Определение гель-фракции образцов проводили с применением системы вакуумной фильтрации (рисунок 10). Данная система включала в себя воронку Бюхнера, коническую колбу Бунзена (приемный сосуд с отводом), вакуумный насос, присоединенный к колбе вакуумным шлангом.



Рисунок 10 – Система вакуумной фильтрации

Навеску прекурсора или полимерных волокон массой $1,5 \pm 0,5$ г измельчали в порошок, помещали на фильтровальную бумагу и растворяли в предварительно разогретом толуоле (рисунок 11).

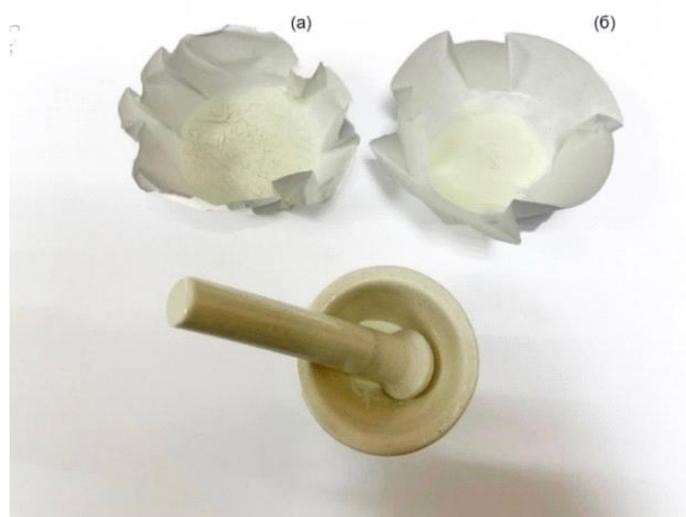


Рисунок 11 – Определение степени отверждения полисилазана марки ПВП:

а – измельченный порошок ПВП; б – гель-фракция ПВП

Полученную суспензию фильтровали через систему вакуумной фильтрации не менее пяти раз, после чего фильтр с гель-фракцией высушивали в сушильном

шкафу не менее 15 минут. Расчет содержания гель-фракции определяли по формулам:

$$m_{\Gamma} = m_{\Phi\Gamma} - m_{\Phi}, \quad (17)$$

$$c = m_{\Gamma} / m_{\text{в}}, \quad (18)$$

где $m_{\Phi\Gamma}$ – масса высушенного фильтра с гель-фракцией, г;

m_{Φ} – масса высушенного фильтра, г;

m_{Γ} – масса гель-фракции;

$m_{\text{в}}$ – масса навески.

c – степень сшивки

Для исходных полисилазанов, используемых в данной работе показатель гель-фракции не превышал 1,2 %.

2.7.3 Термогравиметрический анализ

Синхронный термогравиметрический анализ (ТГА) является одним из основных и широко распространенных методов изучения кинетики физико-химических превращений композиционных материалов. Благодаря широкому спектру опций оборудование позволяет синхронно с высокой точностью исследовать кинетику процесса термического разложения материала, регистрируя массу, температуру и тепловой поток при нагреве.

Исследование кинетики термического разложения исследуемого материала методом ТГА проводили на синхронном дифференциальном термическом анализаторе TA Instruments SDT650 (рисунок 12).



Рисунок 12 – Прибор TA Instruments SDT650

Образец полисилазана представлял собой навеску порошка, который равномерно распределяли в тигле из оксида алюминия (рисунок 13). Исследуемый материал уплотняли в тигле при помощи пестика. Масса навески составляла от 20 до 35 мг.



Рисунок 13 – Навеска порошка полисилазана в тигле перед загрузкой в прибор TA Instruments SDT650

Исследования проводили в потоке аргона «особой чистоты» и атмосферного воздуха с расходом 150 мл/мин. Воздушный поток по газовой линии подавали через микронный фильтр в печь прибора при атмосферном давлении. Исследования проводили в интервале от 20 до 1200 °С, со скоростью нагрева 10 °С/мин. Обработку полученных данных проводили при помощи программного обеспечения TRIOS. Фиксацию усредненных результатов проводили по трем экспериментам.

2.7.4 Методика определения вязкости расплава полисилазана

Зависимость вязкости расплава полисилазана от температуры определяли в соответствии с ГОСТ 25276-82 на ротационном реометре (рисунок 14).



Рисунок 14 – Ротационный реометр RheolabQC Anton Paar

В качестве измерительной системы использовали геометрию плоскость – плоскость, диаметр верхней плоскости составлял 25 мм. При этом нижняя плоскость оставалась неподвижной, а верхняя приводилась в движение приводом прибора. Также использовали геометрию плоскость – плоскость большего диаметра, геометрию конус-плоскость или геометрию цилиндр-цилиндр.

Полисилазан предварительно измельчали в порошок и наносили на заранее разогретую до 80 °С нижнюю плоскость. Зазор между плоскостями устанавливали 1 мм или меньше. Измерение вязкости проводили при скорости сдвига 50 с⁻¹. Для измерения устанавливали конечную температуру, значение которой составляло 150 °С. Результатом анализа является кривая вязкости от температуры.

Методика проведения испытания на ротационном реометре RheolabQC Anton Paar включала следующую последовательность операций:

- 1) отбор и подготовка пробы согласно ГОСТ 25276-82;
- 2) подготовка реометра к испытанию;
- 3) загрузка полисилазана в измерительную ячейку;
- 4) выбор программы Temperature dependent viscosity в интерфейсе ПО «RheoCompass» для определения зависимости вязкости от температуры;
- 5) выбор необходимых параметров для проведения испытания;
- 6) проведение испытания с получением результирующего графика;
- 7) конвертация полученного графика.

2.7.5 Методика определения физико-механических свойств волокон

Испытания по определению предела прочности и относительного удлинения при растяжении образцов проводили в соответствии с ГОСТ 32667-2014 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z005 kN ProLine, которая представлена на рисунке 15.



Рисунок 15 – Испытательная машина Zwick/Roell Z005 kN ProLine для определения предела прочности и относительного удлинения при растяжении

К образцу моноволокна прикладывали растягивающую нагрузку с постоянной скоростью до разрыва и записывали график зависимости нагрузка – удлинение. Предел прочности при растяжении рассчитывали по зависимости нагрузка – удлинение и площади поперечного сечения моноволокна. Образец фиксировали на рамке для крепления образца, как показано на рисунке 16.

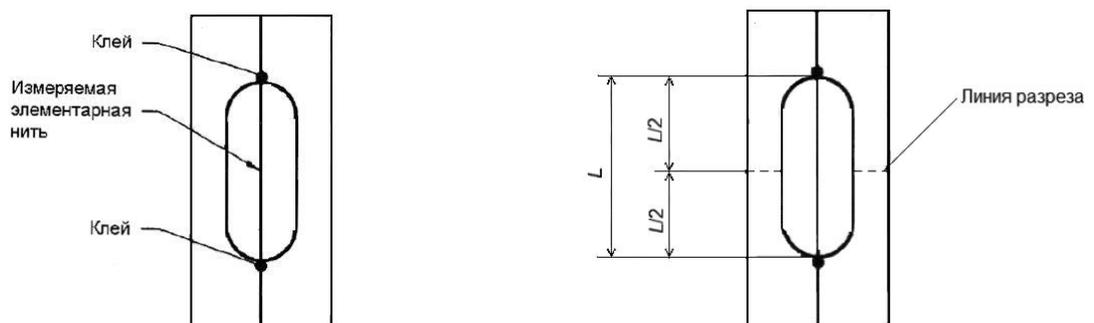


Рисунок 16 – Образец волокна в рамке для крепления [113]

Один конец образца временно крепили к рамке клейкой лентой, слегка натягивали и фиксировали на противоположной стороне, после чего на каждый конец волокна наносили небольшое количество клея БФ-6. Образец слегка натягивали над прорезью и крепили другой его конец на противоположном конце рамки клейкой лентой. Далее, наносили по капле клея на образец с каждого конца прорези. Скорость перемещения активного захвата испытательной машины устанавливали на значение от 1 до 5 мм/мин. Рамку с моноволокном устанавливали в зажимы так, чтобы ось образца совпадала с осью нагружения испытательной машины. После установки образца рамку разрезали, как показано на рисунке 16. После получения результатов нагрузки и диаметра образцов, производили расчет прочности на разрыв (σ_f):

$$\sigma_f = \frac{F}{S_{\text{сеч}}}, \quad (19)$$

где F – динамическая нагрузка на образец;

$S_{\text{сеч}}$ – площадь сечения моноволокна.

2.7.6 Методика определения диаметра волокон

Диаметр моноволокон определяли по ГОСТ 32666-2014 методом В, на образцах длиной 50 мм при помощи оптического микроскопа Альтами МЕТ 1С (рисунок 17).



Рисунок 17 – Оптический микроскоп Альтами МЕТ 1С

Измерения проводили в трех равноудаленных друг от друга точках по всей длине волокна.

2.7.7 Методика определения элементного состава волокон

Определение элементного состава волокон проводили методом микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6610 LV, представленным на рисунке 18.



Рисунок 18 – Сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-6610 LV

Исследуемый образец помещали в вакуумную камеру сканирующего электронного микроскопа и облучали сфокусированным направленным пучком электронов высокой энергии. Электронный пучок, сформированный ускорителем электронов (пушкой) с фиксированной длиной волны, взаимодействуя с поверхностью образца, вызывал характеристическое рентгеновское излучение для одного определенного элемента. С помощью специализированного программного обеспечения производили измерение и обработку интенсивностей, возбуждаемых характеристических рентгеновских линий. Таким образом, происходил процесс определения элементов, присутствующих в образце, с выявленными пиками в спектре.

2.7.8 Оборудование, используемое при получении SiCN-волокон

Сшивку полимерных полисилазановых волокон на воздухе проводили в сушильном шкафу с программируемым нагревом до 300 °С, представленном на рисунке 19.



Рисунок 19 – Сушильный шкаф с программируемым нагревом Memmert

Сшивку бескислородных полисилазановых волокон проводили с помощью ускорителя электронов, мощностью 1,5 МэВ.

Пиролиз полимерных волокон проводили в высокотемпературной печи СНВЭ 3.3.3/22ИЗ (рисунок 20).



Рисунок 20 – Высокотемпературная печь СНВЭ 3.3.3/22ИЗ

Глава 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИСИЛАЗАНОВОГО ВОЛОКНА ИЗ ФИЛЬЕРЫ

Как уже упоминалось в первой главе, математическая модель, описывающая формообразование жидкого расплава полимера, имеет следующий вид:

$$\pi \nu R^2 = Q, \quad (5)$$

$$\rho \nu \frac{d\nu}{dz} = -\sigma \frac{d}{dz} \left[\frac{1}{R(1+R_z^2)^{1/2}} \right] + \frac{3}{R^2} \frac{d}{dz} \left[\mu(T) R^2 \frac{d\nu}{dz} \right] + \rho g, \quad (6)$$

$$c_p \rho \nu \frac{dT}{dz} = \frac{\alpha(T_{\text{air}}(z) - T)}{R} + \frac{k}{R^2} \frac{d}{dz} \left(R^2 \frac{dT}{dz} \right). \quad (7)$$

При разработке математической модели формообразования волокна приняты следующие допущения:

- расплав полимера – теплопроводная, вязкая, несжимаемая жидкость с постоянной плотностью;
- расход расплава через поперечное сечение волокна сохраняется и определяется расходом расплава на выходе из канала фильеры;
- динамическая вязкость расплава полимера – известная функция температуры расплава, полученная на основе аппроксимации имеющихся экспериментальных данных;
- температура расплава полимера совпадает с температурой атмосферного воздуха на заданном расстоянии от фильеры;
- температура расплава аппроксимируется функцией вертикальной координаты z , качественно описывающей остывание расплава по высоте;
- поверхностное натяжение расплава на выходе из канала фильеры принимается постоянным по длине волокна;
- предполагается, что вытекание расплава происходит в пространство, окруженное нагревательной шахтой, иначе динамическая вязкость расплава в

воздухе, температура которого в несколько раз меньше температуры расплава на выходе из фильеры, возрастает на 4-5 порядков по сравнению с минимальным значением.

Механические и материальные параметры расплава, использованные в расчетах по формообразованию волокна:

$R_0 \leq 0.0125$ (см) – радиус выходного сечения канала (начальный радиус волокна);

$L \leq 25$ (см) – расстояние от фильеры, на котором происходит понижение температуры расплава до некоторого заданного значения; область течения расплава внутри нагревательной шахты при ее наличии;

$Q_0 = 0.0025$ (см³/с) – заданный объемный расход расплава на выходе из канала фильеры (вычисляется по суммарному расходу в экструдере и числу отверстий на фильере);

$V = Q/\pi h_0^2 \sim 5.09$ (см/с) – средняя скорость вытекания расплава из канала фильеры;

$\rho_0 = 1,2$ (г/см³) – плотность расплава;

$\mu_0 = 1380$ (г/(см·с)) – динамическая вязкость расплава на выходе из канала фильеры при $T_0 = 100$ °С;

$g = 980$ (см/с²) – ускорение свободного падения;

$\sigma_0 = 20$ (г/с²) – поверхностное натяжение расплава;

$T_0 = 80-100$ °С – температура расплава на выходе из канала фильеры;

T_{out} – температура расплава на некотором расстоянии от фильеры; диапазон изменения температуры расплава по высоте, использованный при моделировании $T_{out} = 80-100$ °С.

Аппроксимация динамической вязкости и температуры расплава, использованная в расчетах:

- $\mu = \mu_0 \exp(a(T - T_0)^2 + b(T - T_0))$ – аппроксимация имеющихся экспериментальных данных, $a = 0,001$, $b = -0,078$;

- $T = T_0 [1 + ((T_{out}/T_0)^n - 1)(z/L)^n]^{1/n}$ – аппроксимация температуры расплава полимера по высоте. При $z = 0$: $T = T_0$ – температура расплава на выходе

из канала фильеры; при $z = L$: $T = T_{\text{out}} = 80$ °С – заданная температура расплава на максимальном удалении от фильеры. Выбранное минимальное значение T_{out} обусловлено относительно незначительным ростом вязкости расплава при его остывании (~ 30-ти кратное увеличение) в диапазоне понижения температуры расплава 100-80 °С. Если температура расплава не изменяется по длине волокна $T_0 = T_{\text{out}}$; при $n = 1$ – линейное распределение температуры расплава по высоте; при $1 \leq n \leq \infty$ формула приближенно описывает понижение температуры расплава по высоте при удалении от фильеры (рисунок 21). Значения параметров L и T_{out} могут варьироваться в зависимости от условий эксперимента. Для известных термических параметров расплава значения этих величин можно определить на основе расчетов применяемой модели (5)-(7) при известном распределении температуры окружающего воздуха $T_{\text{air}}(z)$.

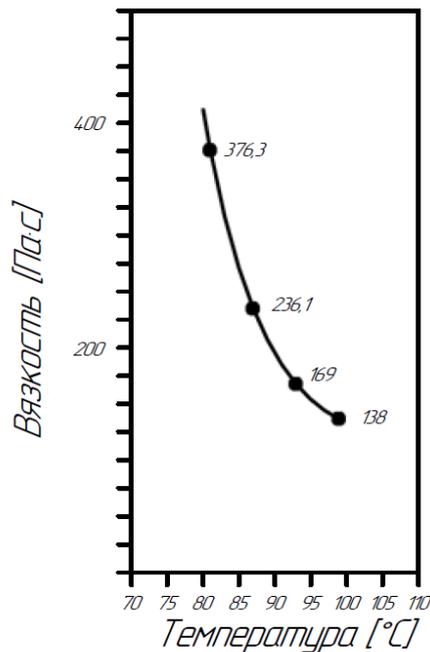


Рисунок 21 – Аппроксимация экспериментальных данных, использованная в расчетах

Модель содержит пять параметров, оказывающих наибольшее влияние на результаты моделирования формирования волокна из расплава полимера: $R(z) = \Phi(\sigma_0, T_{\text{out}}, L, n, [dR/dz]_{(z=0)})$. Остальные параметры, за исключением

термических, определены экспериментально и являются известными материальными константами.

Ниже приведены особенности расчета диаметра волокна на основе разработанной модели:

- все механические и материальные параметры расплава полимера, а также значения σ_0 , T_{out} , L и n являются входными параметрами модели и могут задаваться/варьироваться перед началом расчета;

- коэффициенты a и b в аппроксимации динамической вязкости расплава от температуры, использованной в расчетах, вычисляются перед началом расчета (часть разработанного численного алгоритма) по трем значениям (T, μ) , взятых из экспериментальных данных: два крайних и одно промежуточное (были выбраны значения 80 °С, 95 °С, 100 °С). В случае конкретизации условий вытягивания, определяемых заданным перепадом температуры расплава по высоте, значения (T, μ) , используемые для аппроксимации экспериментальной зависимости $\mu(T)$ могут варьироваться;

- для расчета диаметра волокна $R(z)$ на основе метода Рунге-Кутты четвертого порядка точности, применяемого для численного решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений, разработан эффективный численный алгоритм. Качество алгоритма проверено на основе сравнения численного и аналитического решений схожих задачах математической физики, допускающих точное аналитическое решение. Сравнение с результатами других авторов качественное из-за отсутствия информации о начальных данных, использованных при интегрировании уравнений математической физики, составляющих основу модели. В расчетах точное совпадение достигается через подбор второго начального условия – значения первой производной диаметра волокна по z на выходе из канала фильеры;

- начальное значение диаметра волокна при $z = 0$ соответствует диаметру капилляра; для замыкания математической задачи (задача Коши для обыкновенного дифференциального уравнения) необходимо задание второго начального условия – значения первой производной диаметра волокна по z . Второе начальное условие в

расчетах задается “вручную” из условия утончения волокна, то есть производная поперечного сечения волокна по z на выходе из канала фильеры меньше нуля;

– условием окончания расчета диаметра волокна является достижение заданной степени вытяжки волокна на некотором расстоянии от фильеры (в расчетах принимается десятикратное утончение, варьируемый параметр) или значение производной диаметра волокна по z равняется нулю (затем в рамках модели начинается утолщение волокна) или достижение величины динамической вязкости расплава, соответствующего значению на расстоянии L от фильеры. Далее расплав вытекает в холодный воздух (в рамках модели происходит интенсивное охлаждение расплава) и утончение волокна, обусловленное течением расплава, прекращается;

В таблице 3 представлены результаты расчетов радиуса волокна из расплава полимера (мкм) от параметров, которые могут варьироваться в эксперименте: интенсивность понижения температуры расплава по высоте (определяется температурой T_{out}) и расстояние L , отсчитываемое от фильеры, на котором достигается температуры T_{out} расплава. Уменьшение перепада температуры расплава в волокне можно добиться за счет прогрева окружающего воздуха нагревательной шахтой. Остальные параметры, соответствующие условиям эксперимента, фиксированы; значение поверхностного натяжения σ_0 для представленных расчетов принято равным 20 г/с^2 . Расчеты выполнены для линейного распределения температуры по высоте при $n = 1$; $R_0 = 125 \text{ мкм}$.

Таблица 3 – Зависимость радиуса волокна от параметров T_{out} и L , $n = 1$

T, °C	d, мкм				
	L = 5, см	L = 10, см	L = 15, см	L = 20, см	L = 25, см
100	76	59	52	49	47
95	83	68	62	58	55
90	89	75	68	64	60
85	93	80	73	68	65
80	97	85	77	72	68

Из представленных результатов следует, что интенсивность остывания расплава (понижение температуры расплава по высоте), оказывает заметное

влияние на степень вытяжки расплава полимера только под собственным весом. Чем больше расстояние от фильеры, на котором происходит понижение температуры расплава, тем интенсивнее утончение волокна. Также чем меньше понижение температуры расплава по высоте, тем интенсивнее утончение волокна. Прогревание шахтой пространства под фильерой даст возможность увеличить степень вытяжки за счет сохранения течения расплава полимера и утончения волокна под действием собственного веса. Так как воздух обладает низкими теплопроводными свойствами, прогревание пространства внутри нагревательной шахты до начала формования может потребовать значительного времени.

В таблице 4 представлены результаты расчетов утончения волокна для $n = 5$:

Таблица 4 – Зависимость радиуса волокна от параметров T_{out} и L , $n = 5$

T, °C	d, мкм	
	L = 20, см	L = 25, см
100, °C	34	30
95, °C	35.6	31
90, °C	36.6	32.5
85, °C	37.4	33.2
80, °C	38	33.8

Результаты показывают, что снижение интенсивности остывания расплава по высоте (увеличение параметра n при аппроксимации температуры расплава), способствует дополнительному увеличению степени вытяжки волокна под действием собственного веса.

Также на основе полученных результатов можно заключить, что увеличение вязкости расплава вследствие контакта с холодным воздухом вблизи нижней границы нагревательной шахты или недостаточность прогрева воздуха могут приводить к тому, что даже при наличии нагревательной шахты волокно перестает утончаться внутри прогреваемой области.

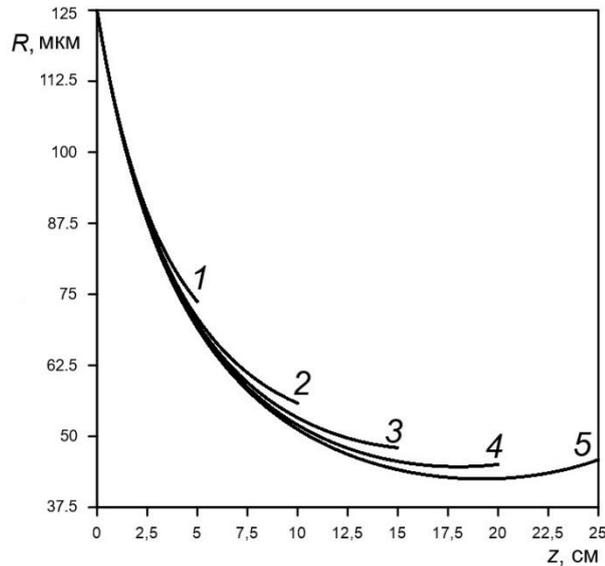


Рисунок 22 – Зависимость радиуса волокна от координаты z ; линейное распределение температуры, кривые 1-5 – L (см) = {5, 10, 15, 20, 25}, $T_{\text{out}} = 80$ °С

На рисунке 22 показана зависимость радиуса волокна от расстояния от фильеры при вытяжке, когда температура расплава T_{out} на максимальном удалении от фильеры равняется 80 °С, а отрезок изменения координаты z равняется расстоянию L от фильеры, на котором происходит остывание расплава до температуры T_{out} . При наличии нагревательной шахты параметры T_{out} и L определяют интенсивность прогрева воздуха на некотором расстоянии от фильеры. Для меньших значений T_{out} , что точнее отражает интенсивность остывания расплава в эксперименте, результаты качественно повторяют представленные на рисунке 23. Правые концы кривых соответствуют максимальному удалению от фильеры, которое определяется значением L . Правые концы кривых соответствуют нижнему краю нагревательной шахты или высоте области прогрева при наличии нагревательной шахты. Видно, что чем больше расстояние от фильеры, на котором происходит остывание расплава, тем интенсивнее утончение волокна расплава полимера. В расчетах было получено, что при некоторых значениях входных параметров после участка утончения волокна может начаться утолщение волокна, происходящее вследствие прекращения течения расплава в волокне, обусловленное увеличением вязкости расплава при его остывании вдали от фильеры. Расчеты в рамках сделанных предположений

(выбранное значение σ_0) показали, что без остывания расплава, когда вязкость расплава полимера не меняется и равна минимальному значению, требуемая степень вытяжки достигается на расстоянии ~ 70 см от фильеры. При наличии понижения температуры расплава по высоте степень вытяжки либо не будет достигнута (начнется утолщение), либо это произойдет на большем расстоянии от фильеры.

В таблице 5 представлены результаты моделирования вытяжки волокна под действием собственного веса для заданных фиксированных значений σ_0 , линейного распределения температуры расплава под фильерой и $T_{\text{out}} (\text{°C}) = \{80, 100\}$, $L = 25$ см. В скобках указана длина волокна, когда останавливается расчет.

Таблица 5 – Зависимость радиуса волокна от поверхностного натяжения σ_0

	$\sigma_0 = 20, \text{ г/с}^2$	$\sigma_0 = 50, \text{ г/с}^2$	$\sigma_0 = 100, \text{ г/с}^2$	$\sigma_0 = 200, \text{ г/с}^2$
80, °C	47(17.0)	12.5(13.1)	12.5(7.7)	12.5(4.7)
100, °C	68(10.3)	30(25)	12.5(11)	12.5(5.7)

Из представленных результатов следует, что увеличение коэффициента поверхностного натяжения расплава полимера приводит к уменьшению расстояния от фильеры, на котором происходит утончение волокна и достигается требуемая степень вытяжки.

