

УДК 677.014

*А.М. Зимичев¹, Н.М. Варрик¹, А.В. Сумин¹***ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРУЗИИ НЕПРЕРЫВНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ВОЛОКОН**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-6-6

Керамические волокна в настоящее время являются приоритетным объектом разработки для использования их в качестве основного компонента теплозащитных и теплоизоляционных материалов высокотемпературного назначения. В данной работе исследованы особенности процесса формирования непрерывного волокна на основе оксида алюминия золь-гель методом, а также образование включений в высокоплотных волокнообразующих растворах в процессе упаривания. Установлено, что наличие второй жидкой фазы в формовочном растворе может препятствовать процессу формирования.

Ключевые слова: оксид алюминия, золь-гель метод, непрерывное волокно.

The ceramic fibers are priority subject to develop for their use as a main component of heat-shielding and heat-insulating materials for high-temperature purpose. This work investigates features of the process of formation of continuous alumina fiber by sol-gel method and also formation of inclusions in high-density fiberizing solutions during evaporation. It is established that existence of the second liquid phase in forming solution can interfere with the formation process.

Keywords: aluminum oxide, sol-gel method, continuous fiber.

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

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.3. «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Непрерывные оксидные волокна для высокотемпературного применения на основе оксида алюминия в настоящее время востребованы в различных отраслях промышленности как в качестве высокотемпературной теплоизоляции, так и в качестве армирующих компонентов композиционных материалов [1–6]. Теплоизоляционные материалы на основе оксидных волокон весьма привлекательны для авиакосмического применения благодаря таким свойствам, как высокая термостойкость, химическая инертность, низкая плотность. По химической стойкости оксидные волокна намного превосходят бескислородные волокна, такие как углеродные или волокна карбида кремния, которые интенсивно окисляются уже при относительно невысоких температурах, даже несмотря на защитные покрытия.

Применение волокнистых высокотемпературных материалов при изготовлении высокотемпературного термического оборудования в горячих цехах позволяет обеспечивать экономию энергоносителей, а также использовать новые высокотемпературные технологии получения изделий. Для изготовления гибких высокотемпературных уплотнительных теплоизоляционных материалов, работающих при температурах

>1500°C, таких как ткани, оплетки и шнуры, необходимы высокотермостойкие нити на основе тугоплавких волокон.

Непрерывные волокна на основе оксида алюминия нашли применение в качестве армирующего компонента при изготовлении высоковольтных электрических кабелей [7], в качестве упрочняющего компонента в керамических оксид-оксидных композиционных материалах, разработанных для теплозащиты двигателей летательных аппаратов [8–10]. Совершенствование технологии производства непрерывного волокна на основе оксида алюминия позволит повысить его прочностные и тепловые свойства, а также снизить стоимость производимой продукции, которая в настоящее время довольно высока.

Процесс получения непрерывных волокон с высоким содержанием оксида алюминия основан на золь-гель методе – технологии получения оксидного керамического материала путем приготовления формовочного раствора на основе водных растворов прекурсоров материала волокна с добавлением органических полимеров и последующим превращением его в прядомый гель, формования из него гелированных волокон, которые после сушки и обжига освобождаются от органических составляющих и образуют поликристаллическую оксидную структуру.

Прекурсоры Al_2O_3 получают из водных растворов солей алюминия. В качестве источника оксида кремния используют силиказоль. В качестве органического соединения чаще всего добавляют водный раствор поливинилового спирта. При нагреве волокон происходит последовательное образование переходных фаз Al_2O_3 , которые при достаточно высокой температуре все превращаются в кристаллическую фазу $\alpha-Al_2O_3$.

В данной работе исследован процесс экструзии непрерывного волокна на основе оксида алюминия с целью изучения влияния состояния формовочного раствора на качество получаемого волокна и на скорость процесса его формования. Оксид алюминия в исследуемом тугоплавком волокне сочетали с оксидом кремния в соотношении 85:15. Оксид кремния оказывает контролирующее и замедляющее воздействие на рост зерен при последующей термообработке сырого волокна. Оксид алюминия, тесно связанный с оксидом кремния, при нагреве до 1200°C частично превращается в муллит состава $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

По сравнению с органическими и другими видами неорганических волокон, муллитовые волокна имеют хорошие свойства, такие как высокотемпературная прочность, термическая и химическая стабильность, низкие значения ТКЛР и хорошие диэлектрические свойства. Их в основном используют для упрочнения металлов, керамики и полимеров. Термическая стабильность и диэлектрические свойства позволяют использовать их в качестве высокотемпературной и электрической изоляции.

