

УДК 677.1

А.В. Истомин¹, С.Г. Колышев¹

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФОРМОВАНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-40-46

Рассмотрен инновационный способ получения ультратонких волокон методом электроформования со свободной поверхности. Показана возможность использования растворов, применяемых в традиционных методах получения высокотемпературных керамических волокон. Определены основные параметры процесса. Получены бездефектные ультратонкие оксидные волокна по технологии высокотемпературной обработки, применяемой для материала микрометрового размера. Проведен сравнительный анализ волокон, произведенных различными методами.

Ключевые слова: электроформование, ультратонкие волокна, микроструктура, высокотемпературная обработка, оксидные высокотемпературные волокна, теплозащитные материалы.

A.V. Istomin¹, S.G. Kolyshev¹

ELECTROSTATIC METHOD OF FORMING ULTRATHIN FIBERS OF REFRACTORY OXIDES

The paper discusses an innovative method of production of ultrafine fibers by electroforming from a free surface. The possibility of using the solutions used in traditional methods of production of high-temperature ceramic fibers is shown. The main parameters of the process are defined. Zero-defect ultrathin oxide fibers were obtained by high-temperature processing technology which is used for micron-sized material. A comparative analysis of fibers produced by various methods is conducted.

Keywords: electroforming, ultrathin fibers, microstructure, high-temperature processing, oxide high-temperature fibers, heat-shielding materials.

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

Введение

Для повышения уровня применяемых технологических решений в современной авиации и двигателестроении, в создании измерительного оборудования, металлургии и многих других областях человеческой деятельности ставится задача создания новых и развития существующих теплоизоляционных материалов [1–6]. Из всего объема выпускаемой термостойкой защиты особое место занимает такая, которая способна работать в окисляющей среде при температурах $\geq 1200^\circ\text{C}$. Столь жесткие условия эксплуатации диктуют особый подход к выбору исходных компонентов и технологии изготовления. Основным направлением создания высокотемпературных изоляционных материалов является применение волокон из тугоплавких оксидов металлов. Привлекательность развития этого направления обусловлена уникальностью свойств таких волокон: высокая термостойкость в окисляющей среде и химическая инертность; возможность производить на их основе теплозащитные изделия, обладающие низкой плотностью. Материалы на основе таких

волокон способны работать при высокой температуре в течение длительного времени [7] в качестве уплотнения, а также армирующего компонента в составе керамических композиционных материалов [8, 9].

Для успешного использования керамических волокон при создании перспективных материалов, кроме хемо- и термостойкости при температурах $\geq 1200^\circ\text{C}$, такие волокна должны обладать достаточной прочностью и гибкостью. Приемлемый уровень гибкости керамическим волокнам необходим для возможности изготовления изделий со сложной криволинейной поверхностью, а также гибких теплозащитных материалов, монтируемых без разрушения волокнистого слоя. Обеспечить низкую хрупкость волокон с высоким модулем упругости возможно при их малом диаметре, так как показатель гибкости в значительной степени возрастает с уменьшением поперечного размера волокна [10–12]. Прочностные показатели во многом зависят от химического состава и кристаллической структуры неорганических волокон.

Большое количество металлов – таких как магний, кальций, цирконий, алюминий, гафний, бериллий и др. – образуют тугоплавкие оксиды, но из-за ряда причин не все из них пригодны для получения волокон и теплозащитных волокнистых материалов. Для получения тугоплавких волокон используют как монооксиды, так и их смеси в различном соотношении. По ряду ограничивающих причин, которые будут рассмотрены далее, крупнотоннажное промышленное производство организовано только для волокон из оксида алюминия.