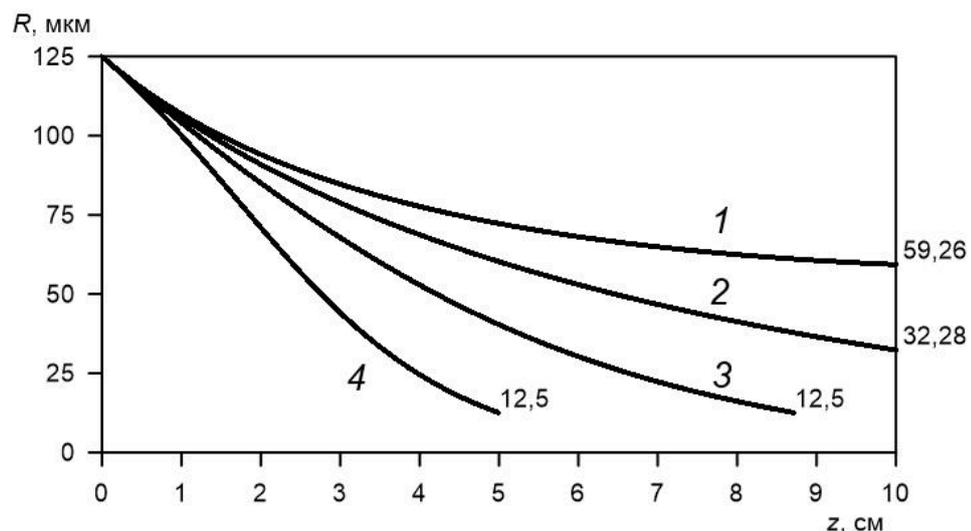


Рисунок 23 – Зависимость радиуса волокна от координаты z ;
 $T_{\text{out}} = 87 \text{ °C}$, $L = 10$ см, кривые 1-4 – $\sigma_0 (\text{г/с}^2) = \{20, 50, 100, 200\}$,
 линейное распределение температуры расплава

На рисунке 23 представлен расчет радиуса волокна, вычисленный для некоторых возрастающих значений поверхностного натяжения расплава полимера. Видно, что увеличение поверхностного натяжения приводит к повышению степени вытяжки волокна. Для выбранных значений параметров при относительно небольших значениях σ_0 требуемая степень вытяжки может быть достигнута на большем расстоянии от фильеры при дополнительном прогревании окружающего воздуха, либо начнется утолщение волокна вследствие охлаждения расплава и увеличения динамической вязкости. В соответствии с описанными ранее сценариями прогревание области под фильерой, в которую вытекает расплав, либо уменьшение интенсивности понижения температуры расплава на некотором расстоянии от фильеры повышает степень вытяжки при любом значении поверхностного натяжения σ_0 .

Для получения результатов численного моделирования формообразования волокна, более точно описывающих проводимые эксперименты, необходимы данные по измерению диаметра волокна вблизи выходного сечения капилляра. Обработка полученных изображений дало возможность определить производную поперечного сечения волокна на выходе из фильеры.

На рисунке 24 представлены расчетный (полученные из модели) и экспериментальный диаметр и форма волокна из капилляра фильеры.

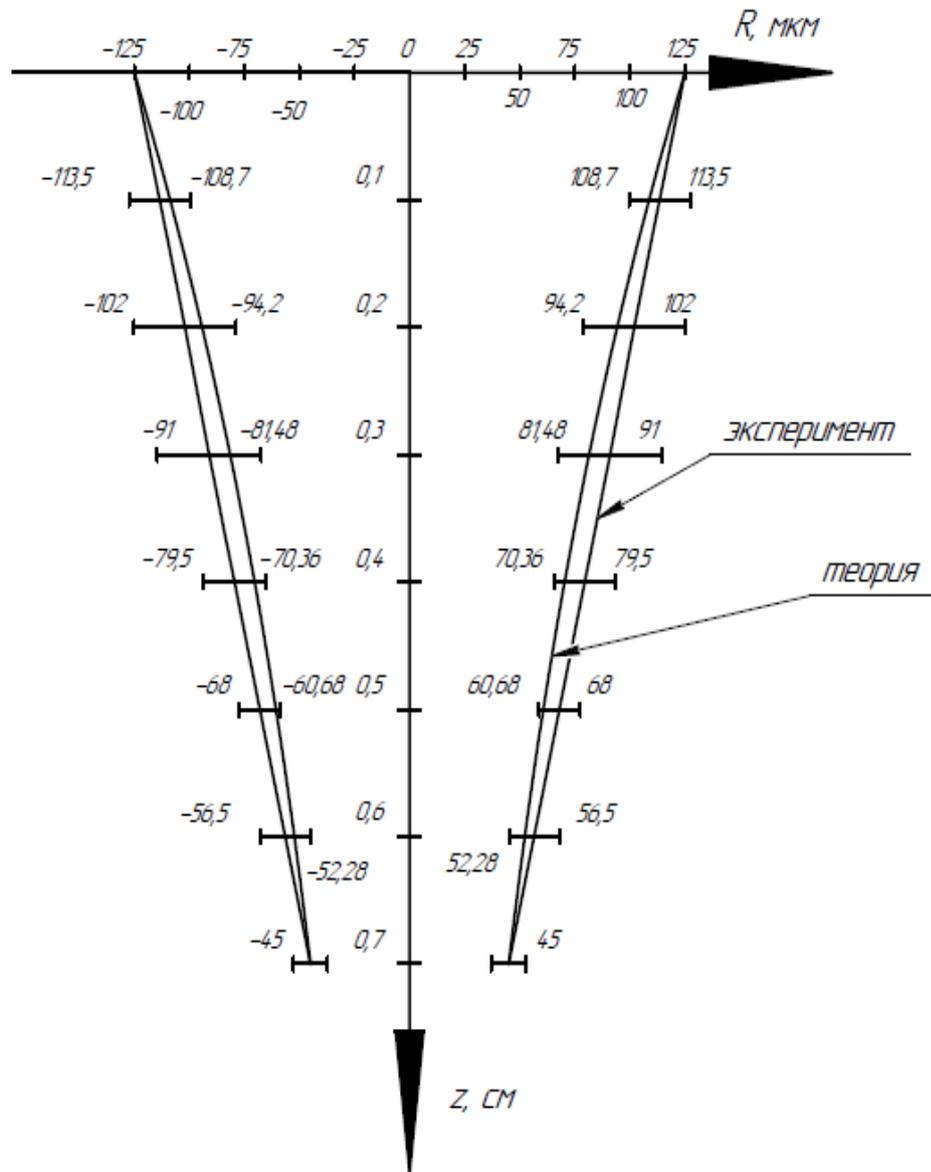


Рисунок 24 – Расчет диаметра поперечного сечения волокна вблизи выходного сечения капилляра: $T_{\text{out}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L = 25\text{ см}$, $n = 1$ (линейное распределение температуры)

При удалении от фильеры происходит монотонное утончение расплава по высоте. В реальном эксперименте наблюдается повторяемость формы поперечного сечения, рассчитанной из модели. Это свидетельствует о том, что модель достаточно точно воспроизводит наблюдаемые на практике сценарии формирования волокна из фильеры.

Выводы по третьей главе

На основе математической модели проведены теоретические расчеты формы и диаметра поперечного сечения волокна из расплава полисилазана в поле силы тяжести, учитывающие имеющиеся данные по материальным параметрам расплава полимера и условия проводимых экспериментов. На основе анализа результатов моделирования установлено:

- увеличение протяженности участка остывания расплава по высоте способствует повышению степени вытяжки волокна в поле силы тяжести;
- для снижения интенсивности остывания расплава и повышения степени вытяжки волокна в поле силы тяжести целесообразно использовать нагревательную шахту;
- увеличение коэффициента поверхностного натяжения расплава полимера приводит к повышению степени вытяжки волокна и уменьшению расстояния от фильеры, на котором происходит утончение волокна и достигается требуемая степень вытяжки;
- теоретические расчеты формы и диаметра поперечного сечения полисилазанового волокна с применением модели с достаточной точностью соответствуют практическим результатам.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ SiCN-ВОЛОКОН

4.1 Разработка и изготовление оборудования для формирования волокон

На рисунке 25 представлена схема лабораторной установки формирования, на которой проводились предварительные работы по экструзии волокон. В качестве устройства плавления и подачи прядильного расплава использовался механизм плунжерного типа. Применение устройства такого типа позволяет осуществлять давление на расплав и его течение по направлению к насосу.

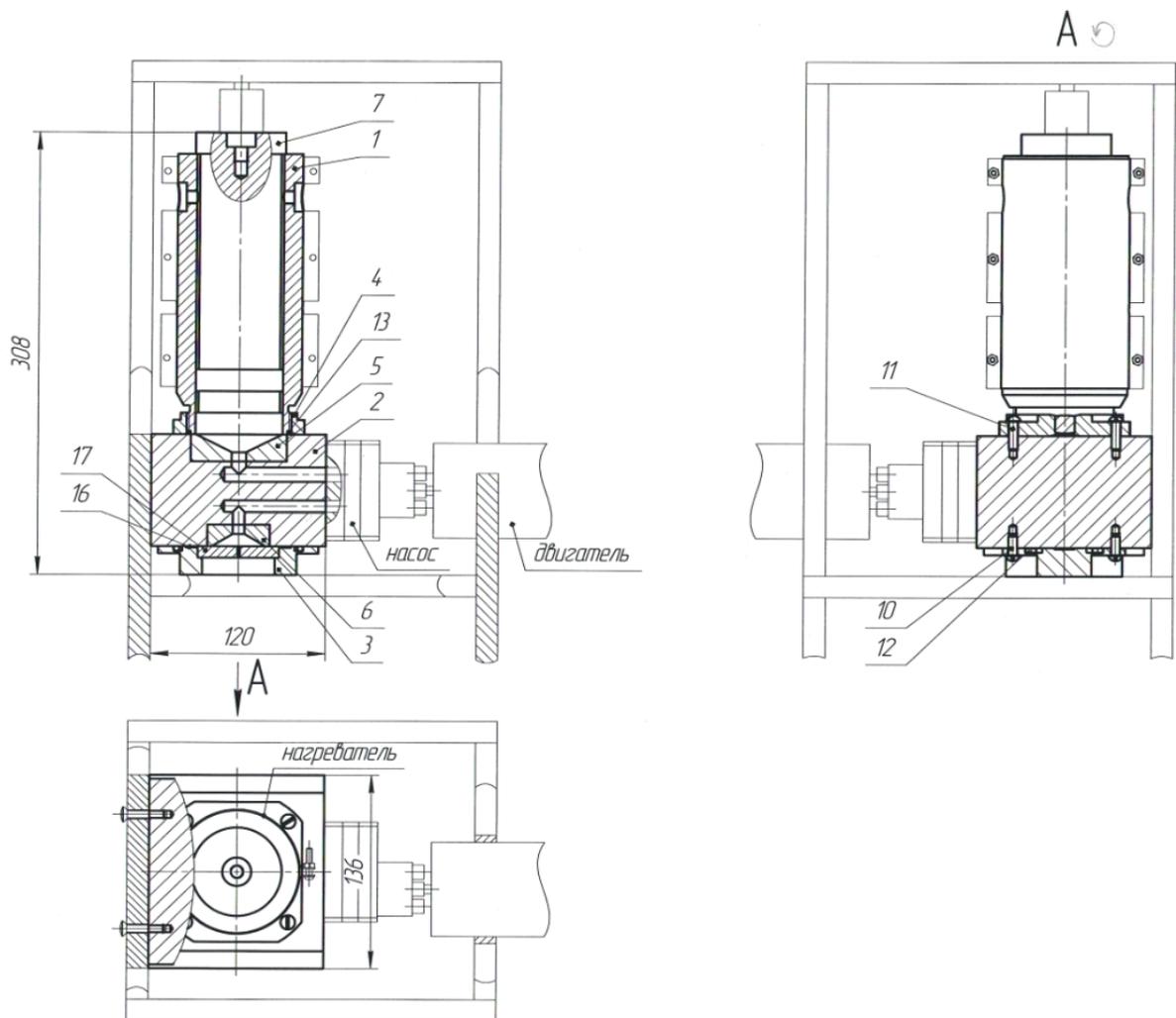


Рисунок 25 – Схема лабораторной установки расплавного формования полимерных волокон поршневого типа

Основными элементами установки является загрузочный бункер (поз. 1), шестеренчатый насос, интегрированный в металлический корпус с поточными

каналами для движения расплава (поз. 2), фильерного блока (поз.16) и фильеры (поз.17).

Поршневое устройство снабжено хомутовыми нагревателями, обеспечивающими нагрев твердого прекурсора. Прядильный расплав под действием давления, создаваемого поршнем, транспортируется к шестеренчатому насосу. Шестеренчатый насос обеспечивает контроль подачи расплава на фильеру и приводится в движение шаговым двигателем с обратной связью. Сформированные из фильеры элементарные волокна объединяются и полученный пучок наматывается на катушку.

На представленной установке были проведены исследования образцов полисилазана и получены лабораторные образцы волокон. Проведение процессов формования на подобной установке сопровождается рядом недостатков, среди которых невозможность полной дегазации установки и расплава, отсутствие перемешивания прядильного состава и трудность в нагнетании высокого давления (более 2 МПа). Приведенные недостатки устанавливают некоторые ограничения на процесс продавливания полимера через отверстия фильеры. Так, малое давление не позволяет стабильно продавливать расплав полимера через отверстия фильеры с диаметром менее 200 мкм. Отсутствие дегазации не позволяет в достаточной мере обеспечить инертную среду в рабочем пространстве установки, что является критичным фактором для полисилазанов. Кроме того, невозможность перемешивания расплава оказывает прямое влияние на его гомогенность и стабильность свойств.

Полученный опыт использовался при изготовлении опытной установки экструдерного типа, технологическая схема которой представлена на рисунке 26.

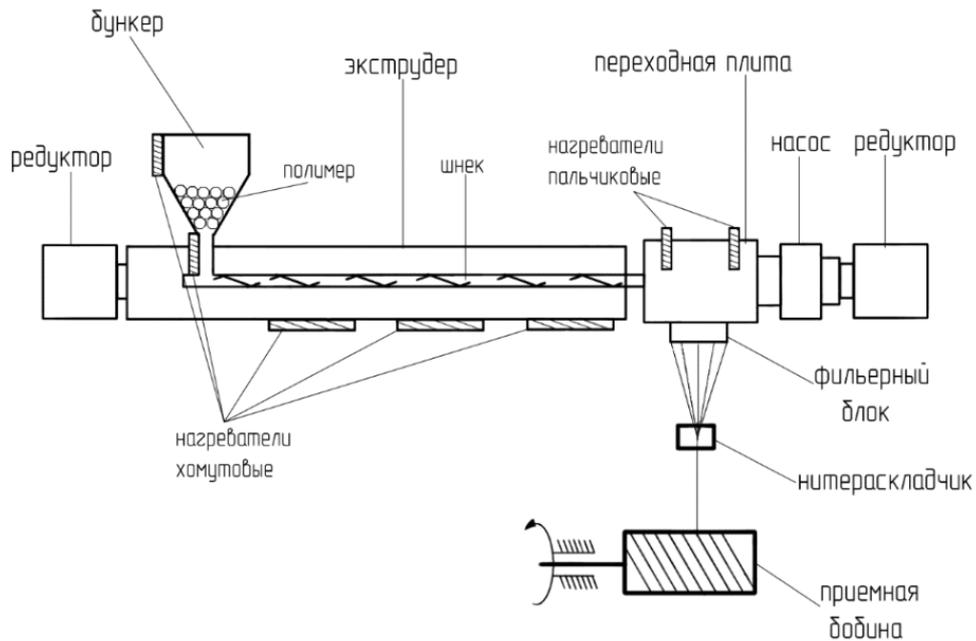


Рисунок 26 – Технологическая схема установки расплавного формования полимерных волокон

Для работы с полисилазанами экструдер снабжен модернизированным обогреваемым бункером загрузки сырья, позволяющем дегазировать рабочее пространство установки и заполнять его инертным газом. Это необходимо, поскольку полисилазаны даже при нормальных условиях на воздухе вступают в реакции гидролиза, быстро теряя азот. Стандартные экструзионные установки снабжены негерметичными загрузочными бункерами, в которых сырье контактирует с воздухом. Обезвоздушивание с последующей подачей инертного газа и обогрев бункера позволяет плавить прекурсор в инертной среде перед подачей на шнек и, таким образом, сохранять достаточное количества азота в структуре. Кроме того, такой бункер позволяет работать с сырьем в виде крупных кусков, которые получены непосредственно после синтеза. Это сокращает технологический процесс получения нитей, минуя операцию гранулирования сырья.

Для предотвращения попадания крупных гранул сырья в первую зону экструдера и образования полимерной пробки на дне бункера перед шнеком установлен специальный решетчатый фильтр. Подача расплавленного полимера через фильтр осуществляется с помощью давления, создаваемого инертным газом.

Шнек экструдера обеспечивает необходимое давление расплава для стабильной подачи до шестеренчатого насоса и далее на фильеру. Производительность экструдера составляет 3 кг/час, что позволяет получать нити разной тексности. Экструдер оснащен нагревателями, обеспечивающими нагрев до 300 °С.

В процессе формования волокна, можно варьировать параметры установки в довольно широких пределах. Одним из основных условий стабильного формования волокон является точное дозирование полимера. Оптимальным устройством для дозированной подачи расплава и нагнетания необходимого давления на фильере является шестеренчатый насос (насос расплава).

Фильерный блок предназначен для стабилизации потока расплава после шестеренчатого насоса, его фильирования и формирования волокон на выходе из фильеры. Состав фильерного блока представлен на рисунке 27.

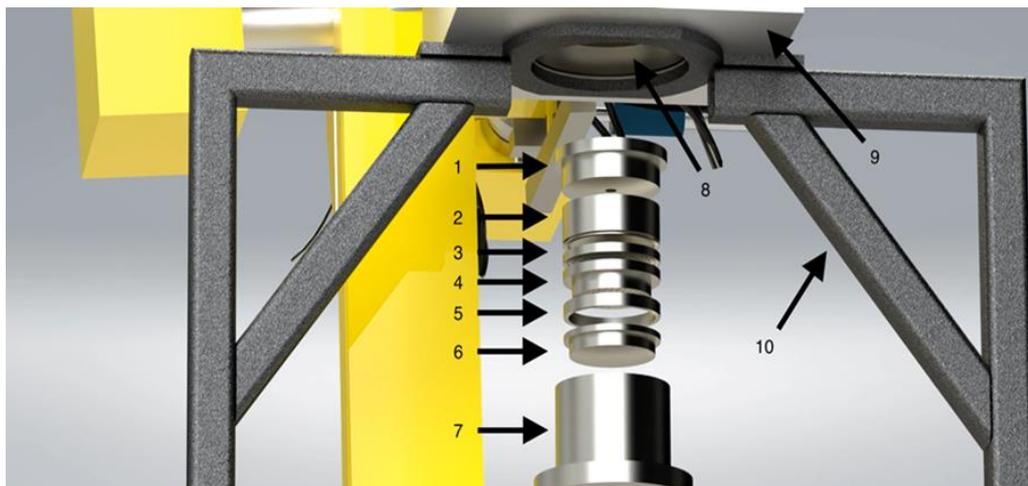


Рисунок 27 – Составные элементы фильерного блока:

1 – крышка; 2 – рассекаатель; 3 – сепаратор 1; 4 – сепаратор 2; 5 – шайба;
6 – фильера; 7 – стакан; 8 – корпус; 9 – короб теплоизоляции; 10 – подставка

Фильерный блок состоит из корпуса, фильтровальных и уплотнительных элементов, решетчатых сепараторов и фильеры. Корпус выполнен во фланцевом исполнении для его крепления к фланцевой трубке от шестеренчатого насоса.

Для стабилизации температурных градиентов расплава по объему фильерного блока и контроля температур на фильере конструкция фильерного корпуса предусматривает использование нагревательного элемента хомутового

типа. Контроль производится с помощью термопары, которая интегрирована в корпус фильерного комплекта на высоте фильеры.

Фильтровальные элементы несут важную функцию «очистки» расплава от примесей, которые оказывают дестабилизирующее влияние на структуру волокна и являются одним из главных источников дефектов. Примеси могут попадать в прекурсор в процессе хранения, транспортировки и гранулировании сырья. Важным является размер ячейки фильтровальной сетки, которая обеспечивает стабильное течение расплава без критического повышения давления, при этом блокируя инородные частицы примесей. При малом размере ячейки часто наблюдается повышение давления расплава с последующим разрывом фильтровальной сетки. При большом размере происходит «засорение» отверстий фильеры частицами прошедших через фильтр примесей.

Для формования полисилазана разработан фильтр, состоящий из трех сеток, с размерами ячеек $40 \times 40 / 80 \times 80 / 100 \times 100$ мкм соответственно. Сетки объединяются алюминиевым кожухом (рисунок 28 а). На первой ступени задерживаются самые крупные частицы примесей, снижая нагрузку на последующие элементы. Таким образом обеспечивается фильтрование расплава при относительно низком давлении на фильтр. Следующим элементом фильерного блока является сепаратор (рисунок 28 б), функция которого заключается в равномерном распределении потока расплава по площади фильеры и придании ламинарности характеру течения расплава.



а

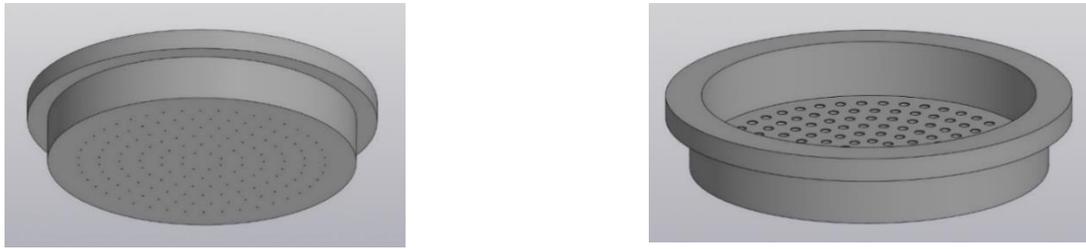


Б

Рисунок 28 – Фильтровальный элемент фильерного комплекта:

а – фильтр расплава; б – сепаратор

Для формования полисилазанов в данной работе использовались несколько фильер российского производства. Модель одной из них представлена на рисунке 29.



а

Б

Рисунок 29 – Модель фильеры для формования полисилазана

Фильеры изготавливались из нержавеющей стали марки 14Х17Н2.

При разработке фильеры использовали перфорацию по концентрическим окружностям с плотным расположением отверстий (капилляров). Для отработки режимов безобрывного прядения использовалась фильера на 1 отверстие, а для комплексной нити – на 100 и 250. В изготовленных фильерах применялся классический коническо-цилиндрический канал, диаметр выходных капилляров отверстий фильер исследовался в диапазоне от 150 до 500 мкм, а соотношение длины капилляра к его диаметру 2/1 и 4/1.

На рисунке 30 представлена изготовленная фильера для расплавного формования полисилазанов на 250 отверстий.



Рисунок 30 – Фильера для расплавного формования на 250 отверстий

На выходе из разогретой фильеры струи расплава могут попадать в воздушную или инертную среду при комнатной или повышенной температуре. Формование проводили с применением разработанной для данного процесса подфильерной сушильной камеры (рисунок 31).



Рисунок 31 – Подфильерная сушильная камера

Камера оснащена подводом и трубкой с инертным газом, которая обеспечивает возможность проведения формования в безвоздушной среде. В качестве инертного газа использовали гелий (подвод трубки располагали в нижней части камеры) и азот (подвод трубки в верхней части камеры). Стыковка с фильерным блоком выполнена в быстросъемном исполнении, что позволяет оперативно очищать фильеру при засорении.

Для определения необходимой температуры нагревателей сушильной камеры проведено исследование распространения теплового потока от нагревательных элементов на корпусе сушильной камеры. Вопрос конструкционного оформления шахты состоит из подвода необходимого количества тепла, достаточного для нагрева внутреннего пространства камеры до рабочей температуры и создания равномерного профиля температур в зоне прохождения волокон. Расчеты выполнялись в программе SOLIDWORKS Flow Simulation.

Расчет начинается с определения объемного расхода азота, необходимого для достижения температуры внутри шахты в 200 °С (рисунок 32).

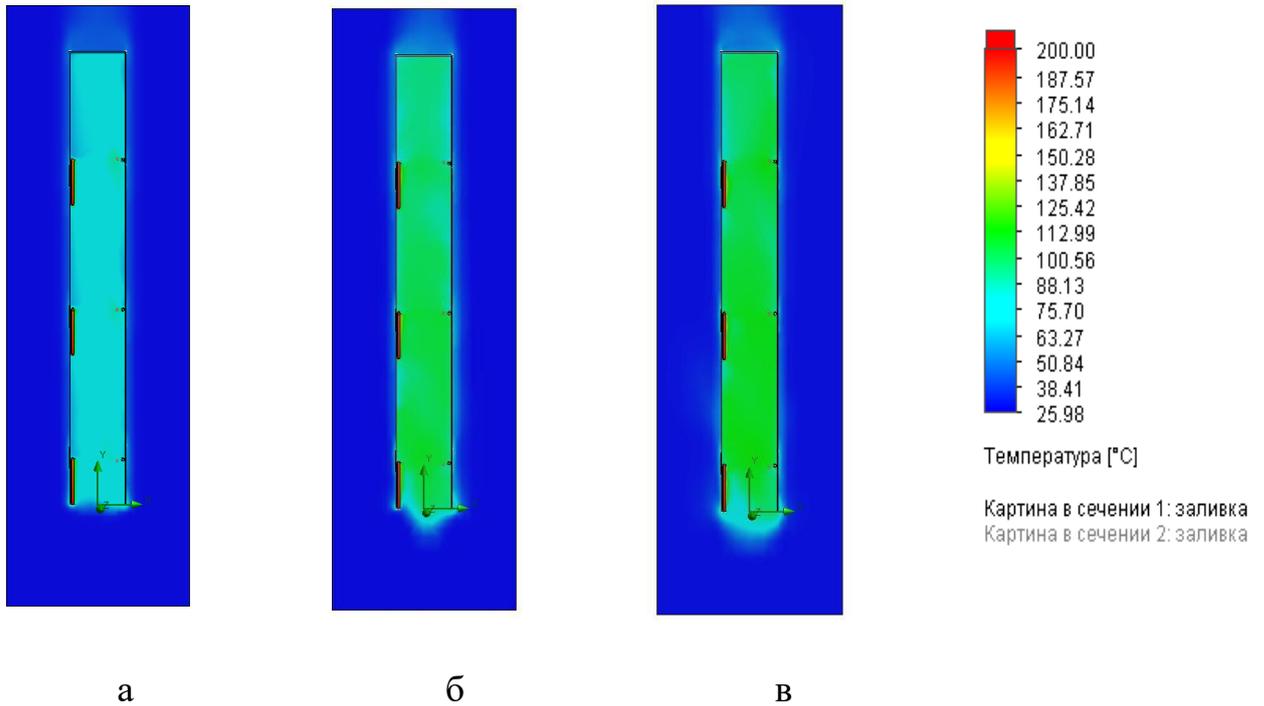


Рисунок 32 – Тепловой расчет сушильной камеры при разных скоростях подачи горячего азота:

а – расход азота 30 л/мин, температура азота в форсунке 200 °С;

б – расход азота 60 л/мин, температура азота в форсунке 200 °С;

в – расход азота 80 л/мин, температура азота в форсунке 200 °С

Установлено, что нагрев внутреннего пространства шахты азотом, прогретым до температуры 200 °С, является нецелесообразным. Даже при расходе газа в 80 л/мин, температура внутри шахты достигала всего 125 °С. В связи с этим был проведен дополнительный расчет с учетом внедрения нагревательных элементов (рисунки 33-35). Расход азота 6 л/мин, температура азота в форсунке 200 °С.