Как показывает опыт, производительность процесса получения волокна методом экструзии через многокапиллярные фильеры зависит от свойств формовочного раствора. Поэтому цель данного исследования заключалась в определении причин нестабильности процесса получения волокон тугоплавких оксидов методом экструзии формовочного раствора прекурсоров через многокапиллярную фильеру и изучении возможного влияния качества формовочного раствора на прочность получаемого волокна.

Материалы и методы

Получение непрерывных волокон осуществляли на установке с помощью метода сухого формования через многокапиллярные фильеры с вытяжкой волокон на вращающийся барабан. Сушку волокон осуществляли подачей подогретого воздуха в пространство между фильерой и узлом вытяжки. В качестве исходного раствора применяли раствор прекурсоров оксидов алюминия и кремния. Для получения прядомых свойств в раствор вводили поливиниловый спирт.

Реологические свойства формовочных растворов определяли на реометре Anton Paar MCR 301. Оптические исследования образцов формовочных растворов проводили на оптическом микроскопе Olympus BX51 при увеличении $\times 10$. Разрывную нагрузку нитей определяли при продольном растяжении образцов на разрывной машине «Ин-строн» с базой испытания 25 мм, при скорости нагружения 2 мм/мин.

Результаты и обсуждение

Формовочные растворы для получения волокна должны обладать прядомостью, т. е. способностью вытягиваться из раствора без обрыва при вытяжке волокна диаметром не менее 10 мкм. Если оценивать прядомость раствора по методу вытягивания одиночного волокна из раствора, то основное количество растворов, изготовленных из прекурсоров тугоплавких оксидов, обладали хорошей способностью к растяжению и позволяли вытянуть тонкие волокна длиной до нескольких метров. В работе все растворы, приготовленные для формования волокон, проходили тест на прядомость по этому методу. Однако часто при формовании раствора через многокапиллярную фильеру через некоторое время от начала процесса наблюдали обрывы волокна из одного или нескольких капилляров (рис. 1). После обрывов из капилляра возобновляется истечение раствора и происходит образование новой капли. В зависимости от скорости роста капли дальнейшее развитие процесса экструзии волокон происходит по различным вариантам в зависимости от вязкости формовочного раствора и величины давления, под действием которого раствор выдавливается через фильеру.



Рис. 1. Многокапиллярная фильера для формования непрерывного волокна

При очень низком давлении и вязком растворе капля очень медленно растет и ее поверхность успевает достаточно подсохнуть. В результате капля засыхает, не отрываясь от капилляра.

В случае замедленного истечения раствора из капилляра капля растет, медленно вытягивая за собой волокно. Часто наблюдается, что такие вытягивающиеся волокна с каплей на конце потоками воздуха раскачиваются из стороны в сторону и прилипают к соседним волокнам. Слипшиеся волокна резко замедляют скорость движения к вытяжному устройству, и далее происходит постепенное слипание с соседними волокнами.

При быстром наполнении капли происходит ее отрыв с вытягиванием нового волокна. Однако, как правило, на этом капилляре с некоторым интервалом

продолжаются последовательные обрывы волокна с образованием новых капель. Практически во все последующее время процесса формования происходило периодическое нестабильное истечение раствора. При прерывании формования для промывки фильеры и при последующем возобновлении формования, капилляр, на котором наблюдалось нестабильное истечение раствора, показывал стабильную работу. Но на других капиллярах периодически вновь наблюдалось подобное явление. Это свидетельствует о том, что нестабильное истечение раствора не связано с дефектом капилляра.

Наиболее вероятной причиной обрыва волокна в течение стабильного процесса формования является уменьшение подачи раствора через капилляр. Уменьшение количества прошедшего через капилляр раствора может происходить при увеличении сопротивления истечению раствора за счет засорения отверстия капилляра. Визуальные наблюдения показали, что перед обрывом волокна объем раствора на выходе из капилляра уменьшается, а вслед за этим волокно начинает утоняться до обрыва. Замечено также, что волокно не обрывается у самого капилляра, а происходит это ниже – как правило, в начале зоны вытяжки. Нижняя часть разорвавшегося волокна наматывается на вытягивающий барабан, а верхняя оставшаяся часть волокна за счет сил поверхностного натяжения достаточно резко подтягивается вверх к капилляру. В своем свободном полете остаток еще сырого волокна может прикоснуться и прилипнуть к соседним волокнам. В результате слипания происходит локальное торможение вытяжки группы волокон. Такое развитие процесса приводит к получению «бороды» из слипшихся волокон, которую практически невозможно удалить. Волокно также может прилипнуть и к внешней поверхности капилляра. Прилипание волокна к капилляру приводит к расползанию формовочного раствора по фильере.