Рассмотрим основные причины, замедляющие расширение ассортимента и выпуск высокотемпературных керамических волокон:

- экономический фактор – наиболее дешевым и часто встречающимся сырьем для производства высокотемпературных керамических волокон являются различные соединения алюминия, соли органической и неорганической природы, образование оксидов из которых происходит при воздействии высоких температур, что дает существенное преимущество перед волокнами из оксидов циркония, гафния, бериллия и т. д.;

- механические свойства оксида алюминия – высокая твердость наиболее стабильной α -модификации оксида алюминия составляет ~ 9 ед. по шкале Мооса, в то время как у наиболее доступных оксидов CaO и MgO этот показатель находится на уровне 6 ед. [13];

- низкая химическая стабильность ряда тугоплавких оксидов – оксид кальция взаимодействует с парами воды уже при комнатной температуре.

Феноменальная устойчивость оксида алюминия при высоких температурах совместно с агрессивной окислительной средой (воздух) объясняется структурой его кристаллической решетки. Обычно она имеет ряд кристаллических модификаций, наиболее устойчивой из которых является α -форма оксида алюминия (корунд), с наиболее плотной гексагональной упаковкой. В процессе высокотемпературной обработки (температура $>1000^\circ\text{C}$) в керамических волокнах оксида алюминия завершаются фазовые переходы метастабильных модификаций и в конце процесса термообработки волокно состоит из α -формы Al_2O_3 .

Широко распространена практика применения добавок различных оксидов для регулирования свойств готового керамического волокна. Наибольшее применение при получении тугоплавких волокон на основе оксида алюминия нашла добавка диоксида кремния [14].

По причине феноменально высокой температуры плавления оксида алюминия (2044°C) [15] производство волокна прямой переработкой расплава (как это реализовано для минеральных и стеклянных волокон) крайне затруднено и экономически невыгодно. При получении керамических тугоплавких волокон применяются не прямые способы выработки, базирующиеся на

использовании золь и гелей на основе наноразмерных оксидов или соединений, содержащих в своем составе алюминий. Оксидные волокна получают как в непрерывной форме, так и в дискретной, методом аэродинамического формования; наиболее подробно этот метод рассмотрен в работе [16].

Для повышения эксплуатационных характеристик высокотемпературного керамического волокна необходимо уменьшить диаметр и повысить однородность получаемого продукта. Интерес к волокнам, имеющим поперечный размер на уровне сотен нанометров, вызван тем, что значения некоторых свойств (прочность при разрыве, изгибе и сжатии, модуль упругости) существенно увеличиваются с уменьшением диаметра волокна и приближаются к максимально возможному значению при достижении наноуровня [17–20]. В качестве примера можно рассмотреть изменение прочности промышленных волокон карбида кремния. При уменьшении диаметра в 1,5–2 раза показатели прочности возрастают в 3–4 раза (рис. 1) [17]. Экстраполяция в область диаметров <1 мкм позволяет спрогнозировать повышение прочности волокна еще в несколько раз. Вышеприведенные данные позволяют полагать, что для волокон диаметром в десятые доли микрометра повышение прочности происходит на порядок и более. Рост показателей объясняется в основном снижением концентрации дефектов, сравнимых с диаметром волокна. Такие дефекты возникают в процессе получения волокна и последующей термообработки. Увеличение поверхности волокон также способствует повышению прочностных характеристик волокна.

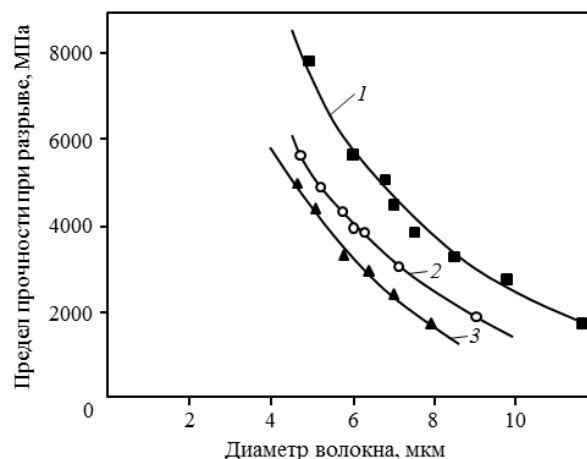


Рис. 1. Зависимость предела прочности при разрыве промышленных волокон из карбида кремния (1 – Hercules AS4) и углерода (2 – Torayca T300, 3 – Torayca M40) от их диаметра [20]

Получить волокна диаметром в несколько сотен нанометров возможно несколькими способами: вытягиванием волокна с поверхности капли

расплава или раствора полимера; с применением нанопористых мембран (темплатный метод); электростатическим формованием.