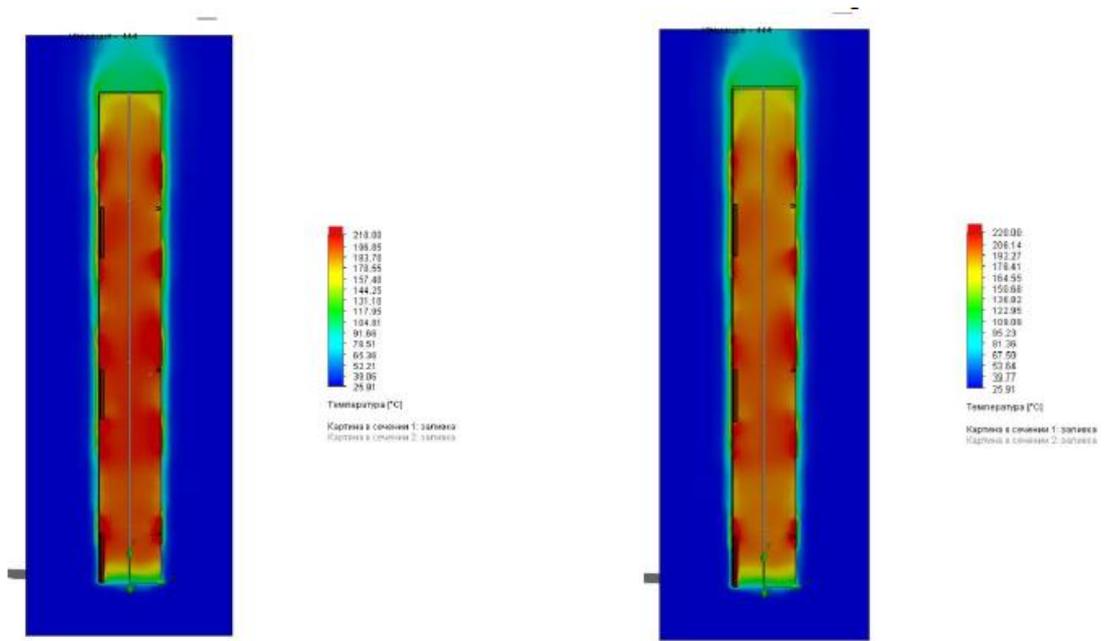


Рисунок 33 – Тепловой расчет сушильной камеры при температуре нагревателей 240 °C

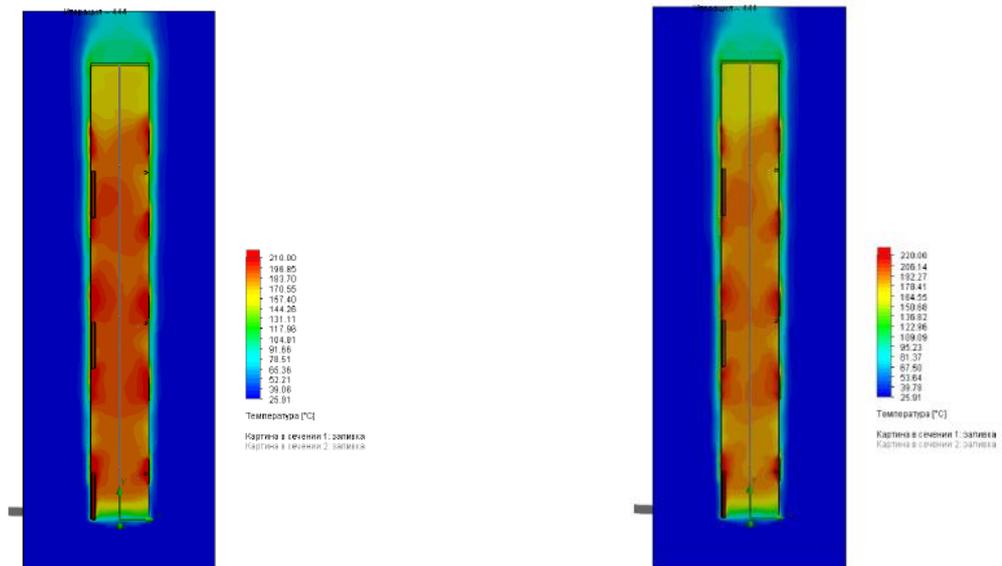


Рисунок 34 – Тепловой расчет сушильной камеры при температуре нагревателей 230 °C

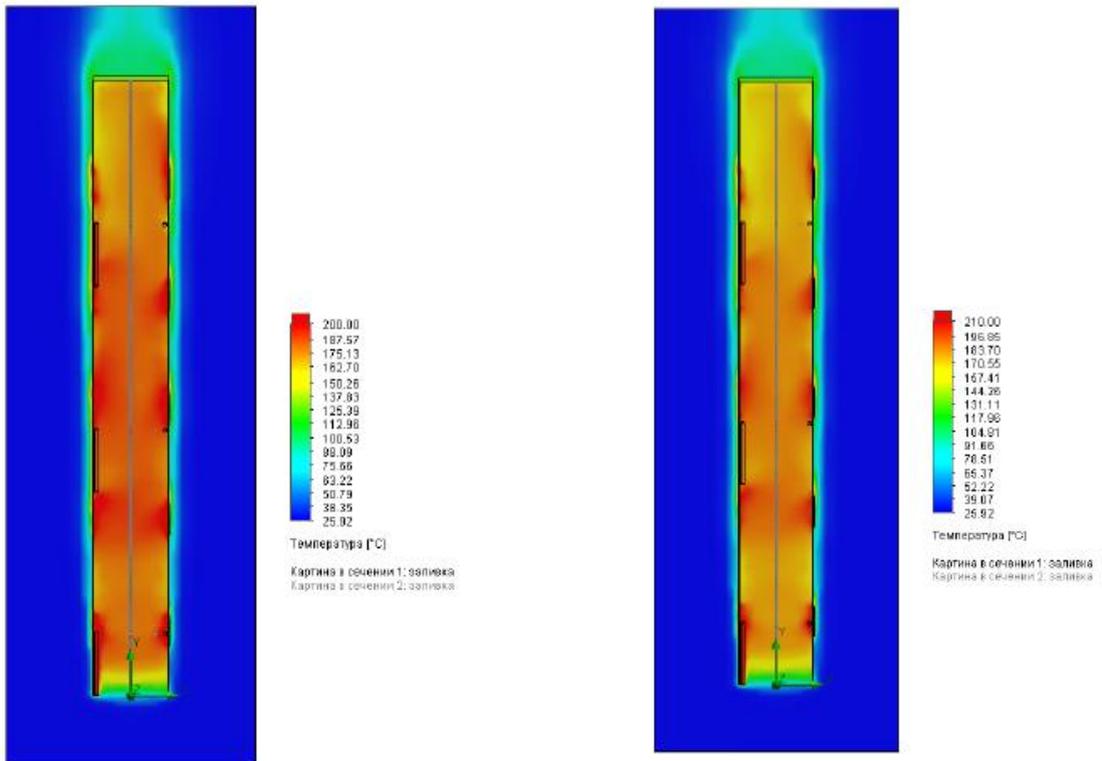


Рисунок 35 – Тепловой расчет сушильной камеры при температуре нагревателей 220 °С

Температура 240 °С на нагревательных элементах является избыточной, что приводит к локальному перегреву на 30 °С. Исходя из градиента температур в модели с нагревателями 220 °С, можно сделать вывод о том, что пространство внутри шахты не достигло требуемой температуры. Рекомендуется установка нагревателей с температурой 230 °С, однако остается градиент в 20 °С. На рисунке 36 представлены результаты расчета тепловых потоков сушильной камеры при температуре нагревателей 230 °С и различной скорости подачи азота.

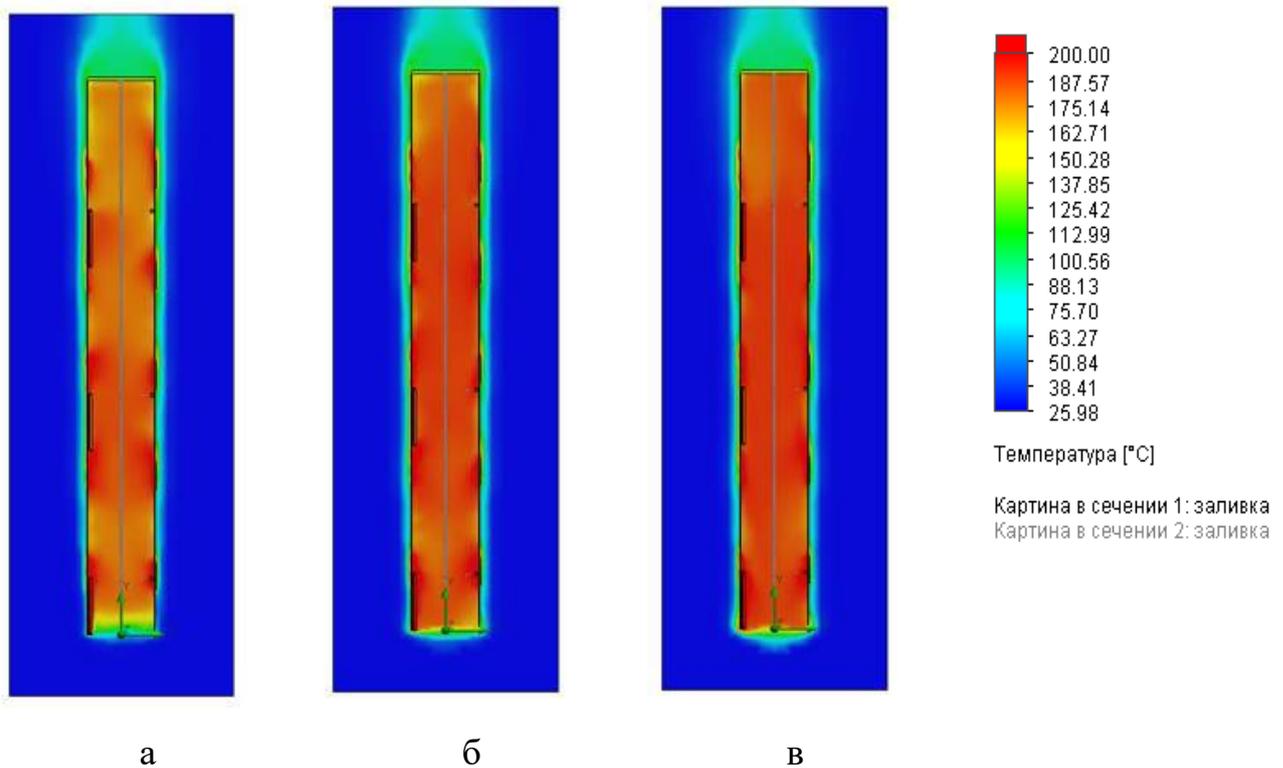


Рисунок 36 – Тепловой расчет сушильной камеры
при температуре нагревателя 230 °C:

а – расход азота 6 л/мин; б – расход азота 33,3 л/мин; в – расход азота 60 л/мин

Видно, что увеличение подачи газа приводит к увеличению конвекционного теплообмена и, следовательно, к уменьшению градиента температур. При расходе газа 33 л/мин, поле температур становится достаточно выровненным. Такой комбинированный способ нагрева служит оптимальным решением для обеспечения равномерного прогрева внутреннего пространства шахты.

Исследование конструкции газовой форсунки включало в себя уточнение диаметров отверстий, которые равномерно располагаются по диаметру замкнутого кольца трубки. Начальный этап исследования включал определение объёмного расхода через каждое из отверстий, имеющих одинаковый диаметр в 1 мм. Давление в системе варьировалось, изменяя объёмный расход. Представлены графики для трех значений объёмного расхода (рисунок 37): 1) «10 л/мин»; 2) «20 л/мин»; 3) «40 л/мин».

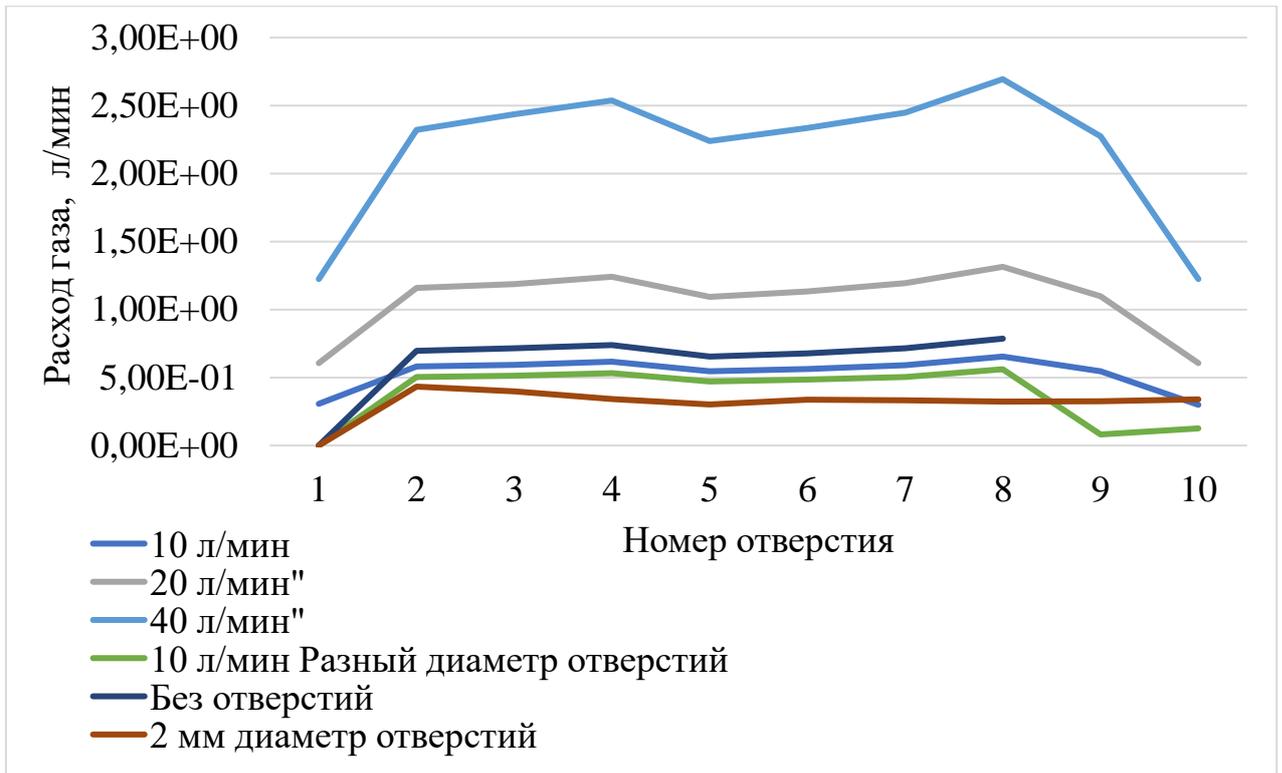


Рисунок 37 – Объемный расход газа через отверстия форсунки

Для решения проблемы неравномерного обдува было предложено увеличить диаметр отверстий до 2 мм. Угол обдува стал равным 360 градусов, обеспечивая равномерное распределение газа по всей длине трубки. Модель форсунки представлена на рисунке 38.



Рисунок 38 – Модель форсунки для подачи инертного газа в сушильную камеру

На выходе из камеры полимерные волокна наматываются на катушки устройства вытяжки и приема нити (рисунок 39).



Рисунок 39 – Устройство вытяжки и приёма нитей установки расплавного формования

Механизм приёма и раскладки нити позволяет: собрать волокна в комплексную нить; обеспечить требуемый коэффициент вытяжки волокна из отверстия фильеры; равномерно распределить волокно на шпуле.

Для оценки характера течения расплава и градиента температур выполнен расчет (моделирование) профилей температуры и давления в «пустом» фильерном блоке и при течении модельного полимера. Для численного решения уравнений использовался метод конечных элементов (FEM) в программном комплексе SolidWorks Flow Simulation. Расчет осуществлялся в 3D постановке, температура нагревателей была задана константой (рисунок 40).



Рисунок 40 – Профиль давления в фильерном блоке

Расчет (модель) демонстрирует равномерный профиль по давлению в фильтрном блоке (рисунки 41-43). Разница между давлением на входе в фильтрный блок и фильтрой составляет 0,05 бар, что является допустимым в рамках погрешности. Для осуществления заданного расхода $15 \text{ см}^3/\text{мин}$ (стандартный расход для обеспечения стабильного формования расплава полисилазана) давление в системе составит около 9 атм.

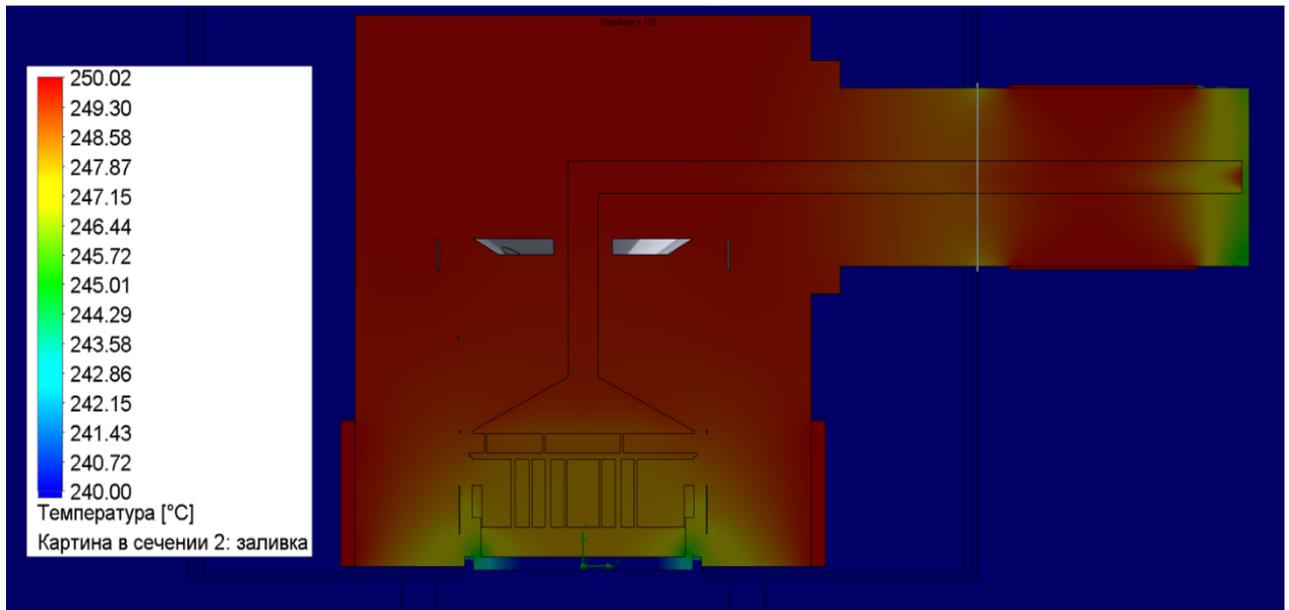


Рисунок 41 – Температурный профиль в фильтрном блоке с расплавом полимера

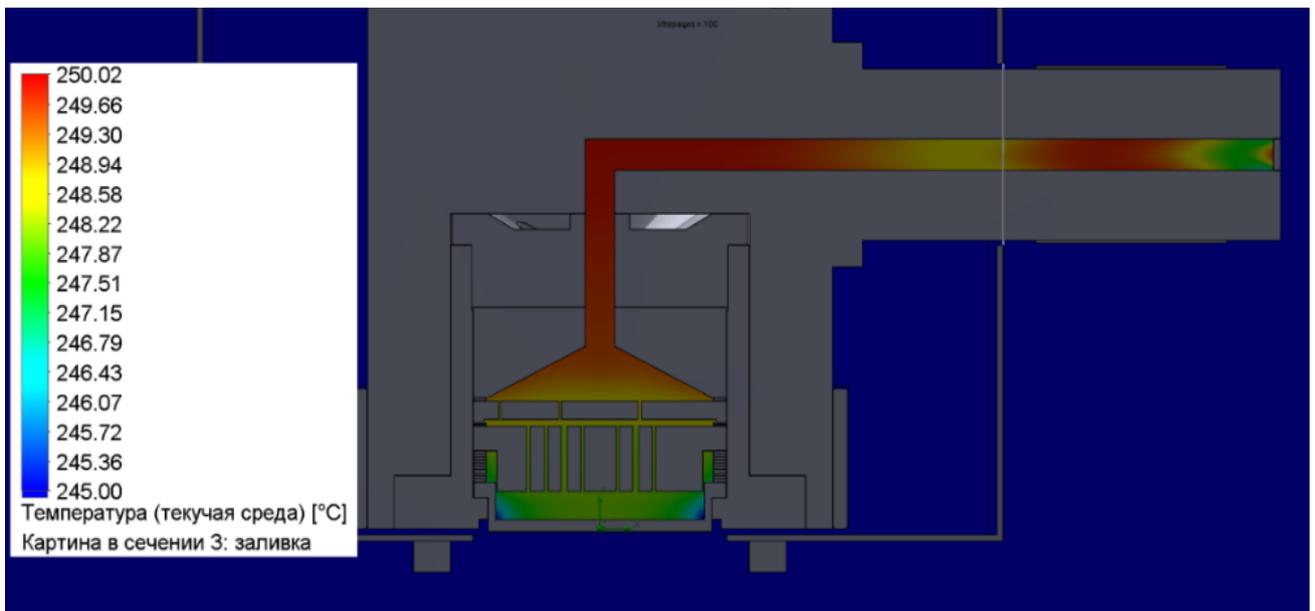


Рисунок 42 – Температурный профиль текущей среды (полимера) в фильтрном блоке

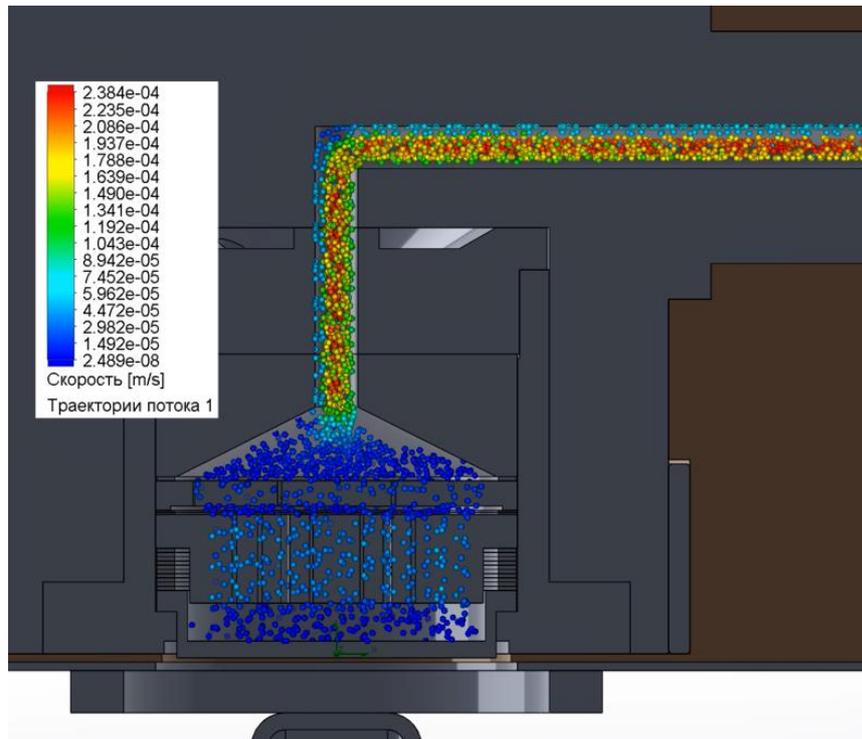


Рисунок 43 – Фильтрный блок, течение полимера, вид сбоку

Гидродинамическая модель выявила образование вихревого потока в области г-образного перехода (рисунок 44), что может приводить к образованию некоторой застойной зоны и неравномерному полю скоростей входного канала. Однако данное явления не оказывает значительного влияния на характер течения в целом и минимизируется в области капилляров фильеры.

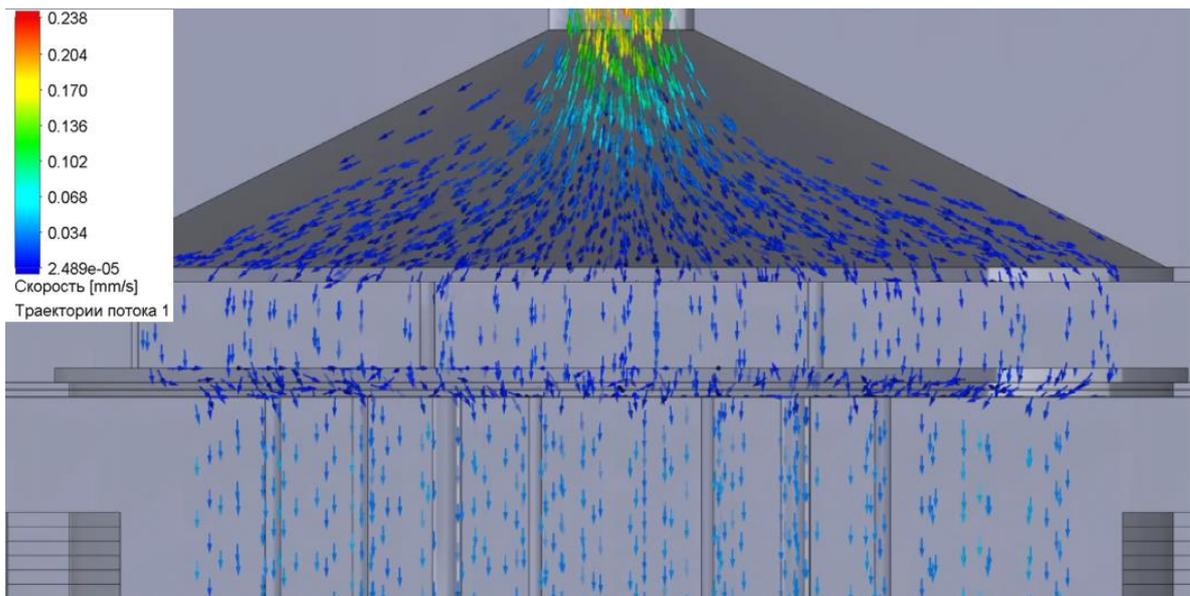


Рисунок 44 – Характер течения расплава полимера в фильерном блоке

Конечный вид установки по получению керамических SiCN-волокон приведен на рисунке 45.