Таким образом, через некоторое время после начала формования, как правило, начинают появляться обрывы волокон, капли и даже растекание раствора по фильере и, как следствие этого – процесс формования приходится прерывать по причине увеличения количества неработающих капилляров. Прерывание процесса значительно снижает производительность получения волокон и увеличивает расход исходных компонентов.

Первоначально предполагалось, что обрывы волокон во время формования связаны с недостаточной прядомостью раствора. Однако все применяемые растворы соответствовали требованиям прядомости по методу вытягивания из раствора одиночного волокна.

С целью определения причины обрыва волокон провели эксперименты по формованию раствора, в котором ранее наблюдали частые случаи обрыва волокна. В связи с тем, что на многокапиллярной фильере сложно одновременно наблюдать за всеми капиллярами, для исследований на установке установили одиночный игольчатый капилляр с диаметром отверстия 0,5 мм и длиной 6–10 мм. В отличие от формования через многокапиллярную фильеру процесс получения волокна из раствора через одиночный капилляр оказался значительно более стабильным во времени, и даже при больших скоростях вытяжка проходила без обрыва волокна. Таким образом можно было практически безостановочно экструдировать моноволокно из всего раствора.

Поскольку диаметр капилляров в многокапиллярной фильере вдвое меньше, чем у игольчатого капилляра, на следующем этапе проводили эксперименты по формованию волокна на штатной многокапиллярной фильере, имеющей калиброванные отверстия диаметром 0,25 мм. С целью наблюдения деталей процесса на одном капилляре прокладкой перекрыли подачу раствора во все капилляры фильеры кроме одного. Формование показало, что и в этом случае отмечено увеличение стабильности процесса без обрыва волокна за все время экструзии.

Стабильность процесса формования при работе с одним капилляром по сравнению с формованием через многокапиллярную фильеру можно объяснить следующими факторами. Вероятной причиной проблем с многокапиллярной фильерой является частичное засорение какого-либо капилляра. Уменьшение или прекращение потока раствора через один из 100 капилляров фильеры приводит к увеличению общего гидравлического сопротивления фильеры протеканию формовочного раствора не более чем на 1/100 величины. Из-за частичного уменьшения потока раствора через этот капилляр происходит пропорциональное практически незаметное увеличение потока на 1% через другие капилляры. За счет уменьшения потока через капилляр раствор не подается в необходимом количестве. При вытягивании волокна с той же скоростью из засоренного капилляра степень растяжения волокна возрастает и, как следствие, происходит разрыв волокна. При формовании же через одиночный капилляр полной закупорки капилляра не наблюдается, а частичное уменьшение сечения капилляра, возможно, компенсируется увеличением скорости прохождения раствора через капилляр, так как внешнее давление, приходящееся только на него, поддерживается регулятором постоянным.

Исходя из предположения, что обрыв волокна обусловлен уменьшением проходного сечения капилляра, необходимо оценить воздействие на процесс истечения раствора следующих факторов. Во-первых, закрепление воздушных пузырьков, находящихся в растворе, на внутренних стенках канала капилляра; во-вторых, засорение капилляра какими-либо включениями, и еще одной причиной может быть локальная неоднородность вязкости самого полимерного раствора.

Воздушные пузырьки могут оказывать тормозящее влияние на процесс истечения раствора, но на практике при формовании часто наблюдали, как воздушные пузырьки, проходя через одиночный капилляр, дробились и проходили через него в виде череды очень мелких пузырьков газа, которые вытягивались внутри волокна, но при этом не было отмечено случаев обрывов. Кроме того, следует отметить, что воздушные пузырьки достаточно полно удаляются перед процессом формования после нескольких часов отстаивания раствора.

Для того чтобы выяснить насколько формовочный раствор однороден и чист с точки зрения прохождения его через капилляры, проведены исследования растворов на оптическом микроскопе. Просмотр образцов растворов показал, что в них кроме случайных частиц можно видеть включения двух типов – в виде газовых пузырьков и в виде второй жидкой фазы (рис. 2).

На рис. 2, *а* видны воздушные пузырьки. Они могут появиться в растворе в процессе упаривания в результате захватывания воздуха при переливании раствора в формовочный сосуд. Другой тип наблюдаемых включений (рис. 2, *б*) – это малоконтрастные сферические включения, которые являются второй жидкой фазой.