Далее рассматривается метод волокнообразования под действием электростатического поля, действующего на заряженную струю полимерного раствора или расплава (рис. 2).

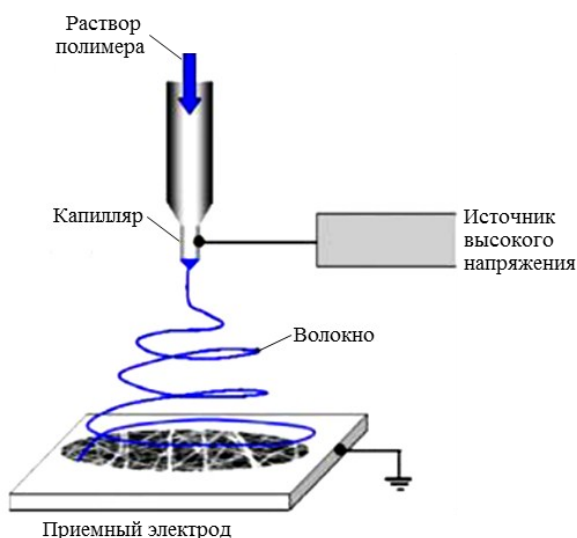


Рис. 2. Схема получения нановолокон полимеров методом электроформования

Для реализации процесса электростатического формования волокон используют напряжение от 10 до 60 кВ. Подвод высокого напряжения осуществляется к раствору или расплаву полимера, поступающему через дозирующее устройство капиллярного типа в камеру волокнообразования. В данном способе отсутствует фильерная головка с четко калиброванными отверстиями, задающими будущий диаметр волокна. Образование волокна происходит исключительно за счет кулоновских сил, действующих на одноименные электрические заряды, сформировавшиеся в формовочном растворе или расплаве. В процессе образования ультратонкого волокна первичная струя претерпевает ряд изменений: вытягивание, расщепление и утонение. Эволюция струи возможна при определенных величинах вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов – все эти факторы тесно связаны и оказывают влияние друг на друга. После отверждения волокна, под действием электростатических сил оно перемещается к приемному электроду. Аппаратурное оформление принимающего устройства может иметь существенные различия (стержень, плоскость, цилиндр, быть сплошным, в виде сетки, твердым, жидким, стационарным, движущимся) для реализации определенной технологической задачи, но всегда коллектор должен обладать хорошей электрической проводимостью и иметь противоположный заряд по отношению к формовочному раствору [18, 21, 22].

Материалы и методы

Образцы ультратонкого высокотемпературного волокна получены на установке электроформования, собранной вокруг источника высокого напряжения FUG НСР 350-65000 фирмы FUG. Подачу раствора реализовывали снизу – с поверхности цилиндрического стального электрода, вращающегося в ванне с формовочным раствором. Волокнообразование происходило при следующих параметрах процесса: температура воздуха 20–25°C, влажность воздуха 55–65%, подаваемое к раствору напряжение 30–40 кВ, сила тока 0–0,09 мА, расстояние между электродами 200–250 мм.

В качестве формовочного раствора использовали тройную систему: раствор поливинилового спирта (ГОСТ 10779–78) с содержанием основного вещества 10% (по массе); кремнезоль Лейксил 20-А (НПЦ «Компас»); коагулянт оксихлорид алюминия БОПАК-Е (ТУ216350-002-39928-758–2002).

Определение реологических характеристик формовочных растворов осуществляли на ротационном вискозиметре MCR 503 (Anton Paar) в осцилляционном режиме.