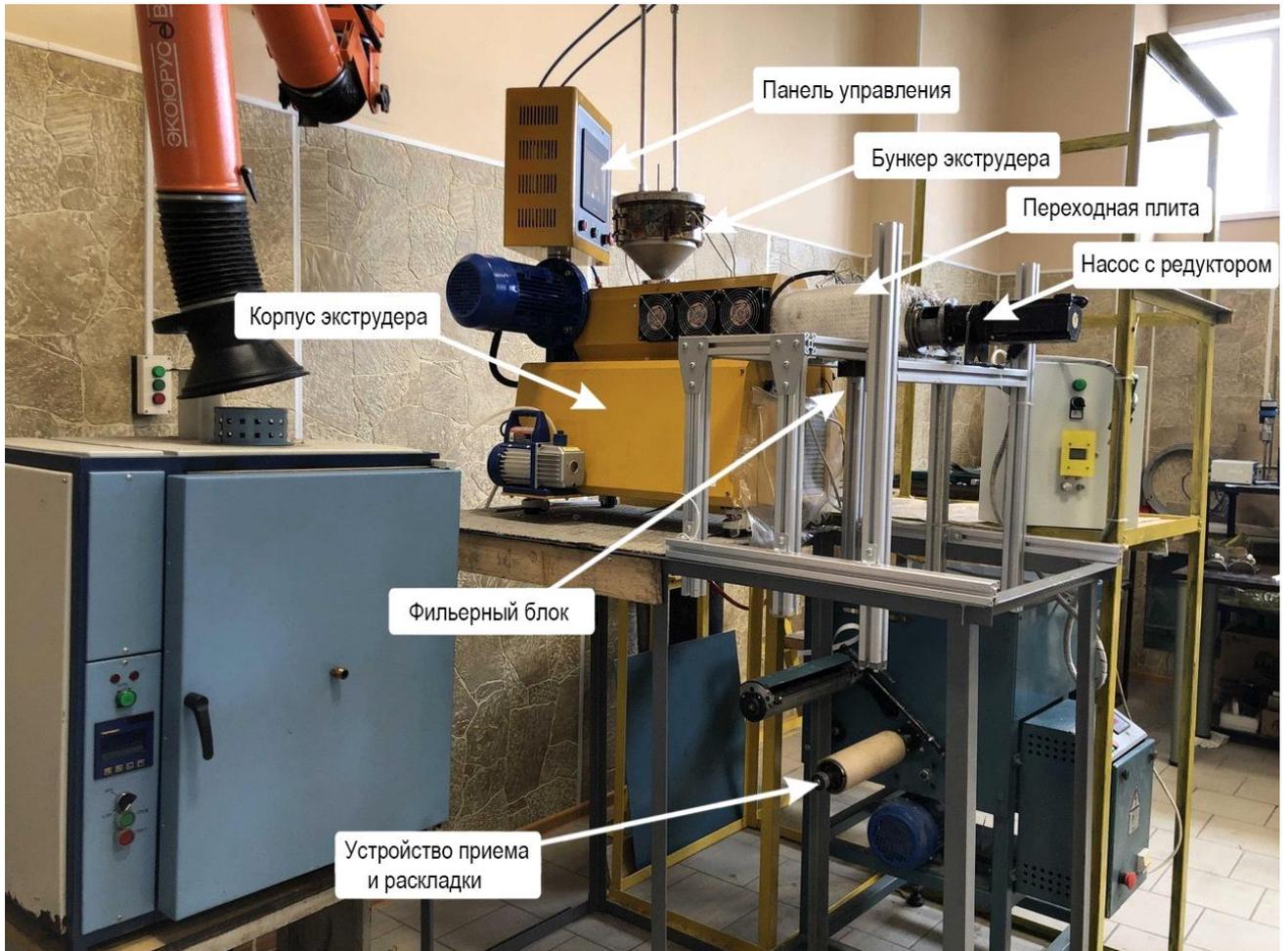


Рисунок 45 – Общий вид опытной установки расплавного формования полимерных волокон

4.2 Формование полимерных волокон

Для оценки волокнообразующей способности полисилазана проводили экструзию волокон с вытяжкой под собственным весом и приёмом полученного волокна на разных расстояниях от фильеры, с определением диаметра волокон. Зависимость диаметра от высоты приёма представлена на рисунке 46.

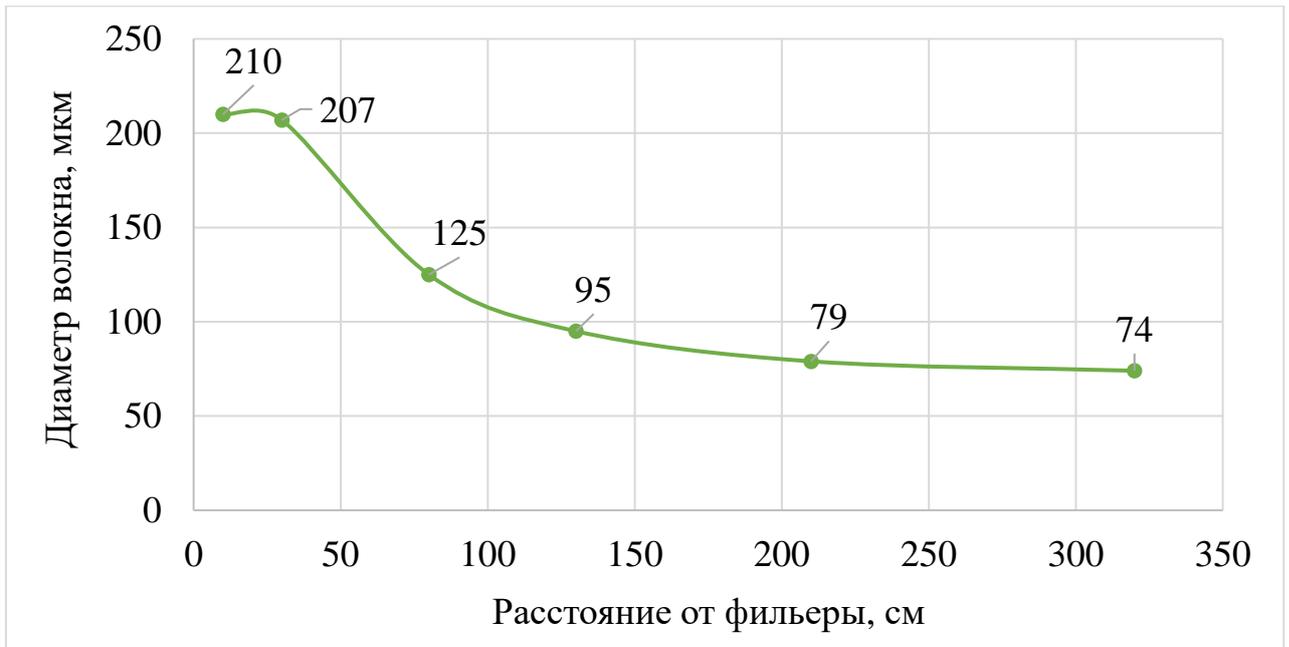


Рисунок 46 – Зависимость диаметра полисилазанового волокна от высоты вытяжки под собственным весом

Результаты показывают удовлетворительную волокнообразующую способность расплава полисилазана: диаметр волокон под собственным весом уменьшился в 3,33 раза и на расстоянии 3 метров от фильеры составил 75 мкм. Наиболее активно процесс вытяжки происходит на расстоянии от 30 до 100 см от фильеры и составляет 59 %. Верхняя граница объясняется недостаточной для вытяжки под собственным весом массой волокна (0-30 см), а верхняя – стеклованием волокна и постепенной фиксацией структуры молекул полимера по мере снижения температуры. На расстоянии от 100 до 300 см уменьшение диаметра составляет 18 % от общей вытяжки. Снижение диаметра в 3,33 раза в результате вытяжки под собственным весом является максимальным, дальнейшее увеличение высоты (более 300 см) не способствует его снижению. В связи с этим необходимо дополнительно вытягивать нить с помощью намоточного устройства.

При экструзии волокна формируется его первичная структура. При истечении из отверстий фильеры степень вытягивания волокна находится на достаточно низком уровне, а цепочки молекул формируются с высокой степенью разветвления и малой ориентацией вдоль плоскости вытяжки нити. Для вытягивания и перегруппировки макромолекул в осевом направлении нити выполняется

принудительная пластификационная вытяжка. Ориентационное вытягивание повышает прочностные свойства нити, а также модуль деформации, способствуя уменьшению удлинения при разрыве.

Задаваясь производительностью экструдера, выполняли расчет диаметра волокна и определяли зависимость диаметра от скорости приема нити:

$$\frac{Q}{n} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot L. \quad (20)$$

Тогда диаметр вычислялся по следующей формуле:

$$d = \sqrt{\frac{4Q}{\pi \cdot n \cdot L}}, \quad (21)$$

где Q – расход расплава, поступающий из фильеры, см³/мин;

n – количество отверстий в фильере;

d – диаметр волокна, мкм;

L – длина намотанной за минуту нити ($\pi \cdot d_{\text{шп.}} \cdot N_{\text{об/мин}}$), см.

Изменять диаметр волокна возможно, регулируя параметры фильерной вытяжки. Регулируемыми параметрами при расчете являлись расход расплава [Q] и скорость приемной шпули [N]. Остальные параметры являлись фиксируемыми:

- число отверстий в фильере [n] = 150;
- диаметр приемной шпули $d_{\text{шп.}} = 16$ см.

При входных параметрах $Q = 16,5$ см³/мин; $N_{\text{об/мин}} = 700$, диаметр полимерного волокна составил:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 16.5}{3.14 \cdot 150 \cdot 3.14 \cdot 16 \cdot 700}} \cdot 10000 = 19,96 \text{ мкм} \quad (22)$$

При входных параметрах $Q = 16,5$ см³/мин; $N_{\text{об/мин}} = 350$, диаметр полимерного волокна составил:

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 16.5}{3.14 \cdot 150 \cdot 3.14 \cdot 16 \cdot 350}} \cdot 10000 = 28,23 \text{ мкм} \quad (23)$$

На рисунке 47 изображены теоретическая и экспериментальная зависимости диаметра полимерных и керамических волокон от скорости вытяжки нити.

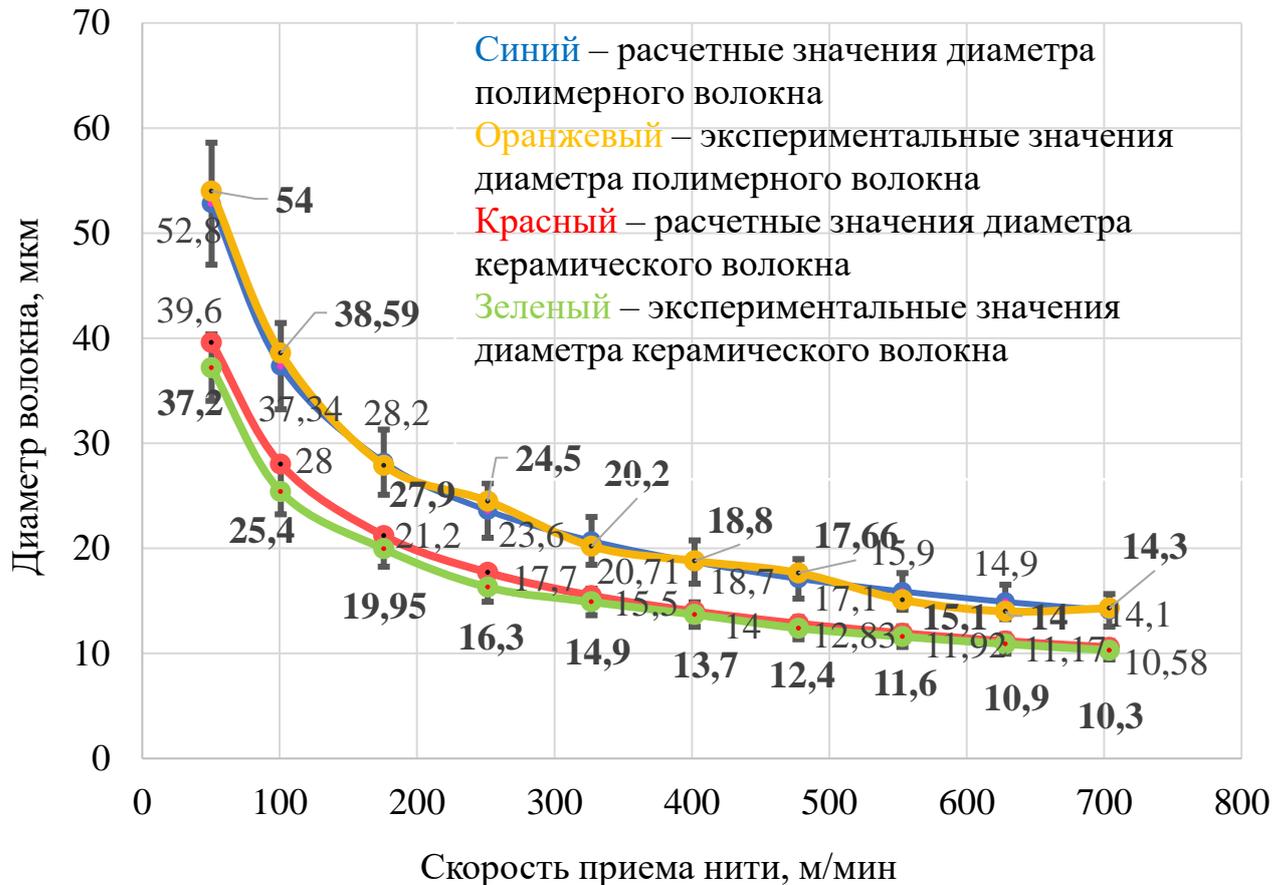


Рисунок 47 – Зависимость диаметра полимерных полисилазановых и керамических SiCN-волокон от скорости вытяжки

Расчетные данные подтверждаются экспериментальными: при формировании со скоростью 650 об/мин средний диаметр выборки SiCN-волокон составил 15,5 мкм, тогда как теоретический расчет диаметра при заданной усадке в 25 % составил 14,9 мкм.

К детерминирующим параметрам процесса формирования относятся температура расплава, давление или скорость истечения расплава из фильеры и скорость приема нити.

Поскольку температурный фактор вносит наибольший вклад в стабильное формирование, его исследование проводится первым. При этом, процесс экструзии проводится при максимально возможной вытяжке (минимально допустимое давление истечения при максимальной скорости приемного ролика). Эксперименты

по формированию проводили, используя данные температурно-вязкостной зависимости полисилазана (рисунок 48).

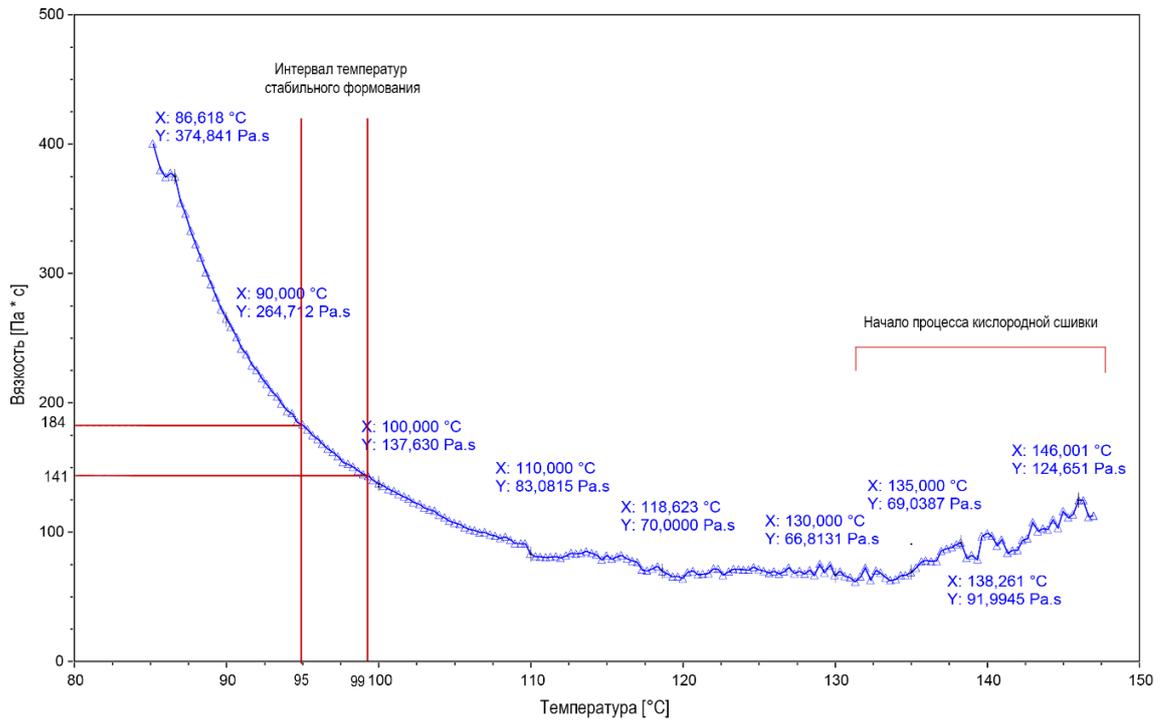


Рисунок 48 – Зависимость вязкости расплава полисилазана от температуры

На рисунке 49 представлена зависимость времени формирования моноволокна от температуры расплава полисилазана.

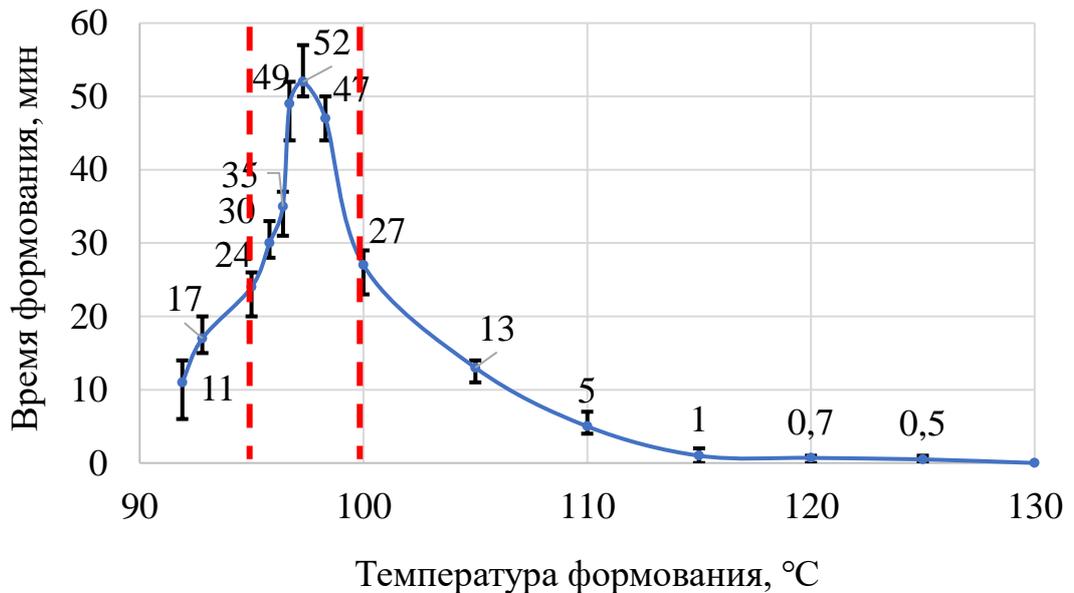


Рисунок 49 – Зависимость времени формирования моноволокна от температуры расплава полисилазана

Температурный интервал стабильного формования (безобрывно более 25 минут) моноволокна для рассмотренного образца составляет 95-100 °С. Изменение температуры с шагом всего в несколько градусов значительно влияет на вязкоупругие свойства расплава. Как следствие, подбор температурного интервала является определяющим фактором получения стабильной непрерывной нити.

Результаты отработки режимов формования комплексной нити представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Оработка режимов формования ПС-волокна

№ запуска	Диаметр приемной шпули, м	Температура на фильерном блоке, °С	Вязкость, Па·с	Скорость истечения расплава, см ³ /мин	Скорость приема нити, об/мин	Диаметр SiCN-нити, мкм	Обрывность, %	Наблюдения
1	0,16	82	499	18	350	23,5	10	недогрев
2		86	375	18	350	23,9	2,6	
3		90	265	18	350	24,5	1,3	температурный интервал стабильного формования
4		95	184	18	350	21,9	2,0	
5		100	137	18	350	26	5,3	
6		105	102	18	350	27,1	6,7	перегрев
7		95	184	18	350	23,1	1,3	определена минимальная скорость истечения
8		95	184	18	350	24,3	2,0	
9		95	184	12	350	21,95	1,3	Повышение обрывности
10		95	184	9,6	350	20,7	4,7	
11		95	184	8,4	350	19,1	6,0	определена максимальная скорость намотки
12		95	184	12	400	17,1	2,0	
13		95	184	12	450	20,7	3,33	
14		95	184	12	550	18,1	4,0	
15		95	184	12	600	17,8	3,33	
16		92	132	12	650	15,5	4,6	Повышение обрывности
17		92	132	12	700	14,3	7,33	
18		92	132	12	800	13,7	11,3	

Шаг изменения температуры не превышал 5 °С. При заданных температуре и расходе стабилизируется истечение струй расплава из всех отверстий фильеры без принудительной вытяжки (под собственным весом). Если при установленных режимах характер истечения нестабильный и наблюдается обрывность, производится стабилизация давления. В случае образования сгустков расплава, как на рисунке 50, производится очистка фильеры. Если вышеперечисленные приемы

не помогают добиться стабилизации формования, регулируется температура с указанным шагом.



а

Б

Рисунок 50 – Формование полисилазана:

а – нестабильное формование полисилазана с образованием сгустков на поверхности фильеры; б – стабилизация формования после регулирования давления и очистки фильеры

При температуре 83 °С исследуемая партия полисилазана обладает вязкостью около 300 Па·с, что сопровождается достаточно быстрым стеклованием (твердением) волокна (рисунок 51). При стекловании прекращается ориентационное вытягивание молекул полимера. При заправке такой нити на шпулю количество обрывов увеличивается. При данной температуре обрывность составила 10 %.



Рисунок 51 – Застеклованные ПС-волокна при недогреве фильеры

Подъем температуры до 92 °С позволил снизить вязкость на 54 % (132 Па·с), а обрывность до 1,3 %. Полученные температурные режимы близки к аналогичным на моноволокне. Дальнейшее повышение температуры сопровождалось перегревом расплава и увеличением обрывности до 7 %. Снижение давления на фильере сопровождалось достаточно сильным ростом обрывности. Стабилизация потока расплава с расходом 12 см³/мин и увеличение числа оборотов приемной шпули до 650 привело к получению полимерных волокон с диаметром 20,5-20,7 мкм волокон и обрывностью в процессе формования 4,6 %.

Для более детального изучения реального течения струй расплава была выполнена съемка фильеры в процессе формования (рисунок 52).

На представленных фотографиях наблюдается ламинарное истечение расплава полимера. У большинства волокон наблюдается повторяемость формы поперечного сечения волокна как для формования без принудительной вытяжки, так и с принудительной вытяжкой. Видно, что при удалении вниз от фильеры происходит монотонное утончение волокна расплава по высоте. Это свидетельствует о том, что вблизи фильеры течение расплава полимера происходит в оптимальном диапазоне значений параметров, сохраняется расход расплава.

На рисунке 52 можно наблюдать безобрывное истечение правильной формы, с утончением цилиндрической формы волокна в конусную сразу же на выходе из отверстия. На расстоянии 7 мм наблюдается основное снижение диаметра с 250 мкм до 90 мкм. В волокнах отсутствуют пузыри воздуха и прочие дефекты: твердые включения, вздутия, перекруты, трещины, изломы.