Рис. 2. Включения в формовочном растворе:
а – газовые пузырьки; *б* – включения второй жидкой фазы

Исследование растворов после различных условий их подготовки к формированию показали, что вторая фаза наблюдается только в растворах, упаренных до высоковязкого состояния. По-видимому, эта фаза конденсируется в основном растворе при повышении концентрации компонентов. Сравнение под микроскопом формовочных растворов одного состава (85% Al–15% Si) показало, что растворы низкой вязкости (<10 Па·с) совершенно не содержат включений второй фазы в отличие от высоковязких растворов, подготовленных для получения непрерывных волокон.

Включения второй фазы при вытягивании волокна из одиночного капилляра без микроскопа не обнаруживаются, однако можно визуально наблюдать периодические неоднородности волокна по форме и по показателю преломления света.

Исследования высоковязких растворов, приготовленных для получения непрерывных волокон, показали, что количество включений второй фазы и их размер могут значительно отличаться при переходе от одного раствора к другому (рис. 3). Измерения показали, что размер крупных включений может быть соизмерим с размером капилляров. Таким образом, наличие в растворе второй фазы может явиться причиной обрывов волокна.

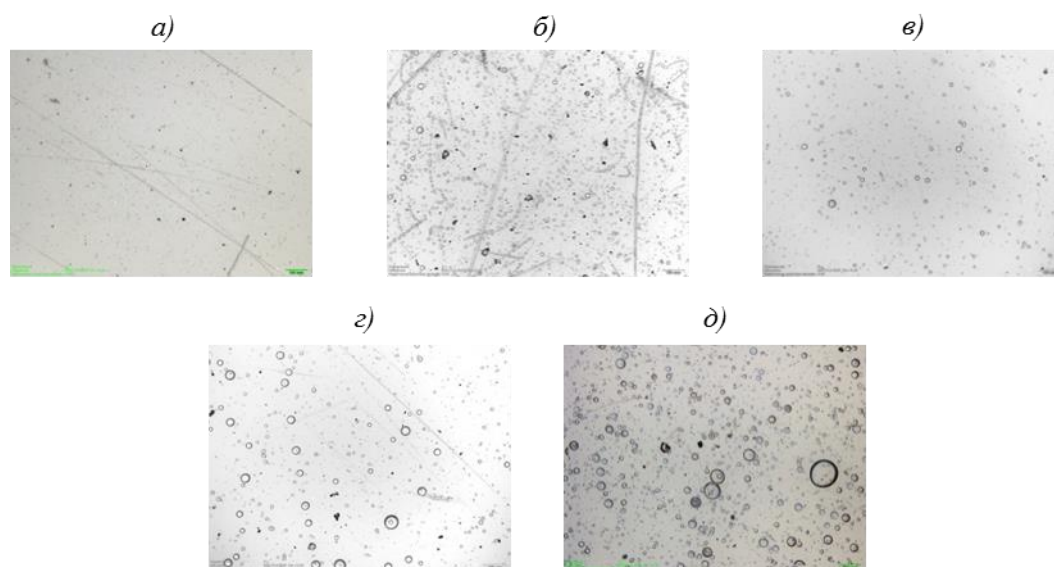


Рис. 3. Структура некоторых формовочных растворов

В табл. 1 приведены данные по оценке стабильности формирования и наличию включений в растворах.

Таблица 1

Влияние второй фазы в растворе на процесс формирования волокон

| Наблюдаемая частота обрыва волокон | Размер частиц, мкм | Типичная структура – см. рис. 3 |
|------------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Без обрыва | 1–10 | <i>a, в</i> |
| Редкие обрывы | 8–18 | <i>г</i> |
| Частые обрывы | 1–40 | <i>б, д</i> |

Сопоставляя данные оптического исследования структуры раствора с результатами формирования (рис. 4), видно, что лучшие результаты по стабильности наблюдаются на растворах более чистых по включениям второй фазы. Выявляется качественная корреляция стабильности процесса формирования непрерывных волокон от присутствия в

растворе крупных частиц (размером >20 мкм) и большого количества мелких частиц второй фазы. Применение фильтрования растворов от второй фазы перед формованием не дает результата, поскольку жидкие фазы фильтрованием не разделяются.