Для удаления органической составляющей и формирования стабильной поликристаллической структуры в волокне, проводили термообработку полученного волокнистого материала в окислительной (воздушной) среде. Подъем температуры проводили со скоростью 300°C/ч до достижения 1100°C, при этой температуре волокнистый материал находился 40 мин, после чего его извлекали из муфельной печи.

Изучение морфологии сформованных нетканых материалов проводили методом оптической микроскопии с применением оборудования фирмы Olympus.

Для определения фазового состава полученного волокна применяли метод рентгенофазового анализа. Регистрацию дифрактограмм проводили в монохроматизированном $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении, время экспозиции на точку 2 с, шаг угла 2θ составляет 0,02 градуса, расшифровку полученных данных проводили при помощи базы PDF-2.

Результаты и обсуждение

Для получения волокнистого материала методом электроформования выбрана схема с расположением формовочного электрода под коллектором без применения дозирующих устройств, подающих раствор. Формование осуществляли с поверхности токопроводящего цилиндрического электрода, непрерывно омываемого прядильным раствором. Волокнистый материал, полученный данным способом, представлен на рис. 3.

Как видно, описываемым методом удается получить гибкий однородный материал с плотной структурой, образованной за счет многократного переплетения волокон в процессе формования. Следует отметить также, что методом электроформования возможно наносить волокно на изделия со

сложной геометрической формой поверхности непосредственно в процессе волокнообразования.



Рис. 3. Волокнистый материал, полученный методом электроформования со свободной поверхности

Для дальнейшего развития метода электроформования применительно к получению высокотемпературных керамических волокон следует провести сравнительный анализ с волокнами, произведенными по технологии аэродинамического формования [4]. Сравнение целесообразно проводить по следующим показателям: фазовый состав керамического волокна, диаметр волокна, присутствие дефектов на волокне.

Как отмечалось ранее, устойчивость оксида алюминия при высоких температурах объясняется структурой его кристаллической решетки. Для выявления отличий, вызванных методом волокнообразования, применен рентгенофазовый анализ.

На рис. 4 представлены рентгенограммы волокон, полученных различными способами. Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой в данных образцах является $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4-877 – номер карточки по базе PDF-2), второй фазой с рентгеновскими линиями меньшей интенсивности является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10-173 – номер карточки по базе PDF-2). На обеих рентгенограммах наблюдается невысокая интенсивность и большая ширина рефлексов с нечеткими пиками, что свидетельствует о мелкодисперсной субзеренной структуре. Это характерно для преобладающей в данном случае метастабильной δ -фазы. Можно видеть, что оба образца с качественной точки зрения идентичны по фазовому составу. Однако у образца, полученного методом электроформования, интенсивность рефлексов α -фазы несколько ниже, а δ -фазы – несколько выше, что может указывать на менее активный переход из промежуточной в единственную стабильную α -модификацию.

Для сравнения структуры волокнистых матов и наличия дефектов на волокне получены образцы керамического высокотемпературного волокна методом электроформования и аэродинамическим методом из идентичных по составу формовочных растворов. Отличие состояло только в реологических свойствах – динамическая вязкость раствора, используемого в процессе электроформования, составила 0,3–0,4 Па·с против 0,7–0,8 Па·с для традиционно применяемого метода. Такое различие объясняется особенностями процесса волокнообразования для каждого способа.