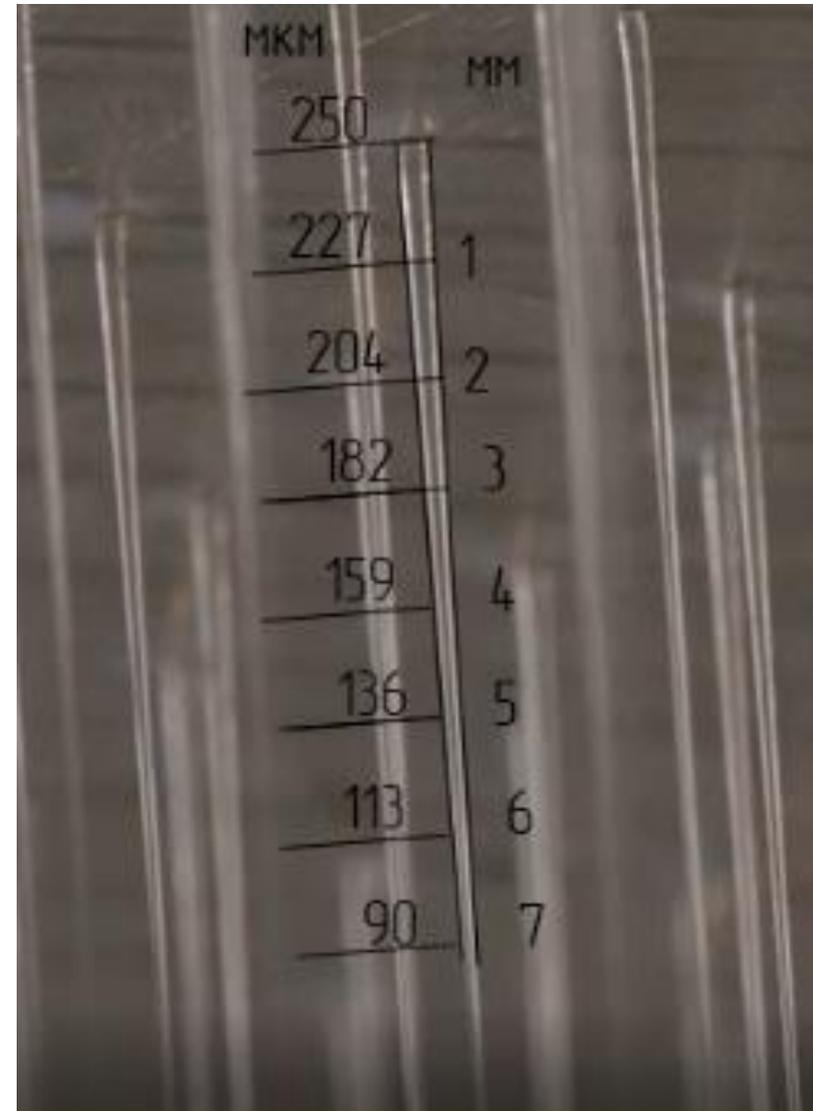
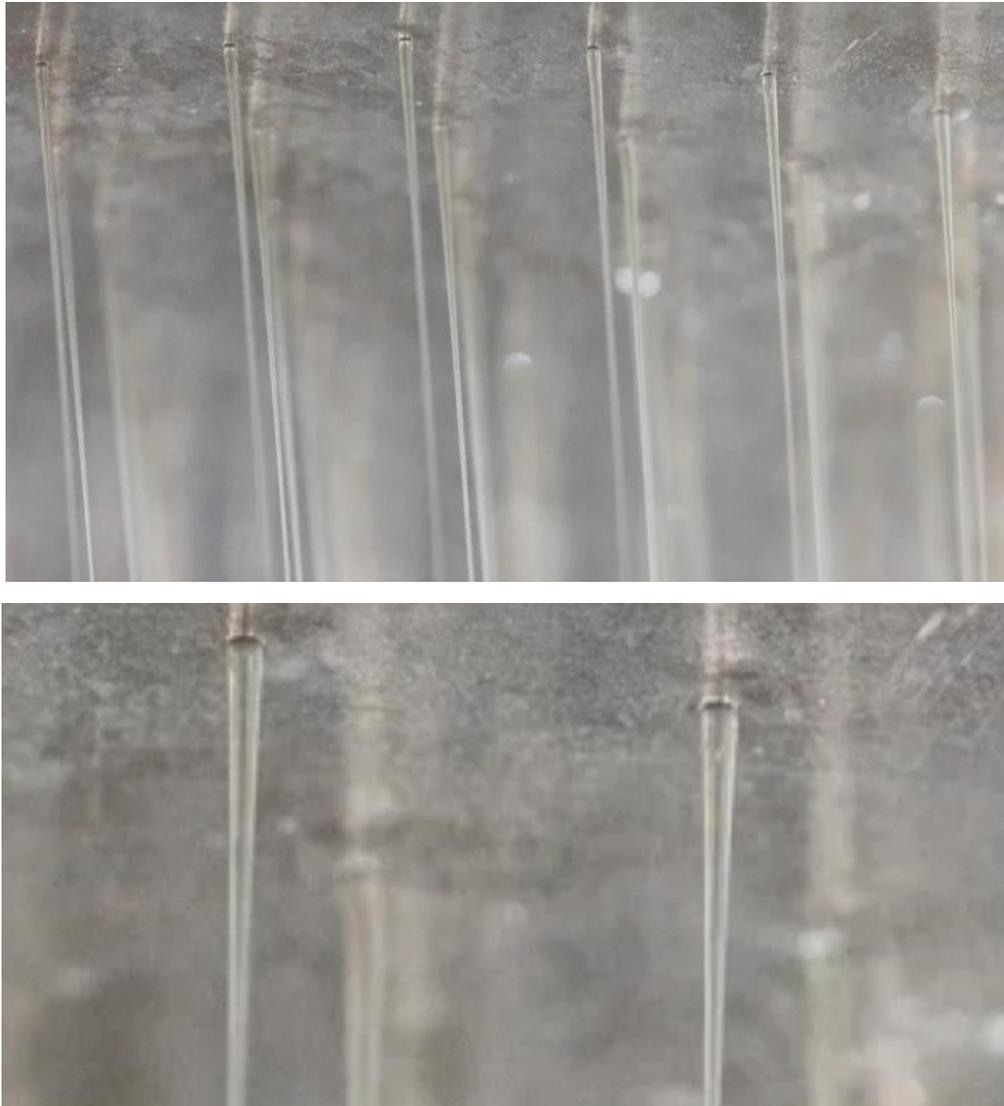


Рисунок 52 – Съемка истечения расплава полисилазана из фильеры в процессе формования

В результате обработки режимов были изготовлены образцы полимерных полисилазановых волокон (рисунок 53).



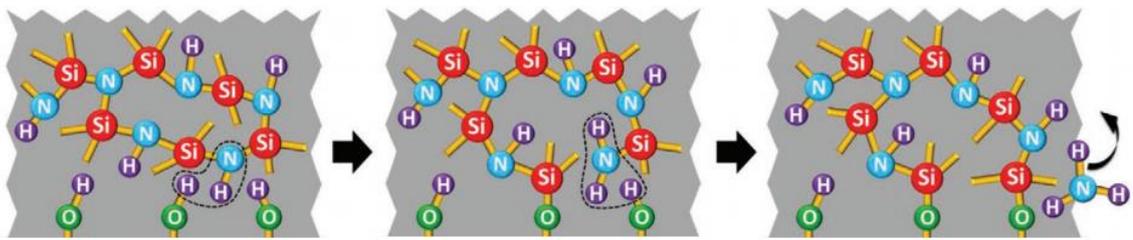
Рисунок 53 – Свежесформованные полимерные полисилазановые волокна

4.3 Отверждение полимерных волокон

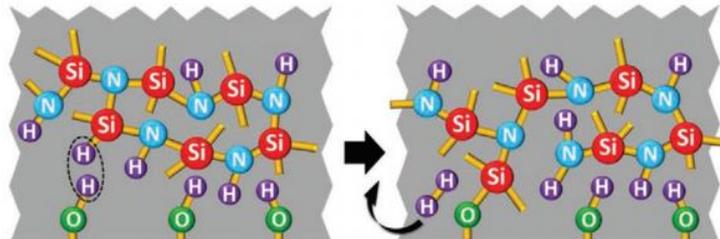
Под отверждением или пространственной сшивкой полимерных волокон следует понимать реакции функциональных групп, входящих в структуру полимера, приводящие к образованию пространственной сетки за счет образования поперечных связей.

Полимерные волокна после формования представляют собой хрупкий материал, который плавится при нагревании. Для придания неплавкости и повышения прочностных характеристик нити возникает необходимость проведения сшивки.

Сшивку полимерных волокон проводили на воздухе и с помощью электронного пучка. Отверждение полисилазановых волокон на воздухе протекает в соответствии с реакциями, представленными на рисунке 54. В результате процесса растет число поперечных силоксановых (Si-O-Si) связей, происходит релаксация напряжений, возрастает эластичность и прочность на растяжение.



А



Б

Рисунок 54 – Механизм отверждения полисилазана на воздухе:

а – разрыв связи Si-N; б – разрыв связи Si-H

Полисилазан способен к отверждению на воздухе при комнатной температуре, однако процесс диффузионный и длится более 24 часов. Для сокращения времени отверждения на воздухе процесс проводят при повышенной температуре. Для подбора режима окислительной сшивки использовали результаты термогравиметрического анализа полисилазана. На рисунке 55 приведены данные ТГА со скоростью нагрева 10 °С /мин в среде воздуха.

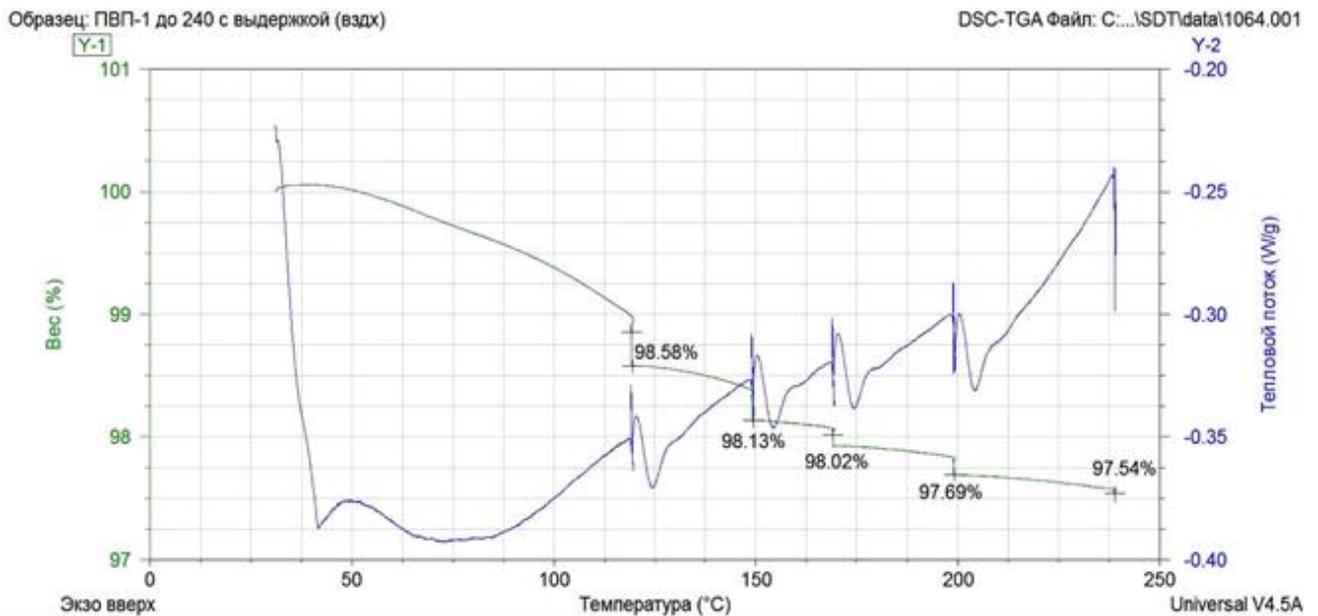


Рисунок 55 – Термогравиметрический анализ полисилазана в среде воздуха

Для окисления определен диапазон температур: 120 °С, 150 °С, 170 °С, 200 °С. Потеря массы начинается после 50 °С. В интервале температур от 120 до 150 °С происходит наиболее активное окисление. После 200 °С процесс окисления завершается. При анализе степени сшивки (гель-фракции) отвержденных волокон было установлено, что нити, термостабилизированные при температуре 200 °С имели наиболее высокий процент сшивки (95 %).

Свежесформованное полисилазановое волокно является термопластичным полимером. Проведение термообработки волокна сразу после его формования приводило к потере формы и слипанию волокон. Стадия предварительной выдержки свежесформованного волокна на воздухе позволяла проводить процессы сшивки при комнатной температуре для последующей успешной термообработки.

С целью определения минимального периода нахождения на воздухе перед процессом окисления при повышенной температуре свежесформованное волокно выдерживали при комнатной температуре от 0,5 до 10 часов. Минимальное время выдержки на воздухе с сохранением формы волокна при дальнейшей термообработке составило 5 часов. Меньшая выдержка сопровождалась слипанием филаментов уже при температуре 50°С. При этом обязательной является выдержка при температуре 80 °С, иначе волокна аналогичным образом плавятся.

Помимо этого, определяли минимальное время окисления волокон при комнатной температуре. Свежесформованное волокно выдерживали на воздухе от 1 до 24 часов и далее шпули помещали в вакуумную печь, вакуумировали рабочее пространство и подавали аргон. Термообработка проводилась до 200 °С.

Установлено, что выдержка на воздухе менее 5 ч не обеспечивает достаточное количество кислородных поперечных связей. Волокна расплавились, прилипая к поверхности подложки (рисунок 56 б). Образцы, выдержанные от 5 до 20 часов, частично сохраняли форму волокна при последующей термообработке, однако продолжали наблюдаться эффекты плавления. Для окисления волокон на воздухе при комнатной температуре необходимо от 24 до 72 часов в зависимости от состава прекурсора и степени необходимой сшивки.



а

Б

Рисунок 56 – Полисилазановые волокна:

а – свежесформованные; б – после выдержки на воздухе и термообработки на 200 °С в среде аргона

Таким образом в работе проведено отверждение образцов полисилазановых волокон на воздухе двумя способами:

1) $T = 25\text{ °C}$; $\tau_{\text{выдержки}} = 72\text{ ч}$;

2) $T = 25\text{ °C}$; $\tau_{\text{выдержки}} = 5\text{ ч}$;

$T = 80\text{ °C}$; $V = 60\text{ °C/ч}$; $\tau_{\text{выдержки}} = 0,5\text{ ч}$;

$T = 120\text{ °C}$; $V = 60\text{ °C/ч}$; $\tau_{\text{выдержки}} = 0,5\text{ ч}$;

$T = 150\text{ °C}$; $V = 60\text{ °C/ч}$; $\tau_{\text{выдержки}} = 0,5\text{ ч}$;

$T = 170\text{ °C}$; $V = 60\text{ °C/ч}$; $\tau_{\text{выдержки}} = 0,5\text{ ч}$;

$T = 200\text{ °C}$; $V = 60\text{ °C/ч}$; $\tau_{\text{выдержки}} = 0,5\text{ ч}$;

$T = 30\text{ °C}$.

Очевидным минусом окисления на воздухе является высокое содержание кислорода и сниженное количество азота в составе керамического волокна. Прочность такого волокна при температурах выше 1000 °С снижается за счет удаления углерода и кислорода из волокна в виде CO и SiO, увеличивая количество дефектов.

Другим способом отверждения, используемым в данной работе, является сшивка электронным пучком.

Стадия электронно-лучевой обработки является наиболее перспективным методом отверждения полимерной ПС-нити, позволяющим получить малоокислородные SiCN-волокна. Процесс направлен на пространственную сшивку молекул полисилазана с образованием поперечных связей Si-N (Si-Si, Si-C).

Принцип получения электронов высоких энергий заключается в следующем: электроны испускаются в сверхвысоком вакууме (около $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па) при нагревании катода из гексаборида лантана (LaB_6), и ускоряются в электростатическом поле, приложенном между катодом и анодом. Ускорение происходит от катода, который подключен к отрицательному высоковольтному потенциалу, к заземленному выпускному окну ускорителя в качестве анода. Для фокусировки ускоренных электронов в пучок в плоскости окна ускорителя используется электронно-оптическая система.

При тормозящем излучении высокоэнергетических электронов генерируются рентгеновские лучи. По этой причине электронный ускоритель должен быть оборудован защитным бункером (корпусом). Основными параметрами электронного пучка являются его ускоряющее напряжение, ток и мощность. Отношение мощности электронного пучка к входной мощности определяет эффективность ускорителя электронов.

Механизм бескислородной сшивки полисилазана представлен на рисунке 57. При воздействии электронного пучка по одному из направлений происходит разрыв связей Si-H, C-H при Si-CH₃ и Si-R, с выделением газообразных низших углеводородов RH и образованием Si-CH₂-Si. Реакция идет по механизму радикального замещения с дальнейшей рекомбинацией радикалов и образованию новых Si-C связей. По второму направлению происходит разрыв Si-R и N-H связей с выделением RH и образованию новых Si-N комбинаций. Далее образовавшиеся фрагменты молекул с новыми связями по обоим направлениям взаимодействуют друг с другом, преимущественно за счет разрыва связей Si-R (в основном Si-CH₃) с одной стороны и N-H с другой. Это приводит к образованию новых поперечных Si-N связей и пространственной сшивке молекул полисилазана.

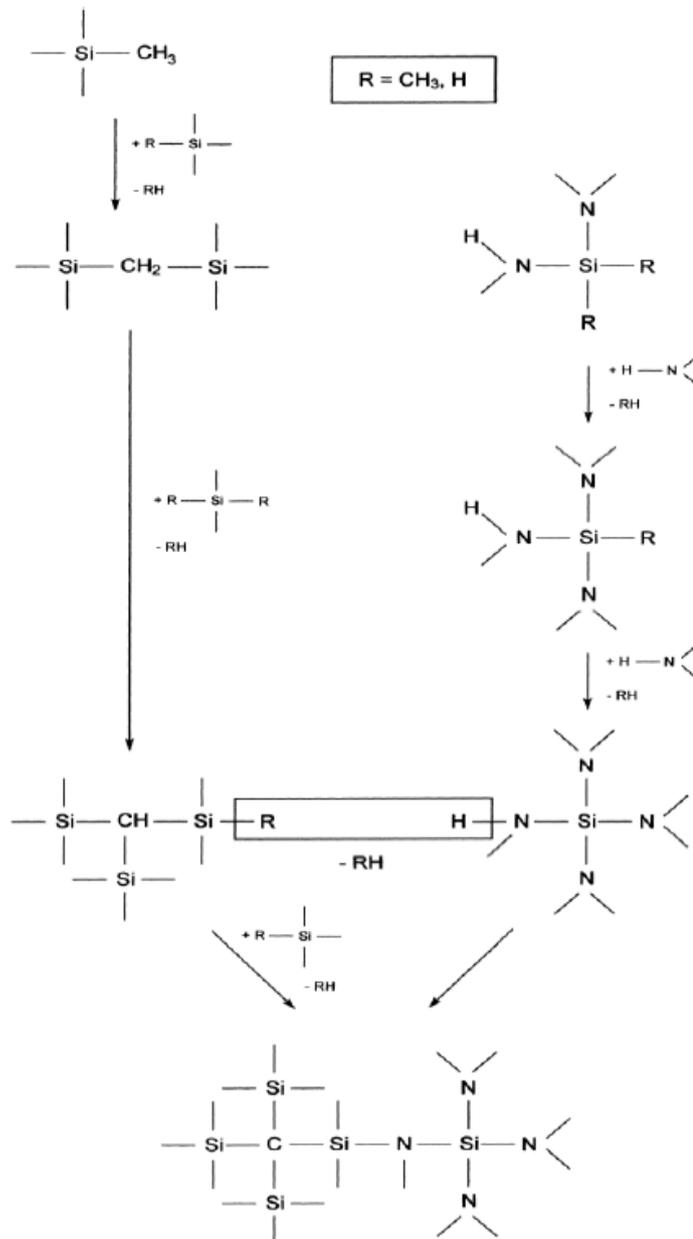


Рисунок 57 – Реакции бескислородной сшивки полисилазана

Диапазон энергии ускоренных электронов определяет глубину проникновения электронного пучка в облучаемый материал. Для ускорителей электронов средней энергии (от 500 кэВ до 5 МэВ) проникновение пучка принято выражать на основе экспонирования с равным входом и выходом в материале с единичной плотностью. На рисунке 58 показаны кривые распределения дозы по глубине для энергии пучка от 1,0 до 5,0 МэВ в сантиметрах воды, полученные из расчетов методом Монте-Карло с использованием кода ITS3 (Integrated Tiger Series) [114].

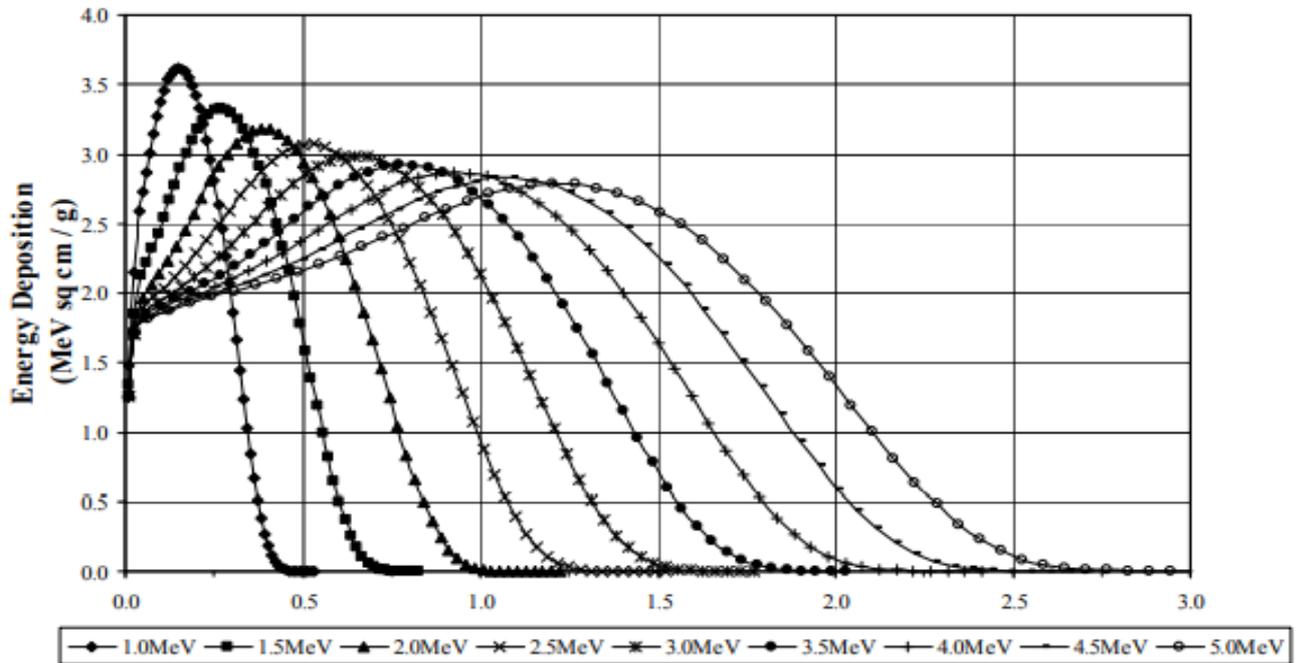


Рисунок 58 – Проникновение энергии для электронного пучка в сантиметрах воды для диапазона энергий 1.0 – 5.0 МэВ

На рисунке 59 в упрощенном виде показана зависимость проникновения электронного пучка от энергии электронов в области средних и высоких энергий в виде линейной функции с использованием критериев равного входа и выхода в сантиметрах воды или материалах с единичной плотностью [60-63].

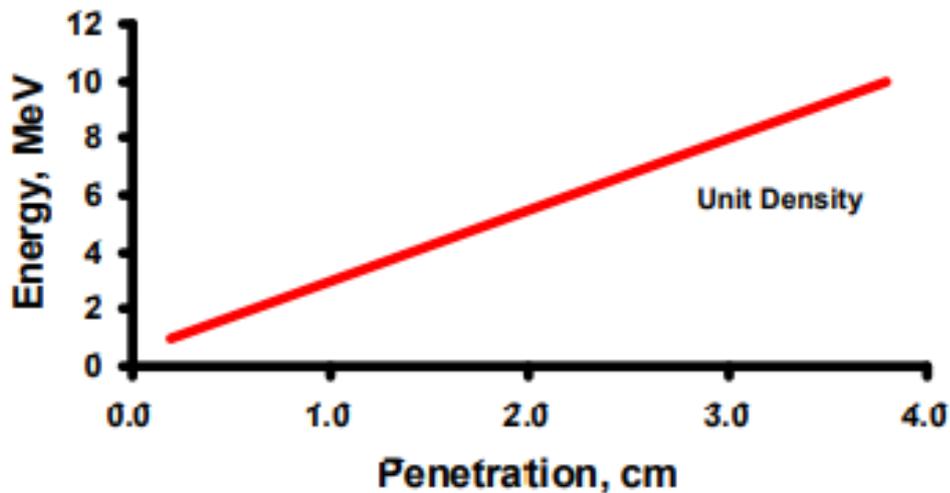


Рисунок 59 – Глубина проникновения электронного пучка (см) по воде в зависимости от энергии

Анализ графиков на рисунках 58 и 59 показал, что для материалов, с плотностью близкой к 1 г/см^3 (H_2O) глубина проникновения пучка составляет 4 мм.

Для определения количества слоев ПС-волокна на шпуре для полной сшивки при характеристиках пучка (энергия (E) = 1,5 МэВ; ток (I) = 1-20 мА) приняты следующие допущения:

1) плотность ПС-волокна равна плотности полисилазана и составляет от 1,05 до 1,08 г/см^3 , а значит, исходя из графиков, представленных на рисунках 57 и 58, общая толщина слоев волокна на шпуре не должна превышать 4 мм;

2) диаметр монофиламента составляет 20 мкм, что является усредненным результатом для сформованного ПС-волокна;

3) число филаментов в пучке (n) = 100;

4) слои наматываются в строгой последовательности друг на друга;

5) коэффициент межфиламентного пространства в пучке от общей площади равен 0,7;

6) пучок принимается на катушку не в виде цилиндрической комплексной нити, а в виде эллипса с соотношением длины большой и малой окружности 5 к 1.

Площадь пучка составила:

$$S' = n \cdot \pi \cdot r^2 = 100 \cdot 3.14 \cdot 0.01^2 = 0,0314 \text{ мм}^2$$

С учетом коэффициента межфиламентного пространства:

$$S = \frac{S'}{k} = \frac{0,0314}{0,7} = 0,045 \text{ мм}^2$$

С учетом известной площади пучка, его радиус и диаметр составили:

$$r = \sqrt{(S/\pi)} = \sqrt{(0,045/\pi)} = 0,12 \text{ мм} ,$$

$$d = 2 \cdot r = 0,24 \text{ мм}$$

С учетом пучка в форме эллипса:

$$r = \frac{0,12}{5} = 0,024 \text{ мм} ,$$

$$h = 2 \cdot r = 0.048 \text{ мм} ,$$

где h – высота эллипса.