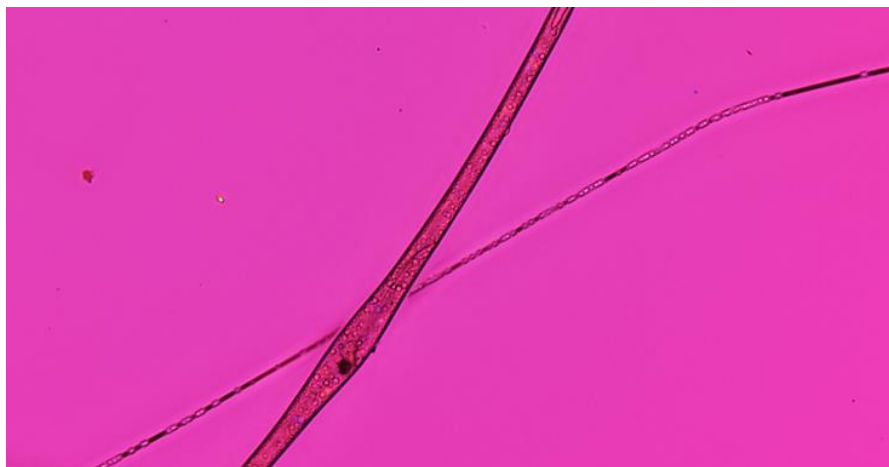


Рис. 4. Структура волокна после формования

Что касается проведения исследований однородности плотности раствора и его реологических свойств в локальном масштабе (соизмеримом с размерами капилляра), то эти работы не проводили из-за отсутствия количественной методики оценки свойств на жидких прозрачных материалах. При визуальных же наблюдениях истечения растворов иногда можно наблюдать периодическое появление утолщений волокон, выходящих из капилляра (рис. 4). Эти наблюдения свидетельствуют о локальной неомогенности раствора, которая может быть одной из основных причин затруднения прохождения формовочного раствора через капилляр. Появление неоднородности, вероятно, вызвано образованием сложных пространственных конгломератов из длиномерных молекул полимера. На рис. 4 видно, что волокна после формования содержат пузырьки газа. Кроме того, волокно содержит утолщение, вызванное, вероятно, наличием второй жидкой фазы.

Для некоторых областей применения непрерывных оксидных волокон возникают требования не только по термостойкости при высоких температурах, но и по нормированию механических свойств. Например, перспективное использование нитей из оксидных волокон в качестве армирующего компонента в составе силовых электротехнических кабелей предполагает изготовление волокон с определенными прочностными свойствами [7–11]. В связи с наблюдаемой зависимостью процесса получения волокон от свойств формовочных растворов, целесообразно оценить прочность нитей из оксидных волокон, полученных из растворов с различной структурой (рис. 5).

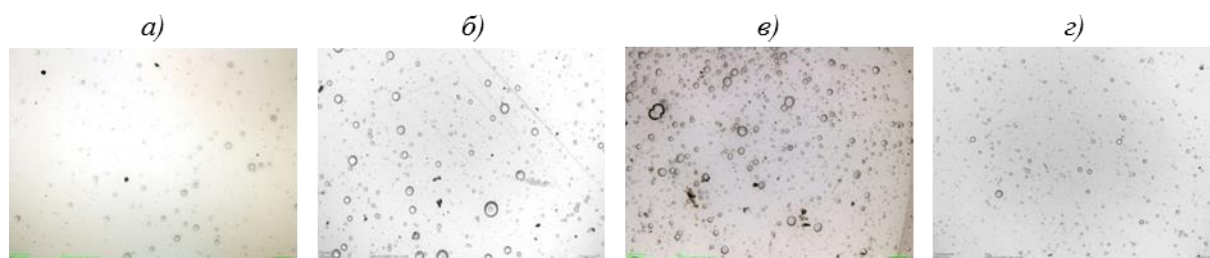


Рис. 5. Типичная структура раствора

Исследования проводили на волокнах, полученных с помощью многокапиллярной фильеры из растворов с различной прядомостью, оцененной по стабильности процесса. Для исследования от первичных многофиламентных нитей отбирали образцы приблизительно одной линейной плотности. Образцы одновременно обжигали в открытой нагревательной камерной печи. Режим низкотемпературного обжига с медленным нагревом обеспечивал удаление летучих составляющих и перевод состава в оксидную форму. Затем температуру нагрева увеличивали и проводили процесс спекания. Результаты измерения значений разрывной нагрузки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость разрывной нагрузки от структуры формовочного раствора

| Условный номер раствора | Оценка стабильности процесса формования | Максимальная разрывная нагрузка, г | Удельная нагрузка, г/текс |
|-------------------------|---|------------------------------------|---------------------------|
| 1 | Отличное | 330 | 19,7 |
| 2 | Частые обрывы | 184 | 14,7 |
| 3 | То же | 43 | 3,1 |
| 4 | Отличное | 282 | 21,3 |
| 5 | Постоянные обрывы и капли | Волокна не были отформованы | |