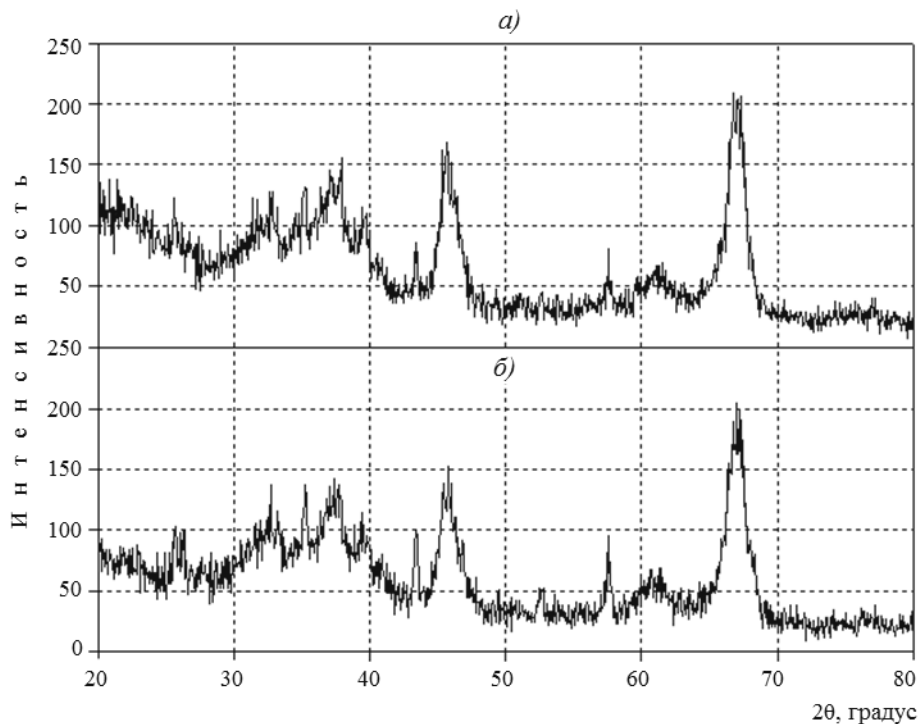


Рис. 4. Дифрактограммы поликристаллических волокон оксида алюминия, полученных методом электростатического формования (а) и аэродинамическим методом (б)

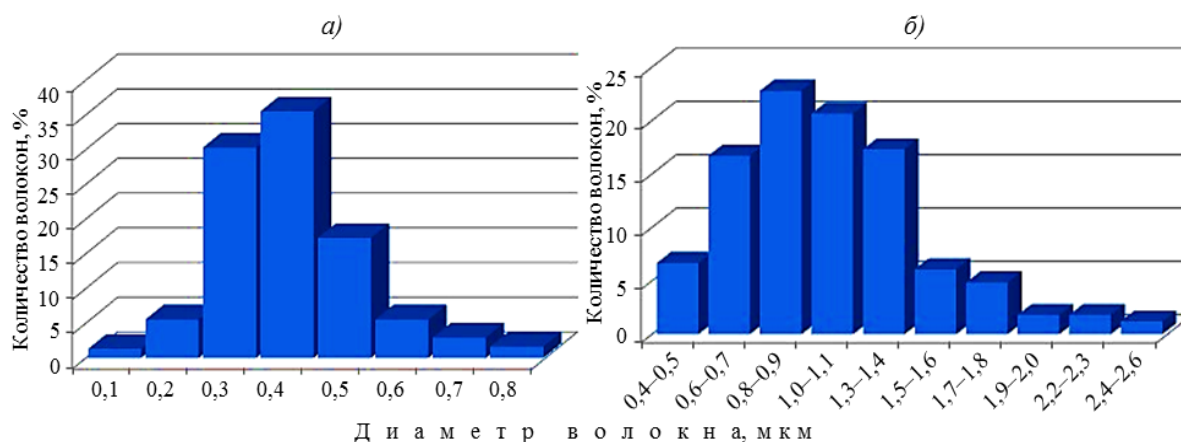


Рис. 5. Гистограммы распределения волокон по диаметру при электроформовании ($d_{cp}=0,4$ мкм) (а) и аэродинамическом формовании ($d_{cp}=1,1$ мкм) (б)

С использованием микрофотографии керамических волокон, полученных различными способами, определены диаметры и построены гистограммы их распределения (рис. 5).

Из полученных данных видно, что основной процент электроотформованных волокон имеет диаметр 0,3–0,4 мкм, при этом гистограмма распределения является довольно узкой. Длина волокон при электроформовании определяется природой полимера и растворителя, реологическими свойствами формовочного раствора, а также технологическими параметрами процесса и может достигать нескольких десятков сантиметров, обладая дендривидной структурой (рис. 6).