Таким образом, количество слоев:

$$N = \frac{4}{h} = \frac{4}{0,048} = 83.$$

Максимальное число слоев для полного проникновения пучка, состоящего из 100 филаментов составило 83.

На рисунке 60 приведено распределение линейной плотности тока поперек зоны облучения (поперек движения облучаемого изделия). Приведенное распределение имеет такой вид только вблизи фольги, далее оно рассеивается как в фольге выпускного устройства, так и в воздухе между раструбом и камерой ионизирующего облучения. Неравномерность поглощенной дозы поперек движения пропорциональна неравномерности линейной плотности тока. Существует три различных варианта облучения: многократное пересечение зоны облучения; однократное пересечение; облучение с перемешиванием (для жидкости или газа).

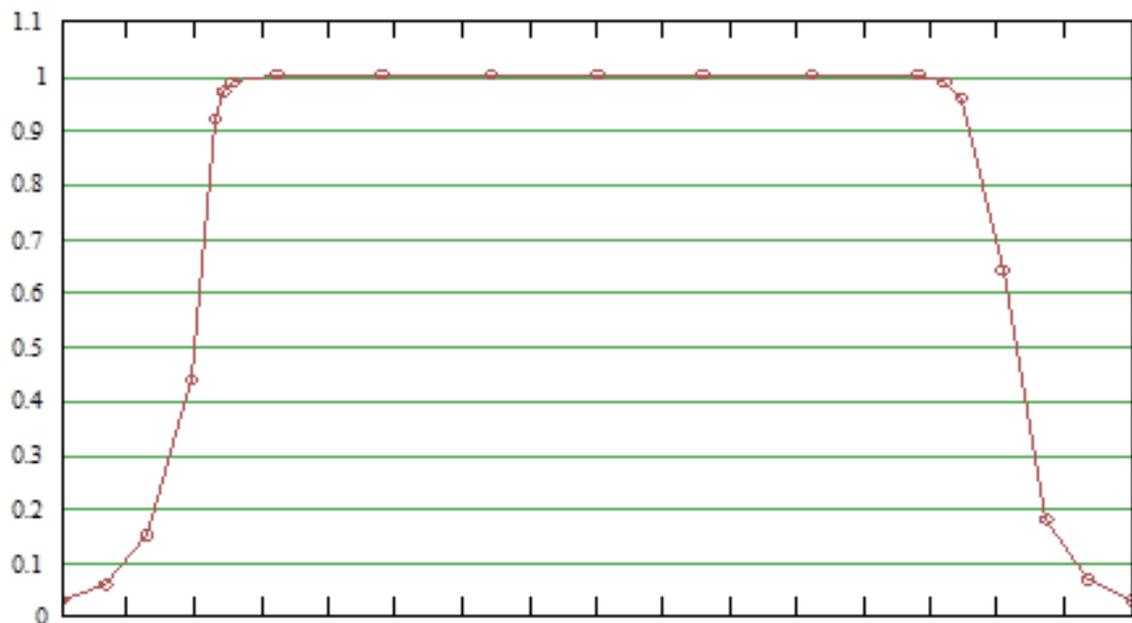


Рисунок 60 – График распределения линейной плотности тока вдоль длины выпускного окна

Для расчетов дозы форма зоны облучения (растр развернутого пучка) принимается прямоугольной, а распределение плотности тока внутри зоны облучения – равномерным. При этом выполняется условие:

$$\int_{-L/2}^{+L/2} J(x)dx = J_{\text{cp}} \cdot L,$$

$$J_{\text{cp}} = \frac{I_0}{L},$$

где L – ширина растра развернутого пучка поперек движения;

$J(x)$ – линейная плотность тока;

J_{cp} – среднее значение линейной плотности тока.

Величина поглощенной дозы за один проход изделия рассчитывается по формуле:

$$D = 120 \cdot \frac{I_0}{L \cdot V} \cdot t,$$

где D – величина поглощенной дозы в минуту, Мрад;

I_0 – величина тока выведенного пучка, мА;

L – размер зоны развертки, см;

t – длительность облучения, мин;

V – скорость движения изделия, м/мин.

Доза, получаемая объектом за один проход пропорциональна линейной плотности тока. Кроме того, она не зависит от размеров зоны облучения в направлении движения.

Расчет необходимой дозы для волокна проводили исходя из однократного пересечения образцом зоны облучения. Расчет поглощенной дозы по отработанному режиму выглядит следующим образом:

1) 1 шаг

$$D = \frac{120 \cdot 2 \text{ мА} \cdot 17 \text{ мин}}{40 \text{ см} \cdot 7,5 \frac{\text{м}}{\text{мин}}} = 13,6 \text{ Мрад};$$

2) 2 шаг

$$D = \frac{120 \cdot 3 \text{ мА} \cdot 17 \text{ мин}}{40 \text{ см} \cdot 7,5 \frac{\text{М}}{\text{мин}}} = 20,4 \text{ Мрад};$$

3) 3 шаг

$$D = \frac{120 \cdot 5 \text{ мА} \cdot 17 \text{ мин}}{40 \text{ см} \cdot 7,5 \frac{\text{М}}{\text{мин}}} = 34 \text{ Мрад};$$

4) 4 шаг

$$D = \frac{120 \cdot 8 \text{ мА} \cdot 15 \text{ мин}}{40 \text{ см} \cdot 7,5 \frac{\text{М}}{\text{мин}}} = 48 \text{ Мрад};$$

Суммарная поглощенная доза:

$$\sum D = 116 \text{ Мрад} = 1,16 \text{ МГр}.$$

Для полисилазановой нити скорость проведения процесса электронного облучения оказывает значительное влияние на целостность формы волокон: при отсутствии теплосъема молекулы полимерной нити не успевают сшиться, что приводит к плавлению волокна. На глубину проникновения электронов в материал влияет энергия. При проникновении пучка в ПС-нить, электроны передают свою энергию материалу, тем самым вызывая его нагрев. В этой связи необходимо проведение многоступенчатой сшивки.

Матрица экспериментов по отработке режима электронной сшивки представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Отработка режима электронной сшивки ПС-волокон

№	1 шаг (E = 0,8 МэВ)			2 шаг (E = 1,5 МэВ)			3 шаг (E = 1,5 МэВ)			4 шаг (E = 1,5 МэВ)		
	I, мА	∫I t, мА с	Результат	I, мА	∫I t, мА с	Результат	I, мА	∫I t, мА с	Результат	I, мА	∫I t, мА с	Результат
1	4	2000	сгорело									
2	3	2000	сгорело									
3	2	2000	+									
4	2	3000	аналог.									
5	2	2000		5	3000	сгорело						
6	2	2000		4	3000	сгорело						
7	2	2000		3	3000	+						
8	2	2000		3	4000	аналог.						
9	2	2000		3	3000		7	5000	сгорело			
10	2	2000		3	3000		6	5000	сгорело			
11	2	2000		3	3000		5	5000	+			
12	2	2000		3	3000		5	6000	аналог.			
13	2	2000		3	3000		5	5000		10	7000	сгорело
14	2	2000		3	3000		5	5000		9	7000	сгорело
15	2	2000		3	3000		5	5000		8	7000	+
Σ	$\int = 17000 \text{ мА} \cdot \text{с}$											

Стадия терморелаксации после электронной сшивки необходима для снятия напряжения макромолекул, которые возникают в процессе обработки электронным пучком и завершения рекомбинации инициированных радикалов. Отсутствие данной операции несет в себе риск включения кислорода при извлечении образцов из атмосферы инертного газа. Нагрев проводили в температурном интервале от 100 до 300 °С.

Далее исследовали зависимость содержания гель-фракции от поглощенной дозы облучения. Стадию сшивки проходили 8 образцов, каждый из которых получал поглощенную дозу больше, чем предыдущий. Результаты представлены на рисунке 61.

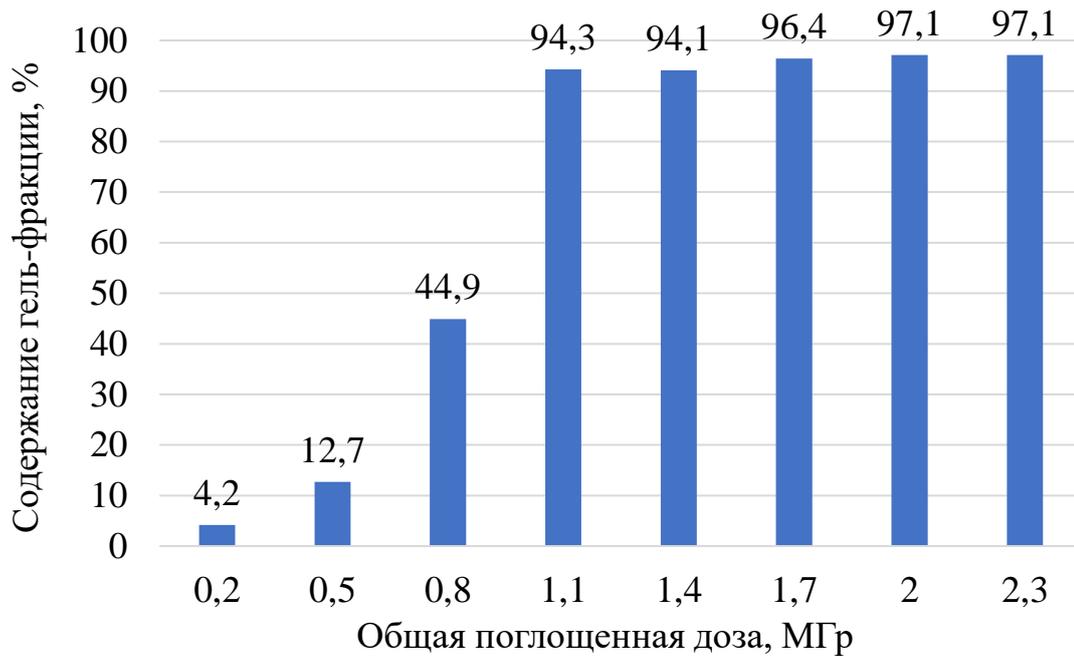


Рисунок 61 – Диаграмма гель-фракции для различной поглощенной дозы

Установлено, что содержание гель-фракции 40 мас.% является минимальным значением для сохранения формы волокна. При этом прочность таких волокон минимальна. Гель-фракция более 90 мас.% обеспечивает волокна с достаточной для текстильной переработки прочностью. Достаточной дозой для облучения таких волокон являются значения не менее 1 МГр.

По результатам исследований разработан режим электронной сшивки ПС-волокон (ТП № 932.02100.09525).

4.4 Пиролиз отвержденных полимерных волокон

Пиролиз (керамизация) – это процесс конверсии органических функциональных групп до неорганических соединений.

На рисунке 62 приведены данные термогравиметрического анализа образцов полимерных волокон со скоростью 10 град./мин в среде аргона и воздуха.

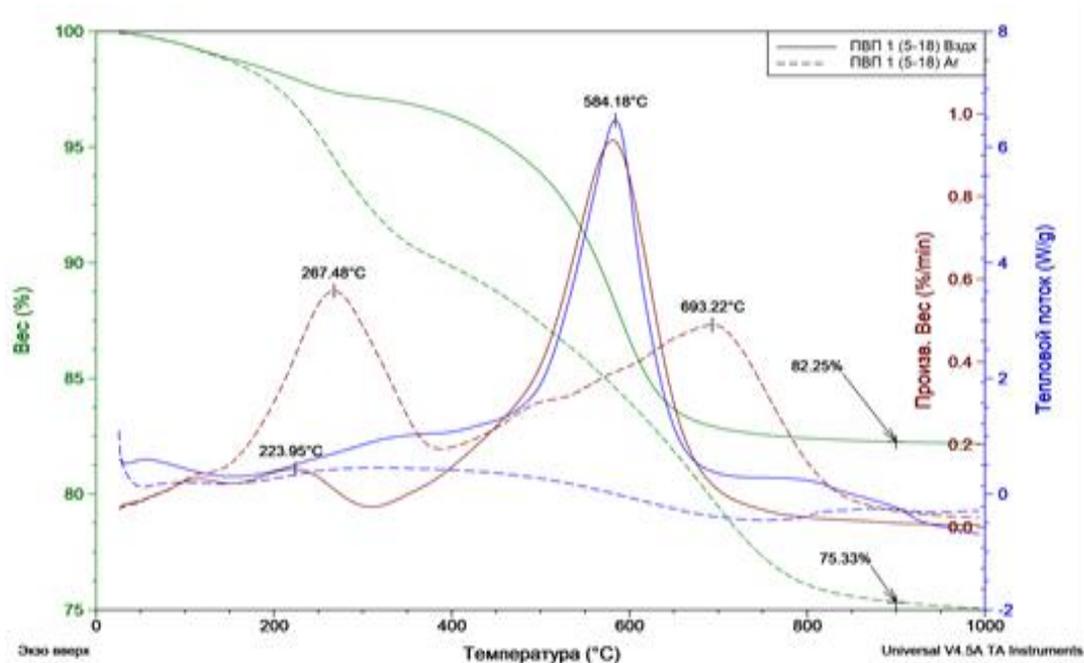


Рисунок 62 – ТГА полисилазана на воздухе и в аргоне

До температур 200-250 °С характерны реакции трансформации полимерных соединений, сохраняющих в той или иной степени органическую природу. При этом, процессы сшивки на воздухе сопровождаются меньшей потерей массы, что объясняется включением кислорода в структуру волокна при образовании силиконовых структур. После 300 °С начинаются процессы деструкции основной цепи, сопровождающиеся удалением органического обрамления. Основные продукты термического разложения: H_2 , NH_3 , легкие углеводороды. Проведение процесса пиролиза на воздухе сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом около 600 °С, что подтверждает характерный пик на рисунке 62.

Завершение процесса деструкции и образование аморфной керамики структуры SiCN происходит в температурном интервале от 800 до 1300 °С. Выход керамики для процесса на воздухе и в аргоне составляет 82 и 75 %, соответственно.

Пиролиз полимерных волокон проводили в высокотемпературной печи СНВГ-16/21-И1 в среде инертного газа и вакууме при температурах от 1000 до 1300 °С.

При разработке режимов пиролиза ориентировались на три параметра: конечная температура пиролиза, скорость нагрева, среда ВТО. Режимы представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Отработка режима пиролиза сшитых ПС-волокон

№ серии эксперимента	№ образца	ВТО			
		Температура нагрева, °С	Скорость нагрева, °С/ч	Среда ВТО	Выдержка при конечной температуре, ч
1	1	1000	200	вакуум	1
	2	1100			
	3	1200			
	4	1300			
	5	1400			
	6	1500			
2	5	1200	200	вакуум	1
	6		300		
	7		500		
3	8	1200	300	вакуум	1
	9			азот	
	10			аргон	
4	11	1200	300	вакуум	1
	12				T ₁ =200°С (1 ч) T ₂ =400°С (1 ч) T ₃ =650°С (1 ч) T _{max} =1200°С (1 ч)

В первой серии экспериментов определялась конечная температура ВТО. Волокна после высокотемпературных обработок оценивались визуально, а также проводились испытания их прочности на растяжение. В результате проведенных испытаний установили, что лучшими результатами обладают волокна, температура ВТО которых составляла 1200 °С.

Вторая серия экспериментов направлена на исследование скорости нагрева. При увеличении скорости нагрева с 200 до 300 °С/ч наблюдаются сопоставимые результаты, но при этом длительность процесса возрастает. Проведение ВТО при 500 °С/ч снижает механическую прочность на 32 %, высокая скорость процесса приводит к объемной пористости материала.

Проведение ВТО в вакууме, средах азота и аргона показывают сходные результаты. При этом, волокна, полученные в среде азота и аргона обладают большим содержанием кислорода, чем в вакууме, что связано с влагой, содержащейся в соответствующих газах. В этой связи, для проведения процесса

ВТО в инертной среде высокотемпературная печь должна быть оснащена современной системой осушки газов. По результатам исследований разработан режим ВТО SiCN-волокон (ТП № 932.02100.09525).

На рисунке 63 представлен образец полученных керамических SiCN-волокон.

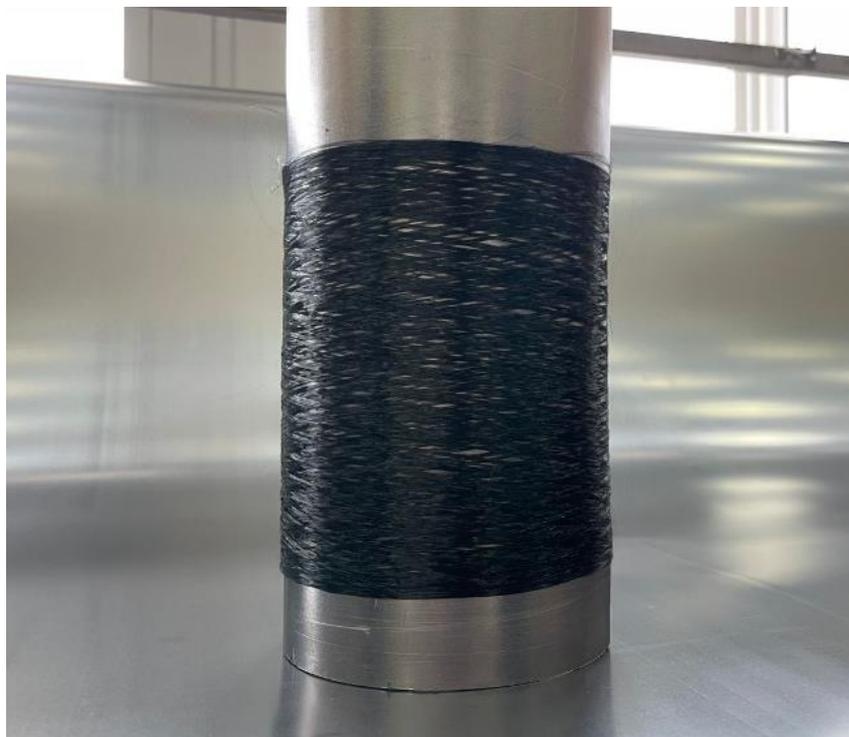


Рисунок 63 – Керамическое SiCN-волокно

Выводы по четвертой главе

В четвертой главе представлены результаты исследования процесса получения SiCN-волокон методом PDC из расплава полисилазана.

1. Разработана и изготовлена опытная установка расплавного формования полимерных волокон. Показаны преимущества установок экструдерного типа над плунжерными. Спроектирована и изготовлена фильера.

2. Проведено моделирование тепловых потоков в подфильерной сушильной камере установки формования. Определены режимы нагрева и расход инертного газа, обеспечивающие равномерный прогрев пространства камеры.

3. Для оценки характера течения расплава и градиента температур выполнен расчет (моделирование) профилей температуры и давления в «пустом» фильерном

блоке и при течении модельного полимера. Расчет демонстрирует равномерный профиль по давлению в фильерном блоке.

4. Для получения керамического SiCN-волокна с низким содержанием кислорода рабочее пространство установки формования должно быть обеспечено возможностью подачи инертного газа, на выходе из фильеры необходимо использовать подфильерную камеру с протоком инертного газа, а сшивку волокна необходимо проводить с применением безкислородных источников отверждения.

5. В работе использованы кислородный и электронный методы сшивки волокон. Плюсами метода отверждения на воздухе являются сниженная трудоемкость и отсутствие затрат на дорогостоящее оборудование. Для полисилазанового волокна в интервале температур от 120 до 150 °С происходит наиболее активная окислительная сшивка. Установлено, что нити, термостабилизированные при температуре от 200 до 300 °С имели наиболее высокий процент сшивки (95 %). Одновременно с этим, время выдержки волокна на воздухе при комнатной температуре перед процессом окисления с сохранением формы волокна при дальнейшей термообработке составило от 5 до 20 часов. При этом обязательной является выдержка при температуре от 60 до 80 °С, иначе происходит плавление волокна. Для окисления волокон на воздухе при комнатной температуре необходимо от 24 до 72 часов в зависимости от состава прекурсора и степени необходимой сшивки.

6. Установлено, что содержание гель-фракции (нерастворимой сшитой части) 40 мас.% является минимальным значением для сохранения формы волокна. Гель-фракция более 80 мас.% обеспечивает волокна с достаточной для текстильной переработки прочностью. Доза облучения таких волокон составляет не менее 1 МГр.

7. Разработан технологический процесс получения SiCN-волокон ТП № 932.02100.09525, включающий в себя режимы формования, сшивки и высокотемпературной обработки SiCN-волокон.

Глава 5. СВОЙСТВА ИЗГОТОВЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ SiCN-ВОЛОКОН

5.1 Элементный состав SiCN-волокон

Определение элементного состава образцов SiCN-волокон проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309 на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6610 LV.

На рисунке 64 представлены микрофотографии и результаты элементного состава образцов SiCN-волокон, отвержденных на воздухе и с помощью электронного пучка и термообработанные на 1200 °С.

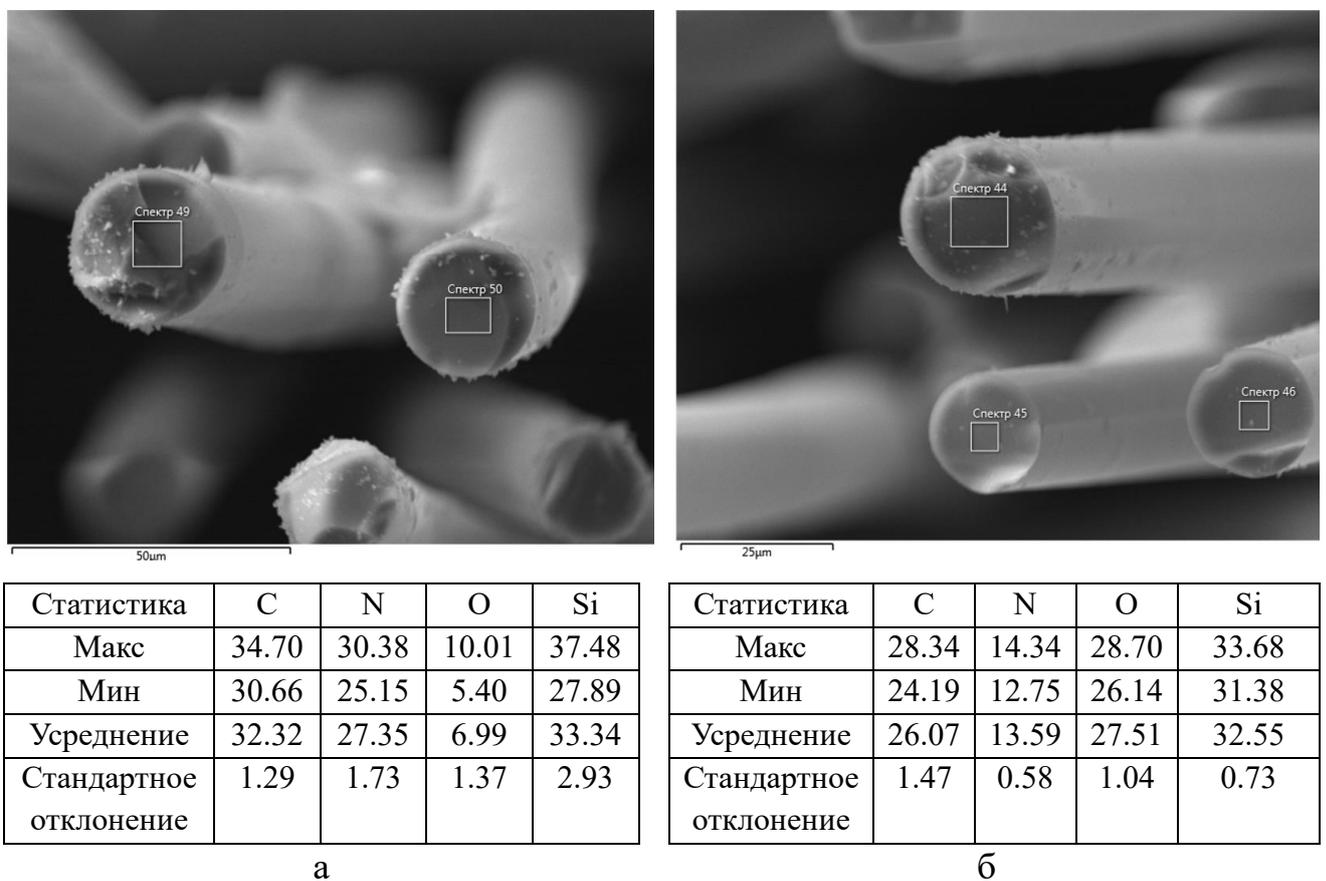


Рисунок 64 – Микроструктура и элементный состав SiCN-волокон:

а – сшивка электронным лучом; б – сшивка на воздухе

Образцы волокон, сшитые на воздухе и с помощью электронного пучка, обладают цилиндрической формой без дефектов и пороков на торцевой поверхности.

В результате сшивки на воздухе происходит снижение содержания азота и повышение содержания кислорода (рисунок 64 б). Температура работоспособности таких волокон ограничена. Отверждение пучком электронов позволило снизить содержание кислорода на ряде образцов до 5,4 ат.% (рисунок 64 а). Дальнейшее его снижение связано с понижением активности функциональных групп полисилазана и минимизацией времени контакта полимерных волокон с воздушной средой от момента формования до сшивки электронами. Соотношение атомов кремния, углерода, азота и кислорода составляет 1:0,98:0,82:0,2, что близко к стехиометрическому соотношению SiCN с малым содержанием кислорода.

На рисунке 65 представлена зависимость содержания кислорода в SiCN-волокне, сшитого с помощью электронов, от температуры пиролиза.