Сопоставление данных по разрывной нагрузке не позволяет установить прямой связи со структурой растворов. Вероятно, при обжиге волокон удаление волокнообразующего поливинилового спирта, предположительно выделяющегося в виде второй фазы, оказывает незначительное влияние на разрывную прочность. Для уточнения причины разброса механических свойств от партии к партии в дальнейшем целесообразно проводить исследования в направлении изучения процессов кристаллизации и спекания оксидов.

Заключения

В результате проведенного исследования влияния состояния исходного волокнообразующего раствора на процесс формования непрерывного волокна по золь-гель методу установлено, что при приготовлении прядомого формовочного раствора в процессе его упаривания и доведения до концентрации, необходимой для обеспечения устойчивого процесса прядения раствора через многокапиллярную фильеру, в растворе появляются два вида включений – газовые пузырьки и вторая жидкая фаза. Наличие газовых пузырьков не оказывает негативного влияния на процесс формования волокна, однако большое их количество, оказавшееся внутри волокна, может снизить его прочность из-за того, что при последующей термообработке волокон, сопровождаемой удалением летучих компонентов, большое количество газовых пузырьков, покидающих волокно по мере роста температуры термообработки, нарушает целостность волокна и, как следствие, снижает его механическую прочность.

Наличие второй жидкой фазы в волокнообразующем растворе может быть причиной нарушения стабильного процесса формования из-за увеличения сопротивления протеканию раствора в одном или нескольких капиллярах. Это связано с появлением большого числа крупных включений второй фазы, которые, вероятно, являются более плотными образованиями поливинилового спирта и возникают при получении высокоплотных формовочных растворов.

Изучение условий приготовления формовочных растворов для определения их оптимального состава и концентрации, а также влияния их на свойства получаемого волокна является важной составляющей при разработке технологии стабильного полу-

чения непрерывного волокна на основе оксида алюминия золь-гель методом [12–15]. С целью повышения производительности процесса получения непрерывного волокна целесообразно провести уточнение режима упаривания раствора для уменьшения его неоднородности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
3. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.
4. Тинякова Е.В., Гращенков Д.В. Теплоизоляционный материал на основе муллит-корундовых и кварцевых волокон // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №3. С. 43–46.
5. 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: 16.05.2016).
6. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
7. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В. Волокнистые теплоизоляционные и теплозащитные материалы: свойства, области применения // *Фундаментальные проблемы высокоскоростных течений: сб. тез. докл. Междунар. науч.-технич. конф. Жуковский, 2004*. С. 95–96.
8. Overhead high power transmission cable comprising fiber reinforced aluminum matrix composite wire: pat. 6180232 US; publ. 30.01. 01. 13 p.
9. Ruggles-Wrenn M.B., Szymczak N.R. Effect of Steam Environment on Compressive Creep Behavior of Nextel 720/alumina Ceramic Composite at 1200°C // *Composites: Part A*. 2008. Vol. 39. P. 1829–1837.
10. Methods of producing a ceramic matrix composite: pat. 7153379 US; publ. 26.12.06. 7 p.
11. Варрик Н.М., Ивахненко Ю.А., Максимов В.Г. Оксид-оксидные композиционные материалы для газотурбинных двигателей (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №8. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.10.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-3-3.
12. Балинова Ю.А., Кириенко Т.А., Зимичев А.М. Реология водных растворов системы «оксихлорид алюминия–поливиниловый спирт», модифицированных борной кислотой и ее солями для керамических волокнистых материалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2012. №11–12. С. 24–26.
13. Кириенко Т.А., Балинова Ю.А. Физико-химические свойства многокомпонентных растворов для керамических материалов, содержащих поливиниловый спирт // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 34–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-34-38.
14. Кириенко Т.А., Балинова Ю.А. Влияние атмосферной влажности на реологию тонких слоев концентрированных водных растворов системы «неорганические соли–органический полимер» // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №2. С. 56–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-56-58.
15. Зимичев А.М., Варрик Н.М., Сумин А.В. Нити из тугоплавких оксидов для уплотнительной теплоизоляции // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №6. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.10.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-5-5.