Рис. 6. Дендривидная структура электроформованного керамического волокна

Основная масса волокон, полученных аэродинамическим методом, имеет диаметр 0,6–1,6 мкм при широкой гистограмме распределения. Длина волокон, как правило, не превышает нескольких сантиметров.

Еще одним преимуществом электроформования перед аэродинамическим методом явля-

ется получение частично ориентированной структуры получаемого мата (рис. 7, а), поскольку волокна вытягиваются преимущественно в направлении действия электрического поля. При этом дендритная структура получаемых волокон и накопленный статический заряд позволяют им эффективно сцепляться между собой (рис. 7, б). Методом электроформования возможно получение тонких функциональных покрытий толщиной от нескольких микрометров до десятков миллиметров, наносимых непосредственно на готовое изделие.

Как видно из данных рис. 7, волокно, полученное методом электростатического формования, свободно от дефектов, характерных для материала, полученного методом аэродинамического волокнообразования (наплывы, неволоконистые включения, склеенные волокна). Объяснением более совершенной структуры электроотформованных волокон может быть сохранение воздействия электродвижущей силы на протяжении всего процесса образования волокна, в то время как при использовании силы сжатого воздуха для формирования волокна энергия начинает рассеиваться, когда формовочный раствор еще находится в высокоэластическом состоянии, при этом в волокне могут наблюдаться релаксационные процессы, приводящие к дефектам. Отсутствие дозирующего устройства благоприятно сказывается на технологичности волокнообразования – происходит максимально возможное образование первичных струй, что увеличивает производительность и качество готового волокна. Отсутствует необходимость в контроле расхода формовочного раствора для предотвращения формирования неволоконистых включений в готовом материале. Исчезает также опасность засорения или засыхания раствора в прядильных устройствах, упрощается процесс регулирования процесса волокнообразования.