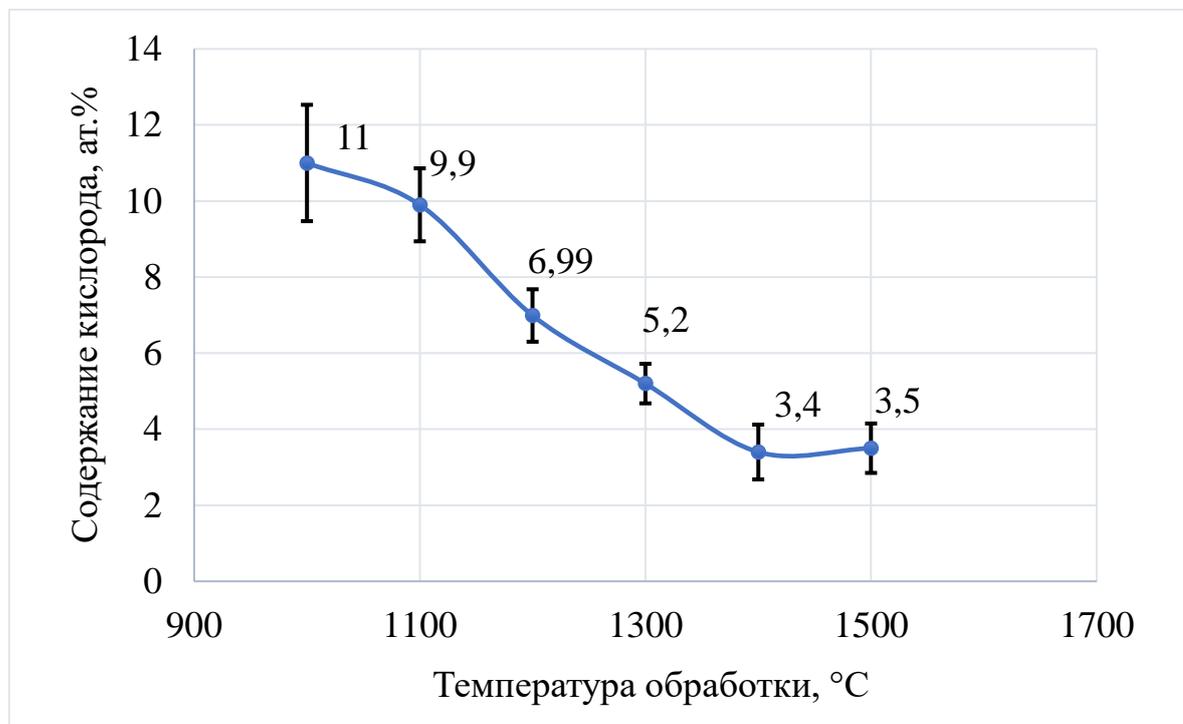


Рисунок 65 – Зависимость содержания кислорода в SiCN-волокне от температуры пиролиза

Кислород связан в структуре волокна с атомами кремния, углерода и, частично, азота. Данные связи при температурах выше 1000 °C разрываются и из волокна удаляются оксиды: SiO, CO. С повышением температуры процесс интенсифицируется и удаление кислорода оказывает все большее влияние на механические свойства волокна.

5.2 Диаметр и прочность SiCN-волокон

Исследование диаметра и проведение испытаний предела прочности на растяжение образцов SiCN-волокон проводили в соответствии с ГОСТ 32667-2014 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z005 kN ProLine. Заготовленные для испытаний образцы представлены на рисунке 66.



Рисунок 66 – Заготовленная для испытаний по определению предела прочности партия образцов SiCN-волокон

Всего было отобрано и исследовано 6 партий SiCN-волокон, отвержденных электронным пучком и термообработанных в температурном интервале от 1000 °C до 1500 °C. Результаты испытаний предела прочности на растяжение волокон представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты определения предела прочности (σ_f), диаметра (d), и относительного удлинения (ε) при растяжении для образцов SiCN-волокон, термообработанных при разных температурах

Партия	F, Н	d, мкм	σ_f , МПа	ε , %
1	2	3	4	5
SiCN 1000	0,33±0,08	19,2±2,5	1252,19±177,21	0,84±0,07
SiCN 1100	0,34±0,07	18,5±1,8	1236,51±93,24	0,88±0,13
SiCN 1200	0,28±0,05	16,7±1,1	1270,14±119,28	1,05±0,12
SiCN 1300	0,22±0,02	15,4±1,0	1186,49±100,89	0,88±0,08
SiCN 1400	0,15±0,03	13,9±0,9	975,86±132,03	0,84±0,08
SiCN 1500	0,11±0,03	13,7±0,8	700,76±145,24	0,64±0,08

На рисунке 67 представлена зависимость диаметра SiCN-волокон, сшитых с помощью электронов от температуры пиролиза.

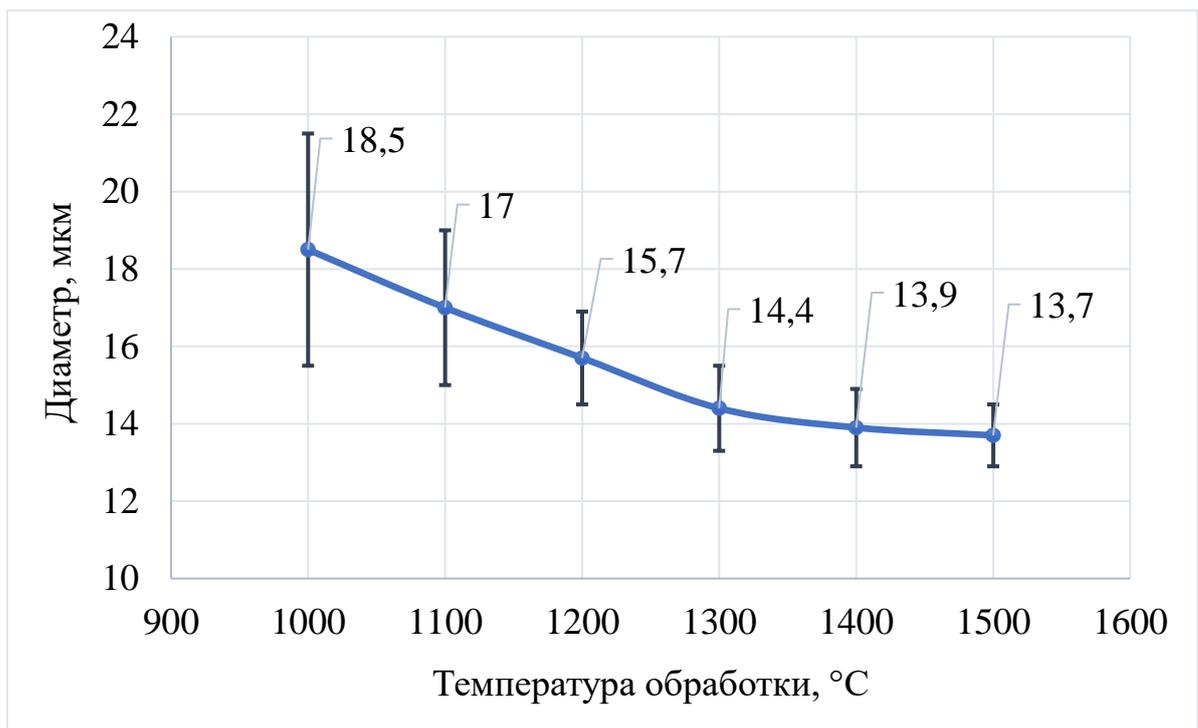


Рисунок 67 – Зависимость диаметра SiCN-волокон, сшитых с помощью электронов, от температуры пиролиза

При высокотемпературной обработке уже при 900 °C происходит усадка полимерного волокна, которая составляет 20-25 %. Снижение диаметра происходит

и при более высоких температурах: при 1200-1300 °С диаметр составил 14,4-15,7 мкм.

На рисунке 68 представлена зависимость прочности SiCN-волокон, сшитых с помощью электронов, от температуры пиролиза.

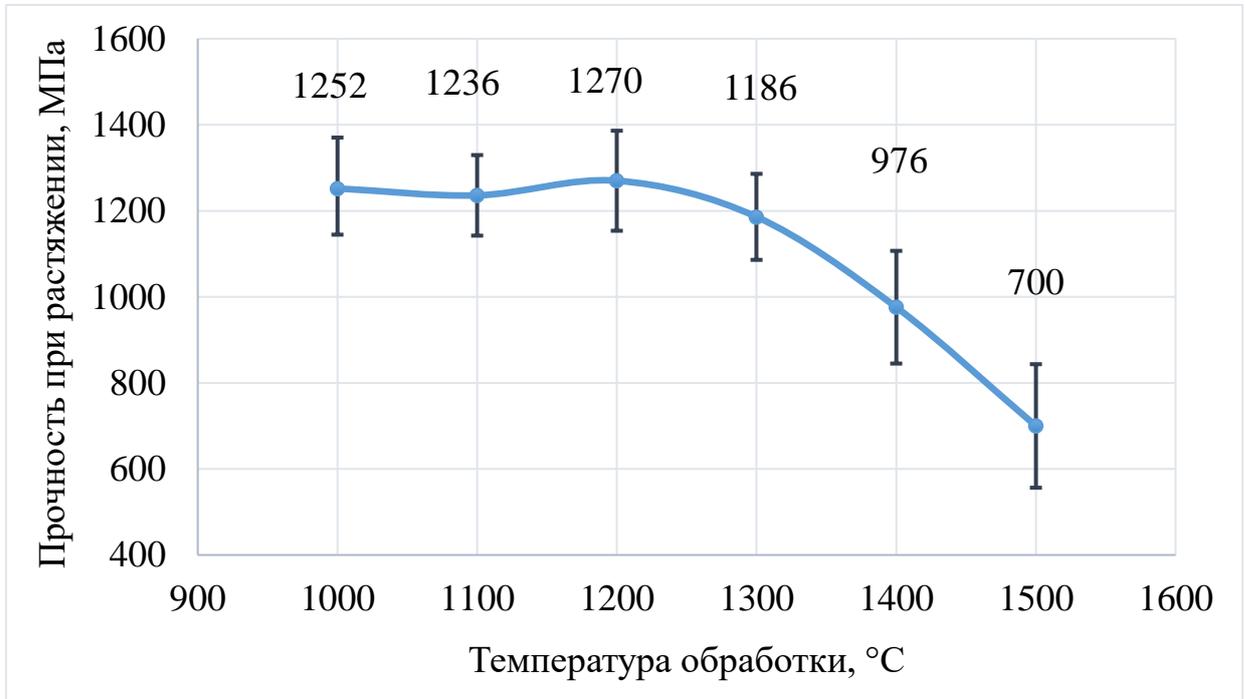


Рисунок 68 – Зависимость прочности SiCN-волокон, сшитых с помощью электронов, от температуры пиролиза

Прочность волокон сопоставима в температурном интервале от 1000 до 1300 °С. При более высоких температурах, за счет удаления оксидов, прочность волокон снижается.

Средняя прочность волокон, сшитых на воздухе и термообработанных при температуре 1200 °С составила 1450 МПа.

5.3 Зависимость прочности SiCN-волокон от различных температур повторной термообработки

На рисунке 69 представлены результаты исследования зависимости прочности на растяжение SiCN-волокон от температуры повторной термообработки в вакууме.

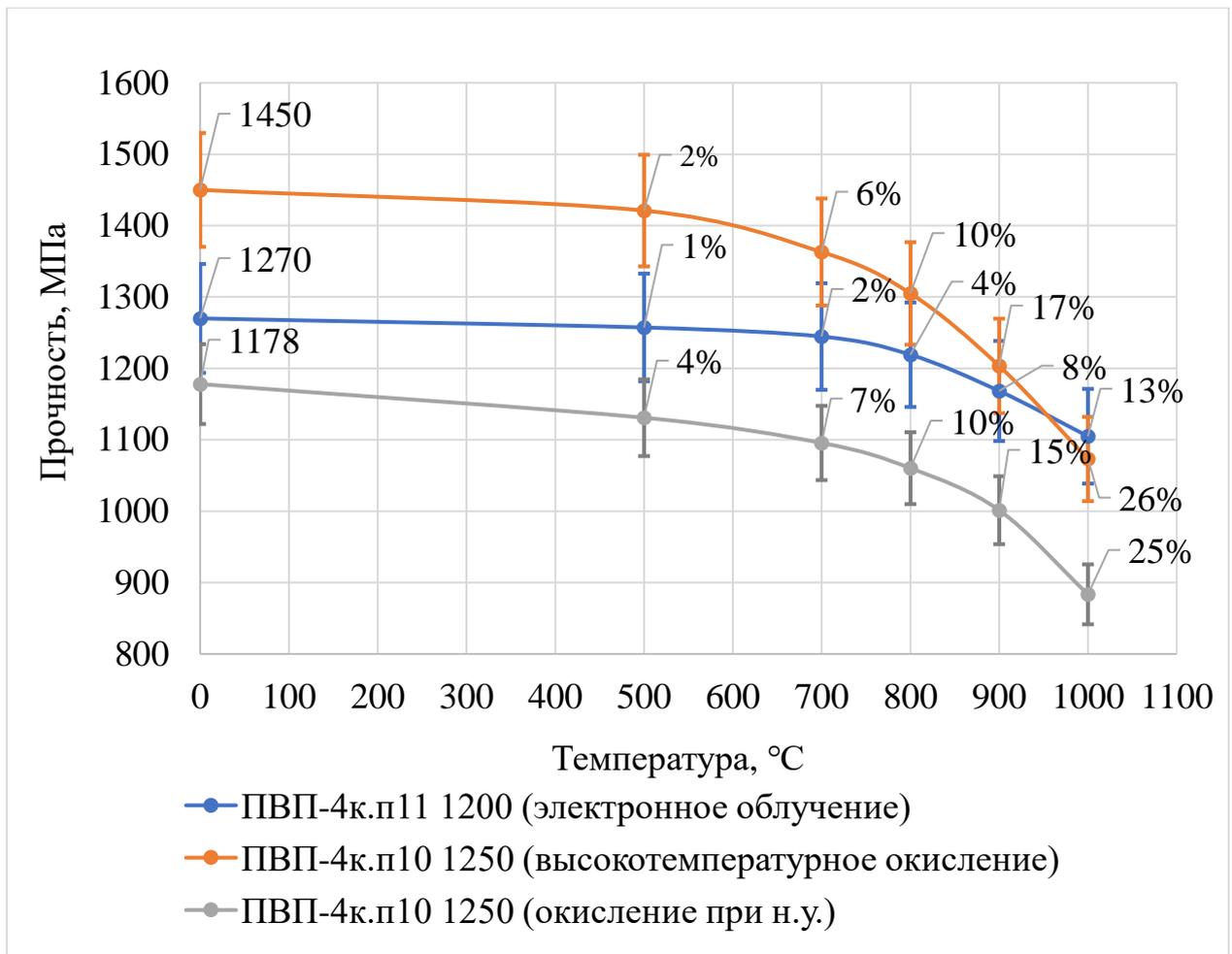


Рисунок 69 – Прочность SiCN-волокон при различных температурах повторной термообработки в вакууме

Исходная прочность окисленных SiCN-волокон оказалась выше, чем у образцов, отвержденных с помощью электронного луча. При 500 °C в вакууме прочность волокон всех типов отверждения сохраняется практически стопроцентной. С дальнейшим повышением температуры малоокислородные SiCN-волокна, отвержденные электронным облучением, показывают лучшие результаты в сравнении с окисленными и после испытаний при 1000 °C обладают большей прочностью. Наибольший интерес представляет температурный интервал от 500 до 700 °C, т.к. именно при этих температурах происходит формирование металлических (Ti, Al) матриц МКМ. Как видно из рисунка 69, при данных температурах в вакууме просадка всех типов волокон сопоставима и незначительна, что позволит формировать металлическую матрицу и композиционные материалы с высокими механическими характеристиками.

5.4 Зависимость прочности SiCN-волокон от основных технологических параметров

Выявление модели зависимости прочности SiCN-волокон от технологических параметров их получения возможно составлением уравнения регрессии. Представить уравнение регрессии можно с помощью формулы (24):

$$Y = f(\beta, X) + \varepsilon, \quad (24)$$

Где $X = [X_1, X_2, \dots, X_m]$ – независимая переменная;

β – параметры поиска;

ε – случайная ошибка (отклонение);

Y – зависимая переменная.

Уравнение, отражающее зависимость прочности керамического SiCN-волокна от технологических факторов (параметров), представляется в следующем виде:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_1X_1 + \dots + b_mX_m + e, \quad (25)$$

Где b_0 – параметр, определяющий значение Y , при условии, что переменные X_j равны 0.

При этом b_0, b_1, \dots, b_m – коэффициенты, характеризующие степень влияния каждого фактора уравнения.

Для оценки параметров уравнения множественной регрессии применяют метод наименьших квадратов. Согласно методу наименьших квадратов, вектор оценок $s(Y(X))$ получается из уравнения (26):

$$s = (X^T X)^{-1} X^T Y. \quad (26)$$

Для расчета вектора коэффициентов регрессии формировали матрицы X и Y . Матрица X представляет собой значения регулируемых технологических параметров, влияющих на прочность SiCN-волокон: X_1 – диаметр волокна (в расчете применялись волокна с диаметрами 15 и 20 мкм); X_2 – температура расплава полисилазана (использовались полисилазаны с температурой 80 °C и 100 °C), зависящая от его молекулярной массы; X_3 – температура ВТО волокна

(1200 °C и 1300 °C). Параметр Y – результаты прочности волокон при соответствующих значениях X . К матрице с переменными X_j добавляли единичный столбец, транспонировали матрицу X :

$$\begin{array}{ccc} \text{Матрица } X_j & \text{Матрица } Y & \text{Матрица } X^T \\ \begin{pmatrix} 1 & 15 & 100 & 1300 \\ 1 & 20 & 100 & 1300 \\ 1 & 15 & 80 & 1300 \\ 1 & 20 & 80 & 1300 \\ 1 & 15 & 100 & 1200 \\ 1 & 20 & 100 & 1200 \\ 1 & 15 & 80 & 1200 \\ 1 & 20 & 80 & 1200 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1,103 \\ 0,763 \\ 0,995 \\ 0,652 \\ 1,246 \\ 1,046 \\ 1,184 \\ 0,948 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 15 & 20 & 15 & 20 & 15 & 20 & 15 & 20 \\ 100 & 100 & 80 & 80 & 100 & 100 & 80 & 80 \\ 1300 & 1300 & 1300 & 1300 & 1200 & 1200 & 1200 & 1200 \end{pmatrix} \end{array}$$

Далее, умножали матрицы, $(X^T X)$ и $(X^T Y)$:

$$X^T X = \begin{pmatrix} 8 & 140 & 720 & 10000 \\ 140 & 2500 & 12600 & 175000 \\ 720 & 12600 & 65600 & 900000 \\ 10000 & 175000 & 900000 & 12520000 \end{pmatrix}; \quad X^T Y = \begin{pmatrix} 7,937 \\ 136,1 \\ 718,12 \\ 9875,7 \end{pmatrix}$$

И находили обратную матрицу $(X^T X)^{-1}$:

$$(X^T X)^{-1} = \begin{pmatrix} 94,5 & -0,35 & -0,113 & -0,0625 \\ -0,35 & 0,02 & 0 & 0 \\ -0,113 & 0 & 0,00125 & 0 \\ -0,0625 & 0 & 0 & 5,0E-5 \end{pmatrix}$$

Оценку вклада каждого фактора в прочностные свойства SiCN-волокон находили из следующего уравнения: $Y(X) = (X^T X)^{-1} X^T Y$:

$$Y(X) = \begin{pmatrix} 94,5 & -0,35 & -0,113 & -0,0625 \\ -0,35 & 0,02 & 0 & 0 \\ -0,113 & 0 & 0,00125 & 0 \\ -0,0625 & 0 & 0 & 5,0E-5 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 7,937 \\ 136,1 \\ 718,12 \\ 9875,7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4,392 \\ -0,0559 \\ 0,00474 \\ -0,00228 \end{pmatrix}$$

Отсюда уравнение, характеризующее зависимость прочности SiCN-волокон от ключевых технологических факторов, а именно диаметра волокна, температур расплава и пиролиза волокон выглядит следующим образом:

$$Y = 4.3918 - 0.05595X_1 + 0.00474X_2 - 0.00228X_3 \quad (27)$$

Для определения интервала значений технологических параметров процесса составляли и решали систему уравнений при стремлении целевой функции (Y – прочность волокна) к границам допустимых значений [min-max].

Экспериментально установлено, что для текстильной переработки бескернового керамического волокна его прочность не должна опускаться ниже 1 ГПа. Несмотря на средние значения прочности SiCN-волокон зарубежного производства в 1,5 ГПа в литературе встречались лабораторные образцы с прочностью 2 ГПа при диаметре 10 мкм. В связи с этим допустимые значения функции Y находятся в интервале от 1 до 2 ГПа.

К ограничениям также относятся интервалы возможных значений параметров технологического процесса, оказывающих непосредственное влияние на функцию Y (прочность волокна). Диапазоны значений ограничиваются природой прекурсора, которая определяет его вязкоупругие свойства и способность к вытяжке в волокно малого диаметра, температуру расплава и температуру термообработки для получения материала требуемого химического состава.

Известно, что волокнообразующие кремнийорганические олигомеры имеют ограниченную степень вытяжки в волокно и минимальный диаметр известных на сегодняшний день керамических волокон из прекурсоров подобной природы составляет 10 мкм. При этом, как правило, керамические волокна с диаметром, более 25 мкм не пригодны для текстильной переработки в виду своей ломкости.

Прекурсоры силазаны по своему строению напоминают скорее олигомеры, чем полимеры и не обладают высокой молекулярной массой, что, безусловно, ограничивает их температуру плавления. В первой главе исследования было показано, что максимальные температуры расплава поли(олиго)силазанов достигают 150 °С. В исследовании рассматривались полисилазаны с температурой плавления 80 °С и 100 °С соответственно. В обзоре литературы по поли(олиго)силазанам с температуры плавления ниже 80 °С не встречалось.

Высокотемпературная обработка волокон ограничивается нижним пределом в 1200 °С ввиду условий последующей эксплуатации материала на его основе. Волокна предлагается использовать в конструкциях при температурах 1200 °С и

выше. При получении волокон на низких температурах ВТО, в дальнейшем, при их эксплуатации в составе композиционного материала на более высоких температурах произойдет существенная деградация его прочностных свойств, и конструкция станет не пригодной. А при обработке волокон выше 1300 °С происходит серьезная просадка прочностных свойств волокон.

Совокупность ограничений объединена в систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1,0 \leq 4.3918 - 0,05595 \cdot X_1 + 0,00474 \cdot X_2 - 0,00228 \cdot X_3 \leq 2,0 \\ 10 \leq X_1 \leq 25 \\ 80 \leq X_2 \leq 150 \\ 1200 \leq X_3 \leq 1300 \end{array} \right.$$

Где X_1 – диаметр волокна (мкм);

X_2 – температура расплава (°С);

X_3 – температура ВТО волокна(°С).

На сегодняшний день максимальная температура плавления отечественных полисилазанов составляет 100 °С.

Тем не менее уже сегодня, на прекурсорах с температурой плавления 100 °С получены волокна с прочностью более 1 ГПа. Достигается это, в основном, уменьшением диаметра волокна (таблица 10).

Таблица 10 – Значения технологических параметров для получения SiCN-волокон на основе существующих на сегодняшний день отечественных прекурсоров с минимально допустимой для текстильной переработки прочностью

Обозначение	Наименование	Значение
X_1	Диаметр волокна, мкм	20,1
X_2	Температура расплава, °С	100
X_3	Температура пиролиза, °С	1200
Y_σ	Прочность на растяжение, ГПа	1,0

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для текстильной переработки SiCN-волокон, на существующих отечественных полисилазанах их диаметр не должен превышать 20 мкм, при температуре обработки 1200 °С.

Для получения SiCN-волокон с максимальной прочностью на основе существующих отечественных прекурсоров выведены следующие значения параметров технологического процесса (таблица 11).

Таблица 11 – Значения технологических параметров для получения SiCN-волокон с максимальной прочностью

Обозначение	Наименование	Значение
X ₁	Диаметр волокна, мкм	10
X ₂	Температура расплава, °С	100
X ₃	Температура пиролиза, °С	1200
Y _σ	Прочность на растяжение, ГПа	1,57

При минимальном диаметре волокна (10 мкм), высокой температуре расплава полисилазана (100 °С) и температуре обработки волокна при 1200 °С возможно получить SiCN-волокна с максимальной прочностью 1,6 ГПа.

В таблице 12 приведены значения параметров и результаты прочности SiCN-волокон, полученных в данной работе.

Таблица 12 – Значения технологических параметров для получения SiCN-волокон с максимальной прочностью

Обозначение	Наименование	Значение
X ₁	Диаметр волокна, мкм	16
X ₂	Температура расплава, °С	100
X ₃	Температура пиролиза, °С	1200
Y _σ	Прочность на растяжение, ГПа	1,45

Таким образом, полученные образцы SiCN-волокон обладают прочностными характеристиками, приближенными к максимально возможным на основе разработанной математической модели (зависимости).

Выводы по пятой главе

1. Волокна, термообработанные при 1200 °С и 1300 °С, имели большую прочность на растяжение, чем при 1400 °С и 1500 °С.

2. В результате сшивки на воздухе получены образцы SiCN-волокон с прочностью до 1450 МПа, диаметром 14-18 мкм и средним содержанием кислорода 27 ат.%.

3. В результате электронной сшивки получены образцы SiCN-волокон с прочностью до 1270 МПа, диаметром 13-19 мкм и средним содержанием кислорода 7 ат. %.

4. Температурные испытания полученных образцов позволили установить, что при повторном нагреве в вакууме при 500 °С волокна всех типов отверждения сохраняют свои свойства практически неизменно. С дальнейшим повышением температуры SiCN-волокна, отвержденные электронным облучением, показывают лучшие прочностные характеристики (снижение на 13 % при 1000 °С) чем волокна, отвержденные на воздухе (снижение до 25 % при 1000 °С).

5. Получена математическая зависимость прочности керамических SiCN-волокон от таких технологических факторов, как диаметр волокна, температура расплава полисилазана и температура пиролиза. Модель представляет собой уравнение, полученное методом множественной регрессии.

6. Используя полученную зависимость, установлено, что на существующих отечественных полисилазанах возможно получать волокна с максимальной прочностью 1,6 ГПа. В работе получены образцы SiCN-волокон с прочностью 1,5 ГПа.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны технологические основы производства высокопрочных керамических SiCN-волокон, обеспечивающие их применение в новых материалах.
2. Разработана и изготовлена опытная установка расплавного формования полимерных волокон. Диапазон рабочих температур – от 20 до 250 °С, производительность до 1 кг/час.
3. Впервые проведено моделирование течения расплава полисилазана из фильеры в процессе формования. Составлена математическая модель, описывающая формообразование расплава полисилазана. Определены зависимости диаметра волокна от интенсивности понижения температуры расплава по высоте.
4. Определена зависимость диаметра, прочности и содержания кислорода от температуры пиролиза волокна. Получены образцы SiCN-волокон прочностью на растяжение до 1450 МПа и диаметром 16 ± 3 мкм.
5. Испытания полученных образцов волокон позволили установить, что при температурных условиях формирования металлических (Ti, Al) матриц волокна всех типов отверждения сохраняют свои свойства, что говорит о их возможном успешном применении в качестве армирующих компонентов металлических композиционных материалов.
6. С помощью метода множественной регрессии впервые получена зависимость прочности SiCN-волокон от таких технологических факторов, как: диаметр волокна, температура расплава полисилазана и финальная температура пиролиза волокна. Уравнение имеет вид: $Y = 4.3918 - 0.05595X_1 + 0.00474X_2 - 0.00228X_3$. Разработаны рекомендации по технологическим режимам изготовления текстилепригодных керамических SiCN-волокон на основе существующих отечественных прекурсоров, с прочностью более 1,5 ГПа.
7. Разработан комплект технологической документации: технические условия на волокно SiCN марки «КВ-1» (ТУ № 20.6013-815-56897835); технологический процесс изготовления керамических SiCN-волокон

(ТП № 932.02100.09525). Полученные SiCN-волокна внедрены в производство композиционных материалов АО «Композит» (акт внедрения № 02421-24/14-2 от 01.02.2024 г.).

Разработанные технологические основы процесса получения SiCN-волокон позволяют приступить к организации опытно-промышленного производства данных волокон с низким содержанием кислорода и физико-механическими свойствами, пригодными для текстильной переработки в конструкции сложной геометрии и могут быть рекомендованы для использования в качестве армирующих компонентов окислительностойких композиционных материалов в условиях термоциклирования до температур 1200 °С.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВТО	–	высокотемпературная обработка
КЛТР	–	коэффициент линейного термического расширения
МКМ	–	металломатричные композиционные материалы
ММР	–	молекулярно-массовое распределение
ПКС	–	поликарбосилан
ПДМС	–	полидиметилсилан
ПТР	–	показатель текучести расплава
САП	–	спеченная алюминиевая пудра
ТГА	–	термогравиметрический анализ
CVD	–	chemical vapor deposition
PDC	–	polymer derived ceramics
PIP	–	polymer infiltration and pyrolysis

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аэрокосмические материалы: учебное пособие / А.В. Савилов, Е.П. Николаева, С.Н. Сорокова [и др.]. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2021. – 246 с.
2. Watt, G. An investigation of the use of metal matrix composites for pressure vessels / G. Watt // Tisics Ltd & The University of Surrey. – 2018. – 300 p.
3. Processing and characterization of large diameter ceramic SiCN monofilaments from commercial oligosilazanes / O. Flores, R.K. Bordia, D. Nestler, [et al.] // Adv. Eng. Mater. – 2014. – Vol.16. – P. 621-636.
4. Hacker, J. Effect of heating rate on the properties of silicon carbide fiber with chemical-vapor-cured polycarbosilane fiber / J. Hacker // Journal of Advanced Ceramics. – 2017. – Vol. 6 – P. 59-66.
5. Schawaller, D. Ceramic filament fibers – a review / D. Schawaller, B. Clauss, M.R. Buchmeiser // Macromolecular Materials and Engineering. – 2012. – Vol. 297, No. 6. – P. 502-522.
6. Wallenberger, F.T. Inviscid melt spinning-IMS crystallization of amorphous alumina fibers / F.T. Wallenberger, S.A. Dunn, N.E. Weston // SAMPE Quarterly (Society of Aerospace Material and Process Engineers). – 1990. – Vol. 21, No. 3.
7. Wallenberger, F.T. Inviscid melt spinning (IMS); as spun amorphous alumina fibers / F.T. Wallenberger, N.E. Weston, S.A. Dunn // Materials Letters. – 1990. – Vol. 9, No. 4. – P. 121-127.
8. Wallenberger, F.T. Inviscid melt spinning: As-spun crystalline alumina fibers / F.T. Wallenberger, N.E. Weston, S.A. Dunn // Journal of Materials Research. – 1990. – Vol. 5, No. 11. – P. 2682-2686.
9. Inviscid melt spinning of alumina fibers: chemical jet stabilization / F.T. Wallenberger, N.E. Weston, K. Motzfeldt, D.G. Swartzfager // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75, No. 3. – P. 629-636.
10. Патент № 4047965А США, МПК C04B 35/80. Non-frangible alumina-silica : № 683183 : заявл. 04.05.1976 : опубл. 13.09.1977 / К.А. Karst, Н.Г. Sowman. – 20 с.

11. Preparation of mullite fiber / L. Chen, B. Wang, S. Liu, Y. Yan // Journal of the American Ceramic Society – 1996. – Vol. 79, No. 6. – P. 1494-1498.
12. Preparation, microstructure and properties of yttrium aluminum garnet fibers prepared by sol–gel method / C. Li, Y. Zhang, H. Gong [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 113, No. 1. – P. 31-35.
13. Maki, T. Preparation of alumina fibers by sol-gel method / T. Maki, S. Sakka // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – Vol. 100, No. 1-3. – P. 303-308.
14. Tucker, D.S. Production of continuous mullite fiber via sol-gel processing / D.S. Tucker, J. S. Sparks, D. C. Esker // American Ceramic Society Bulletin. – 1990. – Vol. 69.
15. Azad, A.M. Fabrication of transparent alumina (Al_2O_3) nanofibers by electrospinning / A.M. Azad // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Vol. 435. – P. 468-473.
16. Кац, С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / С.М.Кац. – М.: Металлургия 1981 – 232 с.
17. Патент № 3860529 США, МПК C09k 3/00. Stabilized Tetragonal Zirconia Fibers and Textiles : № 249057 : заявл. 01.05.1972; опубли. 14.06.1975 / В.Н. Hamling. – 6 с.
18. Патент № 3861947 США, МПК B32b 15/02. Process for the Preparation of Zircon Coated Zirconia Fibers : № 293768 : заявл. 02.10.1972; опубли. 21.01.1975 / В.Н. Hamling. – 6 с.
19. Патент № 4722833 США, МПК C03C 3/06. Fine coagulated particles of ultrafine monoclinic zirconia crystals oriented in a fiber bundle-like form and method of manufacturing them : № 939961 : заявл. 10.12.1986; опубли. 02.02.1988 / К. Etsuro. – 5 с.
20. Патент № 4792478 США, МПК B32B 9/00. Inorganic oxide fibers and their production : № 874999 : заявл. 16.06.1986; опубли. 20.12.1988 / M.D. Taylor, M.H. Stacey, J.S. Kenworthy, S.S.Boffey. – 14 с.

21. Патент № 102775143 Китай, МПК C04B 35/48, C04B 35/624. Method for preparing fully-stabilized tetragonal-phase zirconia crystal fibers : № 20121299746 : заявл. 22.08.1912; опубл. 14.11.1912. – 6 с.
22. Патент № 4937212 США. Zirconium Oxide Fibers and Process for Their Preparation : № 286654 : заявл. 19.12.88; опубл. 26.06.90. – 10 с.
23. A facile method to prepare zirconia electrospun fibers with different morphologies and their novel composites based on cyanate ester resin / D. Qin, A. Gu, G. Liang, L. Yuan // RSC Advances. – 2012. – No. 2. – P. 1364-1372.
24. Azad, A.-M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning / A.-M. Azad // Materials Letters. – 2006. – Vol. 60, No. 1. – P. 67-72.
25. Electrospun zirconia nanofibers and corresponding formation mechanism study / G.-X. Sun, F.-T. Liu, J.-Q. Bi, C.-A. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 649, No. 15. – P. 788-792.
26. Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers / Y. Zhao, Y. Tang, Y. Guo, X. Bao // Fibers and Polymers. – 2010 Vol. 11, No. 8. – P. 1119–1122.
27. Zirconia Fiber Membrane Prepared by Electrospinning / F. Gao, K. Liu, H.J. Li, J.M. Qi // Key Engineering Materials. – 2012. – Vol. 512–515, No. 2. – P. 443-446.
28. Hollow fibers of yttria-stabilized zirconia (8YSZ) prepared by calcination of electrospun composite fibers / J.Y. Li, Y. Tan, F.M. Xu [et al.] // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62. – P. 2396-2399.
29. DiCarlo, J. A. Non-oxide (Silicon Carbide) Fibers / J.A. DiCarlo, H.M. Yun // Handbook of ceramic composite materials. – 2005. – No. 5. – P. 36-37.
30. Mechanism of curing process for polycarbosilane fiber with cyclohexene vapor / X.H. Mao, Y.C. Song, W. Li, D.X. Yang // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 105. – P. 1651-1657.
31. Fabrication of nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers with excellent high-temperature stability up to 1900 °C / Y. Gou, K. Jian, H. Wang, J. Wang // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – No. 83. – P. 1171-1176.

32. In-situ synthesis of oxygen free SiC fibers and ropes by electron beam melting / M. Ahmad, J.I. Akhter, G. Ali, M. Akhter // *Materials Letters*. – 2007. – No. 61. – P. 956-959.
33. Development of a silicon carbide fiber with high tensile strength / S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura // *Nature*. – 1976. – Vol. 261. – P. 683-685.
34. A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation / R. Riedel, H. Kleebe, H. Schonfelder, F. Aldinger // *Nature*. – 1995. – Vol. 374, No. 6522. – P. 526-528.
35. Newtonian viscosity of amorphous silicon carbonitride at high temperature / L. An, R. Riedel, C. Konetschny [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81, No. 5. – P. 1349-1352.
36. New organosilicon polymers for ceramics applications / D. Seyferth, C. Strohmam, N.R. Dando [et al.] // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1994. – Vol. 327. – P. 191-199.
37. Патент № 6329487 США, МПК C08E77/08. Silazane and/or polysilazane compounds and methods of making: № 09/439,871 : заявл. 12.11.1999; опубли. 11.12.2001 / A. Abel, T. Kruger, R. Mouk. – 28 с.
38. Ramakrishnam, P.A. Silicoboron-carbonitride ceramics: A class of high-temperature, dopable electronic materials / P.A. Ramakrishnam, Y.T. Wang, D. Balza // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 78. – P. 3076-3078.
39. Weimer, A.W. Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing / A.W. Weimer // New York: Chapman & Hall, 1997. – P. 169-180.
40. Gnesin, G.G. Basic trends in research and development of non-oxide ceramic materials / G.G. Gnesin // *Refract. Ind. Ceram.* – 2000. – Vol. 41. – P. 155-159.
41. Rice, R.W. Ceramic fabrication technology / R.W. Rice // New York: Marcel Dekker, 2003. – 376 p.
42. Fritz, G. Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ / G. Fritz, B. Raabe // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1956. – Vol. 286. – P. 149-167.

43. Viard, A. Polymer-derived ceramics route toward SiCN and SiBCN fibers: from chemistry of polycarbosilazanes to the design and characterization of ceramic fibers / A. Viard, P. Mielle, S. Bernard // *Journal of the Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 124, No. 10. – P. 967-980.

44. Перепелкин, К.Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон / К.Е. Перепелкин – М.: Химия, 1978. – 320 с.

45. Формование химических волокон / О.П. Рассолов, В.Л. Дмитриев, А.Т. Серков, В.Я. Хрулев // *Химические волокна* – 1975. – № 6. – С. 51-52.

46. Юркевич, В.В. Технология производства химических волокон / В.В. Юркевич, А.Б. Пакшвер – М.: Химия, 1987. – 304 с.

47. Информационный лит № 32. Завод фильер, г. Гребциг (ГДР), 1981.

48. Han, C.D. Studies on melt spinning. VI. The effect of deformation history on elongational viscosity, spinnability, and thread instability / C.D. Han, Y.W. Kim // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1976. – Vol. 20, No. 20. – P. 1555-1571.

49. Успехи реологии полимеров / Под ред. д-ра хим. наук Г.В. Виноградова. – М.: Химия, 1970. – 293 с.

50. Bernard, S. Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: synthesis, melt-spinning, curing and ceramic conversion / S. Bernard, M. Weinmann, P. Gerstel [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – No. 15. – P. 289-299.

51. Ainger, F.W. The Preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids / F.W. Ainger, J.M. Herbert; Edited by P. Popper // *In Special Ceramics*. Academic Press, New York, 1960. – P. 168-182.

52. Chantrell, P. G. Inorganic polymers and ceramics / P. G. Chantrell; Edited by P. Popper // *In Special Ceramics*. Academic Press, New York, 1965. – P. 87-103.

53. Krüger, C.R. Polyorganosilazanes / C.R. Krüger, E.G. Rochow // *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* – 1964. – Vol. 2, No. 7. – P. 3179-3189.

54. Патент № 3853567 США, МПК1 C04B 35/56. Production of shaped articles of homogeneous mixtures of silicon carbide and nitride: № 347585 : заявл. 02.04.1973; опубл. 10.12.1974 / W. Verbeek. – 6 с.

55. A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation / R. Riedel, H. Kleebe, H. Schonfelder, F. Aldinger // *Nature*. – 1995. – V. 374, № 6522. – P. 526-528.
56. Newtonian viscosity of amorphous silicon carbonitride at high temperature / L. An, R. Riedel, C. Konetschny [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81, No. 5. – P. 1349-1352.
57. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000°C / R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler [et al.] // *Nature*. – 1996. – Vol. 382, No. 6594. – P. 796-798.
58. Wang, Z. Novel silicon-boron-carbon-nitrogen materials thermally stable up to 2200 °C / Z. Wang, F. Aldinger, R. Riedel // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – Vol. 84, No. 10. – P. 2179-2183.
59. Crystallization and creep behavior of Si–B–C–N ceramics / N.-V.R. Kumar, S. Prinz, Y. Cai [et al.] // *Acta Mater.* – 2005. – Vol. 53, No. 17. – P. 4567-4578.
60. Development of a SiC fibre with high tensile strength / S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori [et al.] // *Nature*. – 1976. – Vol. 261. – P. 683-685.
61. Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength / S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori [et al.] // *J Am Ceram Soc.* – 1976. – Vol. 59. – P. 324-330.
62. Yongcai, S. Study on the synthesis of polycarbosilane and its properties / S. Yongcai, W. Ling, F. Chunxiang // *Polym. Mater. Sci. Eng.* – 1997. – Vol. 13, No. 4. – P. 30.
63. Yajima, S. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength / S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori // *Chem. Let.* – 1975. – P. 931 – 934.
64. Yajima, S. Silicon carbide Fibers / S. Yajima // *Handbook of Composites. V.1 – Strong Fibers*. Ed. by Watt W., Perov B.V. Elsevier Science Publishers B.V. North – Holland. Amsterdam, 1985. – P. 201-237.
65. Патент № 4159259 США, МПК C08G 77/60 Organosilicon high molecular weight compounds : 770,138 : заявл. 18.02.1977; опубли. 26.06.1979 / S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori. – 17 с.
66. Yajima, S. Pyrolysis of a polyborodiphenylsiloxane. / S. Yajima, J. Hayashi, K. Okamura // *Nature*. – 1977. – Vol. 266. – P. 521-522.

67. Joining of SiC to SiC using polyborosiloxane / S. Yajima, K. Okamura, T. Shishido [et al.] // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1981. – Vol. 60. – P. 253.

68. Заявка 4405603 ФРГ. МПК 6 C 04 B 35/56. Verfahren zur Herstellung von sauerstoff bzw sauerstoffarmer hochtemperaturbeständigen Siliciumcarbidformkörpern. // Solvay Deutschland GmbH. N 4405603.6; заявл. 22.2.1994; опубл. 24.8.1995 / Harnack B.

69. Sartori, P. One-pot syntheses, modifications and applicabilities of poly(carbosilanes) / P. Sartori, W. Habel // J. prakt. Chem.. – 1996. – Vol. 338, No. 3. P. 197-205.

70. Патент № 2712240 РФ, 9 МПК C08G 77/60 (206.01) Способ получения металлполикарбосиланнов : № 2019115647 : заявл. 22.05.2019, опубл. 27.01.2020 / Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов. – 12 с.

71. Патент № 2679145 РФ МПК C08G 77/60 (2006.01) Способ получения металлполикарбосиланнов : № 2017135964 : заявл. 10.10.2017, опубл. 06.02.2019 / Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов. – 9 с.

72. Патент № 6329487 США, МПК7 C08E77/08. Silazane and/or polysilazane compounds and methods of making : № 09/439,871 : заявл. 12.11.1999; опубл. 11.12.2001 / A. Abel, T. Kruger, R. Mouk – 28 с.

73. Silazane derived ceramics and related materials / E. Kroke, Y.-Li Li, C. Konetschny [et al.] // Mater. Sci. Eng. – 2000. – Vol. 26. – P. 97-199.

74. Патент № 2000239391 Япония, МПК G01G19/393. Production of polysilane containing unsaturated group in side chain : № 11040040 : заявл. 18.02.1999; опубл. 05.09.2000 / Hamada Yoshitaka, Mori Shigeru.

75. Патент № 4395460 США, МПК C08G77/62. Preparation of polysilazane polymers and the polymers : № 06/304,446 : заявл. 21.09.1981; опубл. 26.07.1983 / J.H. Gaul. – 10 с.

76. Патент № 4540803 США, МПК C08G77/62. Hydrosilazane polymers from $[R_3 Si]_2 NH$ and $HSiCl_3$: № 06/555,755 : заявл. 28.11.1983, опубл. 10.09.1985 / J. P. Cannady. – 6 с.

77. Патент № 4543344 США, МПК C08G77/62. Silicon nitride-containing ceramic material prepared by pyrolysis of hydrosilazane polymers from $[R_3Si]_2NH$: № 06/689,258 : заявл. 07.01.1985; опубл. 24.09.1985 / J.P. Cannady. – 6 с.

78. Motz, G. Processing, structure and properties of ceramic fibers / G. Motz, R.K. Bordia // Handbook of textile fibre structure. – 2009. – Vol. 5. – P. 378-424.

79. Motz, G. Synthesis of SiCN-precursors for fibres and matrices / G. Motz // Advances in Science and Technology. – 2006. – Vol. 50. – P. 24-30.

80. Wang, P. Lightweight, flexible SiCN ceramic nanowires applied as effective microwave absorbers in high frequency / P. Wang, L. Cheng, L. Zhang // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 338. – P. 248-260.

81. Long, X. Continuous SiCN fibers with interfacial SiC_xN_y phase as structural materials for electromagnetic absorbing applications / X. Long, C. Shao, J. Wang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – Vol. 11. – P. 22885-22894.

82. Nanochannel-diffusion controlled nitridation of polycarbosilane for diversified SiCN fibers with interfacial gradient- SiC_xN_y phase and enhanced high-temperature stability / X. Long, C. Shao, S. Wang, J. Wang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – Vol. 11, No. 13. – P. 12993-13002.

83. High-Temperature Microstructural Evolution of SiCN Fibers Derived from Polycarbosilane with Different C/N Ratios / X. Long, C. Shao, J. Wang, Y. Wang // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, No. 3. – P. 622-629.

84. Verbeek, W. NARI Seedling / W. Verbeek // Fund – Final Tech. Rep. – 1973. – No. 19 – P. 11–27.

85. New catalytic routes to preceramic polymers: ceramic precursors to silicon nitride and silicon-carbide nitride / K.A. Youngdahl, R.M. Laine, R.A. Kennish [et al.] // Symposium H – Better Ceramics Through Chemistry III. Washington. – 1988. – Vol. 121. – P. 489.

86. Infiltration/pyrolysis processing of fiber-reinforced silicon nitride / S.T. Schwab, R.C. Graef, C.R. Blanchard [et al.] // Novel Combustion Concepts for Sustainable Energy Development. – 2014. – P. 501–533.

87. Perez, G. Fiberamic R: a New Silicon Carbonitride Ceramic Fiber with High Thermal Stability / G. Perez, O. Caix // *Developments in the Science and Technology of Composite Materials: Fourth European Conference on Composite Materials* September 25-28, Stuttgart-Germany. – 1990 – P. 573–573.

88. Yajima, S. Continuous SiCN fiber of high tensile strength /S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori // *Chemistry letters*. – 1975.– P. 931-934.

89. New SiCN fibers from the ABSE polycarbosilazane / G. Motz, J. Hacker, G. Ziegler [et al.] // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 2002. – Vol. 23, No. 3. – P. 255-260.

90. Si-C-N ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors / D. Mocaer, R. Pailler, R. Naslain [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 1993. – Vol. 28. – P. 2639-2653.

91. Processing and characterization of large diameter ceramic SiCN monofilaments from commercial oligosilazanes / O. Delverdier, M. Monthieux, D. Mocaer, R. Pailler // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1994. – Vol. 14. – P. 313-325.

92. Si-C-N ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors / D. Mocaer, G Chollon, R. Pailler [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 1993. – Vol. 28. – P. 3059-3068.

93. Processing and characterization of large diameter ceramic SiCN monofilaments from commercial oligosilazanes / O. Flores, R.K. Bordia, S. Bernard [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1996 – Vol. 16. – P. 721.

94. Chollon, G. Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si–C–N–O system and related sub-systems / G. Chollon // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 20, No. 12. – P. 1959-1974.

95. Motz, G. Synthesis of SiCN-precursors for fibers and matrices / G. Motz // *Advances in Science and Technology*. – 2006. – Vol. 50. – P. 24-30.

96. Kokott, S. Cross-linking via electron beam treatment of a tailored polysilazane (ABSE) for processing of ceramic SiCN-Fibers / S.Kokott. G. Motz // *Soft Materials*. – 2007. – Vol. 4, No. 2-4. – P. 165-174.

97. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres / O. Flores, T. Schmalz, W. Krenkel, L. Heymann // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol. 1. – P. 15406-15415.

98. Flores, O. Processing and characterization of large diameter ceramic SiCN monofilaments from commercial oligosilazanes / O. Flores, R. Bordia, S. Bernard // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 107001-107011.

99. A novel PAN/silazane hybrid polymer for processing of carbon-based fibres with extraordinary oxidation resistance / L.F. Ribeiro, O. Flores, P. Furtat [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 720-729.

100. Nanochannel Diffusion-Controlled Nitridation of Polycarbosilanes for Diversified SiCN Fibers with Interfacial Gradient-SiC_xN_y Phase and Enhanced High-Temperature Stability / X. Long, C. Shao, S. Wang, J. Wang // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019. – No. 11. – P. 12993–13002.

101. Eggers, J. Drop formation in a one-dimensional approximation of the Navier–Stokes equation / J. Eggers, T.F. Dupont // *Journal of fluid mechanics.* – 1994. – Vol. 262. – P. 205-221.

102. Modeling the fabrication of hollow fibers: capillary drawing / A.D. Fitt, K. Furusawa, T.M. Monro, C.P. Please // *Journal of lightwave Technology.* – 2001. – Vol. 19, No. 12. – P. 1924.

103. Senchenko, S. Shape and stability of a viscous thread / S. Senchenko, T. Bohr // *Physical review E.* – 2005. – Vol. 71, No. 5. – P. 056301.

104. Sauter, U.S. Stability of initially slow viscous jets driven by gravity / U.S. Sauter, H.W. Buggisch // *Journal of Fluid Mechanics.* – 2005. – Vol. 533. – P. 237-257.

105. Eggers, J. Physics of liquid jets / J. Eggers, E. Villermaux // *Reports on progress in physics.* – 2008. – Vol. 71, No. 3. – P. 036601.

106. Stokes, Y.M. Extensional flow at low Reynolds number with surface tension / Y.M. Stokes, B.H. Bradshaw-Hajek, E.O. Tuck // *Journal of Engineering Mathematics.* – 2011. – Vol. 70, No. 1-3. – P. 321-331.

107. Wylie, J.J. Stretching of viscous threads at low Reynolds numbers / J.J. Wylie, H. Huang, R.M. Miura // *Journal of fluid mechanics*. – 2011. – Vol. 683. – P. 212-234.

108. Extension of a viscous thread with temperature-dependent viscosity and surface tension / D. He, J.J. Wylie, H. Huang, R.M. Miura // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2016. – Vol. 800. – P. 720-752.

109. Rubio-Rubio, M. On the thinnest steady threads obtained by gravitational stretching of capillary jets / M. Rubio-Rubio, A. Sevilla, J.M. Gordillo // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2013. – Vol. 729. – P. 471-483.

110. Subbotin, A.V. Capillary-induced phase separation in ultrathin jets of rigid-chain polymer solutions / A.V. Subbotin, A.N. Semenov // *JETP Letters*. – 2020. – Vol. 111, No. 1. – P. 55-61.

111. Malkin, A.Y. Stability of polymer jets in extension: physicochemical and rheological mechanisms / A.Y. Malkin, A.V. Subbotin, V.G. Kulichikhin // *Russian Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 89, No. 8. – P. 811-823.

112. Патент № 2767238 РФ, МПК С04В 35/571. Способ получения предкерамических волокнообразующих олигоорганосилазанов : № 2021107603 : заявл. 23.03.2021; опубл. 17.03.2022 / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, П.А. Тимофеев, К.Н. Герасимов, А.О. Куришев, К.А. Князев. – 12 с.

113. ГОСТ 32667-2014. Волокно углеродное. Определение свойств при растяжении элементарной нити. – М.: Стандартинформ, 2014. – 19 с.

114. Cleland, M.R. Comparisons of Monte Carlo and ICRU electron energy vs. range equations / M.R. Cleland, T.F. Lisanti, R.A. Galloway // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2004. – Vol. 71. No. 1. – P. 585-589.