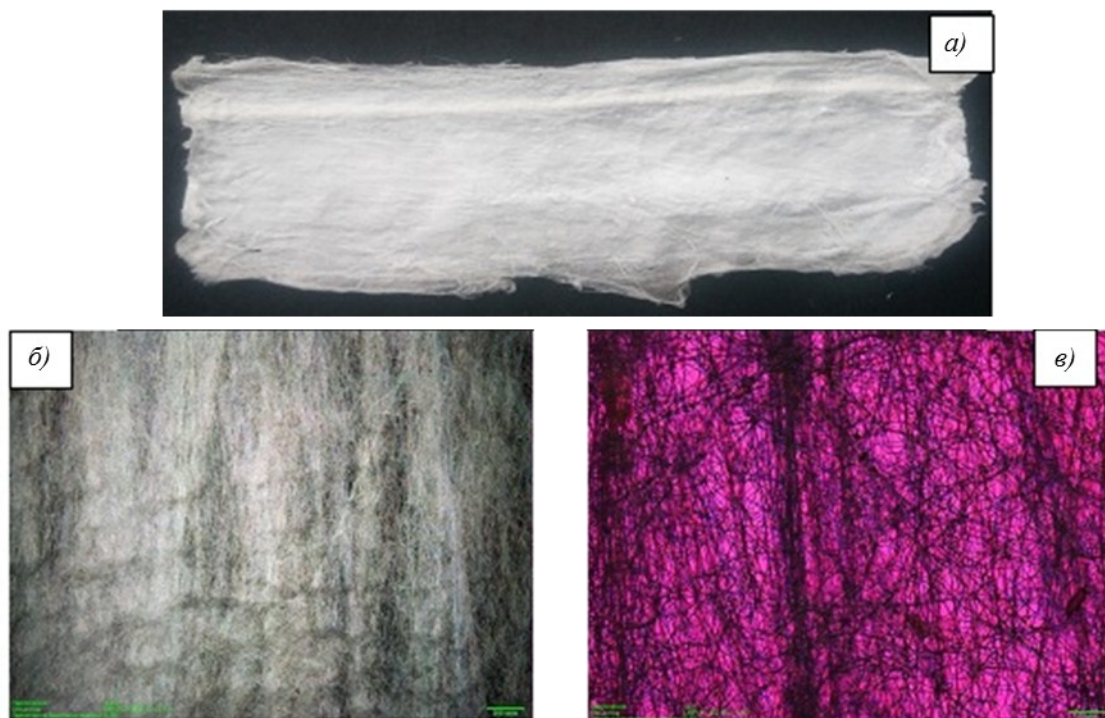


Рис. 7. Изображение волокон оксида алюминия, полученных электроформованием: внешний вид тонкого мата (а) и изображение волокон в оптическом микроскопе в проходящем (б) и поляризованном свете (в)

Заключения

Показана возможность получения высокотемпературного керамического ультратонкого волокна инновационным методом электроформования со свободной поверхности.

Методом электроформования получено бездефектное керамическое волокно со средним диаметром от 0,4 до 0,6 мкм.

Определены преимущества волокна, полученного методом электроформования, – полное отсутствие неволокнутой составляющей и дефектов волокна, гибкость материала после высокотемпературной обработки, по сравнению с материалом, произведенным аэродинамически.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Щетанов Б.В., Балинова Ю.А., Люлюкина Г.Ю., Соловьева Е.П. Структура и свойства непрерывных поликристаллических волокон α -Al₂O₃ // Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 13–17.
4. Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г., Зимичев А.М., Тинякова Е.В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 380–386.
5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
6. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
7. Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М. Материалы для высокотемпературных уплотнений (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №6. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-2-2.
8. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.02.2019).
9. Bansal N.P., Singh J.P., Kriven W.M., Schneider H. Advances in Ceramic Matrix Composites IX Westerville: The American Ceramic Society, 2003. 347 p.

10. Непрерывное стеклянное волокно. Основы технологии и свойства / под ред. Н.И. Машинской. М.: Химия, 1965. 320 с.
11. Козлов В.А., Якушкин М.С., Филатов Ю.Н. Особенности аппаратного оформления процесса электроформования полимерных нано- и микроволоконистых материалов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. №3. С. 28–33.
12. Бабашов В.Г., Варрик Н.М. Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №1. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-3-3.
13. Bunsell A.R., Berger M.H. Fine ceramic fibers. N.-Y.: Marcel Dekker, 1999. 303 p.
14. Levin I., Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences // Journal of the American Ceramic Society. 1998. Vol. 81. No. 8. P. 1995–2012.
15. Балинова Ю.А., Кириенко Т.А. Непрерывные высокотемпературные оксидные волокна для теплозащитных, теплоизоляционных и композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №4. С. 24–29.
16. Луканина К.И., Шепелев А.Д., Будыка А.К. Получение сверхтонких волокон из L- и D,L-изомеров полилактида методом электроформования // Химические волокна. 2011. №5. С. 8–13.
17. Huang Z.M., Zhang Y.Z., Ramakrishna S., Lim C.T. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers // Polymer. 2004. Vol. 45. No. 15. P. 5361–5368.
18. Inai R., Kotaki M., Ramakrishna S. Structure and property of electrospun PLLA single nanofibers // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. No. 2. P. 208–213.
19. Будницкий Г.А. Полимерные волокна третьего поколения: разработки, свойства, применение // Технический текстиль. 2004. №10. URL: <http://www.rustm.net/catalog/article/397.html> (дата обращения: 21.01.2019).
20. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования: учеб. пособие. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 83 с.
21. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2001. 231 с.
22. Балинова Ю.А., Щеглова Т.М., Люлюкина Г.Ю., Тимошин А.С. Особенности формирования α -Al₂O₃ в поликристаллических волокнах с содержанием оксида алюминия 99% в присутствии добавок Fe₂O₃, MgO, SiO₂ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №3. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-3-3.